

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA
POST-GRADO EN GEOQUÍMICA**



***ESTUDIO ISOTÓPICO DE MATERIALES GRAFITOSOS, EN ROCAS
SILICATADAS ASOCIADAS A ZONAS DE METAMORFISMO DE CONTACTO***

**Trabajo de Grado de
Maestría presentado ante la
Ilustre Universidad Central
de Venezuela por La
Licenciada Katya Cecilia
Reategui Palomino para
optar al título de Magíster en
Ciencias, Mención
Geoquímica**

Caracas, 2003

AGRADECIMIENTOS

A continuación deseo expresar mi más sincero agradecimiento a las personas e instituciones que hicieron posible la realización de este trabajo:

Al Dr. Manuel Martínez, por su constante y efectiva tutela; con su infinita paciencia me enseña algo nuevo cada día, aunque yo sea “Tauro”.

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la UCV y al FONACIT, por financiar este trabajo.

Al profesor Santiago Marrero, por su ayuda constante sobre todo para lograr llevar a término los análisis por DRx y por su gran esfuerzo al recolectar las muestras, sobreponiéndose a su intolerancia al frío.

A los profesores José Vicente Gutiérrez y Williams Melendez, por contribuir extensamente con este trabajo desde sus inicios, aportando opiniones valiosas y apoyo constante.

Al profesor Jesús González y todo el personal docente perteneciente al centro de semiconductores en la Escuela de Física de la ULA, por ser punto clave en la realización de los análisis por Raman.

Al profesor Ramón Redondo del laboratorio de isótopos estables en la Universidad Autónoma de Madrid, por hacer un gran esfuerzo en que los análisis isotópicos estuvieran a tiempo.

Al profesor Ramón Sifontes, por aportar datos determinantes en la discusión de los resultados obtenidos en este trabajo.

A los profesores Grony Garban y José Méndez, por su colaboración en los análisis petrográficos

A la profesora Liliana López, con su continua presencia, firmeza y solidaridad ha colaborado no sólo con este Trabajo de Grado sino también con el desempeño de sus estudiantes en las materias de post-grado.

A los profesores Franco Urbani y Carlos López, por aceptar ser jurados de este trabajo y contribuir con la planificación de los objetivos planteados.

Un agradecimiento muy especial a todos los profesores, compañeros de clases, y amigos quienes estuvieron siempre al pendiente contribuyendo conmigo ampliamente en muchas formas: Rommel Wilchy, Alejandro Pérez, Rosana Gonzáles, Alejandro Martínez, Luis Feo, Ramón Montero, Vanesa Bastos, José Centeno, José Noya, Cesar González Nohenkis Peña; quien a parte de dar siempre buenas ideas y consejos ha sido parte de muchos episodios gratos en esta etapa de cuarto nivel. especialmente quisiera agradecer a la Sra. Morela Guerra, quien es de una ayuda invaluable para todos los estudiantes del post-grado. A mi familia por su apoyo y tolerancia.

Este trabajo fue financiado por CONICIT (actual FONACIT) a través del proyecto S1-98003208

Gracias.

RESUMEN

La finalidad de este estudio fue llevar a cabo la caracterización isotópica de materiales grafitosos en dos zonas de metamorfismo de contacto, representadas por el contacto del granito La Soledad – Formación Cerro Azul, en el Estado Barinas, y el contacto de la granodiorita de El Carmen – Formación El Águila, en el estado Mérida; el propósito de esta caracterización radica en correlacionar la variación en $\delta^{13}\text{C}$ con el avance del proceso metamórfico, evaluado por técnicas cristalográficas y espectroscópicas, y evaluar la aplicabilidad del grafito como geotermómetro. Para ello se recolectó, un total de 13 muestras de roca, que fueron pulverizadas y enriquecidas en grafito por técnicas físicas y químicas. En el grafito resultante se analizó el valor de $\delta^{13}\text{C}$ y se determinó su cristalinidad por difracción de rayos – X y espectroscopía Raman; además, se determinó el %grafito en roca total y se llevo a cabo el estudio petrográfico sobre secciones finas.

Los resultados obtenidos indican que la variación isotópica en las zonas de estudio, está siendo afectada por la presencia de fluidos hidrotermales provenientes de la intrusión, por el tipo de litología presente en cada zona y por el gradiente de temperatura metamórfica. Debido a esto no hay correlación directa de esta variable con la variación de los parámetros cristalográficos del material grafitoso, asociado a rocas silicatadas en metamorfismo de contacto. Sin embargo, a partir de los resultados isotópicos se pudo determinar diferencias en la composición del material carbonáceo que dió origen al grafito en ambas zonas.

Los resultados cristalográficos y espectroscópicos permitieron determinar que la temperatura máxima alcanzada por la Formación Cerro Azul en las inmediaciones del contacto con la monzonita de La Soledad, en la zona estudiada, fué de $528 \pm 16^\circ\text{C}$, con un gradiente de enfriamiento de $-2,6^\circ\text{C/m}$ en los primeros 7 m del contacto; por otra parte el Miembro El Balcón de la Formación El Águila en el contacto con la granodiorita de El Carmen, alcanzó $505 \pm 16^\circ\text{C}$, con un gradiente de enfriamiento de aproximadamente $-0,2^\circ\text{C/m}$, en los primeros 10 m del contacto.

CONTENIDOPágina

INTRODUCCIÓN.....	1
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	5
- Fundamentos teóricos del proceso de grafitización.....	5
- Geoquímica isotópica sobre material carbonáceo.....	11
- Técnicas cristalográficas y espectroscópicas de caracterización de grafito.....	15
<i>Difracción de rayos – X</i>	15
<i>Espectroscopía Raman</i>	19
- Metamorfismo de contacto, asociaciones minerales y facies metamórficas....	25
<i>Metamorfismo de contacto</i>	25
<i>Asociaciones minerales y facies minerales</i>	28
- Trabajos previos.....	31
- Zona de estudio.....	38
<i>Marco geológico regional</i>	38
Paleozoico en Venezuela.....	38
Paleozoico en el Occidente de Venezuela.....	40
<i>Marco geológico local</i>	42
Formación Cerro Azul.....	42
Granito de La Soledad.....	43
Miembro El Balcón.....	43
Granodiorita de El Carmen.....	43
PARTE EXPERIMENTAL.....	45
- Etapa de campo.....	45
- Etapa de laboratorio.....	47
<i>Lavado de las muestras</i>	47
<i>Descripción de muestras de mano y petrografía</i>	47
<i>Pulverización y homogeneización de las muestras</i>	48
<i>Análisis de carbono total y carbono inorgánico</i>	48

	<u>Página</u>
<i>Enriquecimiento en grafito</i>	49
<i>Análisis de difracción de rayos – X</i>	49
<i>Análisis de espectroscopía Raman</i>	50
<i>Análisis isotópicos</i>	51
RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES	52
- Contacto granito de La Soledad – Formación Cerro Azul.....	52
<i>Descripción del afloramiento</i>	52
<i>Descripción petrográfica</i>	53
<i>Determinación de carbono total y carbono grafitico</i>	57
<i>Difracción de rayos – X</i>	59
<i>Espectroscopía Raman</i>	64
<i>Isótopos estables de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$</i>	68
- Contacto granodiorita de El Carmen – Miembro El Balcón.....	72
<i>Descripción del afloramiento</i>	72
<i>Descripción petrográfica</i>	73
<i>Determinación de carbono total y carbono grafitico</i>	76
<i>Difracción de rayos – X</i>	77
<i>Espectroscopía Raman</i>	81
<i>Isótopos estables de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$</i>	83
- Integración de los resultados obtenidos en este estudio.....	88
CONCLUSIONES	94
RECOMENDACIONES	97
BIBLIOGRAFÍA	98
APÉNDICES	104
N° 1: Errores en %C y DRX.....	104
N° 2: Gráficas de DRX.....	104
N° 3: Parámetros cristalográficos extraídos de DRX.....	108

Página:

N° 4: Espectros obtenidos por Raman.....	109
N° 5: Valores obtenidos de los espectros Raman.....	115
N° 6: Valores promedios de los parámetros calculados de Raman.....	116

LISTA DE FIGURAS

Fig N°Página:

1. Estructuras modelo, representativas de los hidrocarburos precursores del grafito.	7
2. Representación esquemática de la estructura del cristal de grafito y sus dimensiones cristalográficas.....	8
3. Valores de $\delta^{13}\text{C}$ de las diferentes fuentes de carbono y de algunas formas de grafito.....	11
4. Parámetros cristalográficos extraídos de DRX, y picos característicos del grafito	17
5. Posibles planos de difracción en el grafito.....	17
6. Zonas de metamorfismo y su relación con d(002) y Lc.....	19
7. Diagrama de niveles de energía para las posibles dispersiones de los fotones al incidir en una molécula.....	20
8. Bandas Raman características para el grafito.....	22
9. Relación R2 vs. temperatura máxima de metamorfismo.....	24
10. Facies metamórficas, representadas en el campo P-T.....	29
11. Ubicación de las zonas de estudio.....	39
12. Secuencia estratigráfica de unidades paleozoicas en el Occidente de Venezuela.....	40
13. Esquema simplificado del diseño experimental empleado.....	46
14. Contacto metamórfico granito La Soledad – Formación Cerro Azul.....	53
15. Micrografías de las muestras Baro 1a, Baro 1b, Baro 1c.....	54
16. Micrografías de las muestras Baro 1d, Baro 1e, Baro 1f.....	55
17. Micrografía de la muestra Baro 1g.....	57
18. % grafito vs. distancia al contacto La Soledad-Cerro Azul.....	58

19. Espectros de DRX en Barinas.....	60
20. Variación de los parámetros cristalográficos de DRX para la zona de Barinas....	61
21. Relación entre d(002) y Lc para las muestras de Barinas.....	62
22. Distribución de temperaturas calculadas por DRX en Barinas.....	64
23. Espectros Raman y relación R2 para la zona de Barinas.....	65
24. Distribución de temperaturas determinadas por Raman para Barinas.....	67
25. Gráfica La vs. I_{D1}/I_G	67
26. Distribución de $\delta^{13}C$ en las zonas de estudio.....	69
27. Relación de %grafito vs. $\delta^{13}C$, en las dos zonas de estudio.....	70
28. Relación de temperaturas determinadas por Raman y DRX con $\delta^{13}C$	71
29. Contacto granodiorita de El Carmen – Miembro El Balcón.....	73
30. Micrografías de las Mero 1a, Mero 1b.....	74
31. Micrografías de las muestras Mero 1c, Mero 1d, Mero 1e, Mero 1f.....	75
32. %grafito vs. distancia al contacto El Carmen-Miembro El Balcón.....	77
33. Espectros de difracción en las muestras de la zona de Mérida.....	78
34. Variación de los parámetros cristalográficos de DRX para la zona de Mérida.....	80
35. Temperaturas de DRX en el contacto El Carmen-Miembro El Balcón.....	81
36. Espectros Raman para la zona de Mérida.....	83
37. Relación R2 con la distancia, en la aureola presente en la zona de Mérida.....	84
38. Distribución de temperaturas calculadas por Raman, para la zona de Mérida.....	84
39. Distribución de $\delta^{13}C$ en el contacto El Carmen-Miembro El Balcón.....	86
40. Relación de %grafito vs. $\delta^{13}C$, en la zona de Mérida.....	86
41. Temperaturas determinadas por Raman y DRX vs. $\delta^{13}C$ para el contacto El Carmen-Miembro El Balcón.....	87

LISTA DE TABLAS:TablaNºPágina:

1. Valores de los parámetros d y Lc, en diferentes materiales.....	9
2. Minerales característicos de las diferentes facies metamórficas.....	30
3. % grafito en el contacto La Soledad-Cerro Azul.....	58
4. Parámetro L_a calculado a partir de I_{D1}/I_G en la zona de Mérida.....	68
5. $\delta^{13}C$ vs. distancia para la zona de Barinas.....	68
6. %grafito en el contacto El Carmen-Miembro El Balcón.....	76
7. Relación de intensidades (D1/G) y L_a	85
8. $\delta^{13}C$ vs. distancia para la zona de Mérida.....	85
9. %grafito después del proceso de enriquecimiento.....	93

INTRODUCCIÓN

El carbono elemental se encuentra ampliamente distribuido en rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas. Su origen es diverso pero una de las fuentes más probables son los restos orgánicos, especialmente en rocas sedimentarias y metamórficas. En éstas, al incrementarse las condiciones de diagénesis o metamorfismo, tiene lugar un conjunto de modificaciones tanto físicas, texturales, morfológicas y químicas sobre el material carbonáceo, siendo el grafito el producto final de este proceso.

Durante la transformación de material carbonáceo a grafito, se produce la pérdida de hidrógeno, oxígeno y nitrógeno a medida que procede una serie de secuencias de polimerización para formar unidades más complejas ricas en carbono. Este proceso involucra reacciones de carácter químico, sobre todo en la etapa inicial, entre las cuales destacan: descarboxilación, desvolatilización, isomerizaciones, craqueo térmico y aromatización, entre otras. Una vez eliminados los heteroátomos y demás grupos funcionales, el progreso de las reacciones de aromatización va acompañado de modificaciones estructurales y espaciales del arreglo macromolecular carbonoso, hasta convertirlo finalmente en grafito. Este proceso, que se inicia por encima de los 200°C y culmina aproximadamente a los 700°C, se denomina **grafitización**.

A fin de comparar la extensión de la grafitización en diferentes regiones metamórficas, es importante evaluar diferentes parámetros que sean influenciados sistemáticamente con el aumento gradual de la temperatura del metamorfismo. En los últimos años este proceso se ha descrito en términos mineralógicos, físicos, químicos e isotópicos en diferentes litologías. Se han realizado varios estudios isotópicos en zonas de metamorfismo de contacto y metamorfismo regional en litologías calcáreas, lográndose establecer la utilidad del fraccionamiento isotópico de carbono entre grafito y calcita, como geotermómetro (Wada y Suzuki, 1983; Hoefs,

1987; Baumgartner y Valley, 2001); sin embargo, en secuencias silicatadas no se conoce bien el comportamiento isotópico a lo largo de la aureola de contacto y su relación con la temperatura de metamorfismo.

El propósito de este Trabajo Especial de Grado de Maestría se relaciona con el estudio isotópico en aureolas de metamorfismo de contacto de rocas silicatadas, y se fundamenta en el hecho de que durante el proceso de grafitización el fraccionamiento isotópico, por ser dependiente de la temperatura, debe acompañar los cambios químicos del material carbonáceo, y debería existir una correlación entre el incremento del $\delta^{13}\text{C}$ y el incremento en el grado metamórfico (Hoefs y Frey, 1976; Wada UUet al., 1994). Sin embargo, varias investigaciones presentan hallazgos controversiales, que indican que la composición isotópica se correlaciona más bien con el contenido de grafito o carbono en la roca que con el grado metamórfico (Andreae, 1974 citado por Hoefs y Frey, 1976; Morikiyo, 1986; Nabelek et. al., 2002). Estos resultados despiertan gran interés ya que un estudio mas detallado permitiría esclarecer en cierta medida los cambios químicos ocurridos durante el proceso de grafitización y las condiciones o variables que podrían afectar el fraccionamiento isotópico en rocas no-carbonáticas, así mismo permitiría inferir acerca de la continuidad o no del proceso de grafitización (Wopenka y Pasteris, 1993).

Además, el proceso de grafitización es irreversible (Tagiri et al., 2000), por lo que el grado de cristalinidad del grafito se puede emplear como un indicador del máximo grado metamórfico alcanzado por la roca. Estudios de material carbonáceo en rocas sometidas tanto a metamorfismo regional y de contacto (Itaya, 1981), sugieren que el proceso de grafitización es extremadamente lento, en comparación con el equilibrio de silicatos y óxidos minerales, por lo tanto, su estudio puede revelar no solo las diferencias en el grado metamórfico entre terrenos metamórficos individuales, sino también las diferencias en la duración del metamorfismo.

Venezuela dispone de un conjunto significativo de terrenos metamórficos, de diferentes edades y litologías (Cordillera de la Costa, provincias o complejos ígneo-metamórficos de los Andes y Perijá, sistemas del Arco de El Baúl y las rocas precámbricas del Escudo Guayanés). En cada uno de estos sistemas, exceptuando tal vez el Escudo, el material carbonáceo está siempre presente, aunque en pequeñas concentraciones. Por consiguiente, una mejor comprensión del fenómeno de grafitización del material carbonáceo y su sistemática de variación isotópica podría ser de aplicabilidad en la estimación de la temperatura máxima alcanzada por el proceso metamórfico. Con esta finalidad, a continuación se plantean los siguientes objetivos:

Objetivo general:

- Estudiar la variabilidad de la composición isotópica en materiales grafitosos, asociados a rocas no carbonáticas, presentes en dos zonas de metamorfismo de contacto ubicadas en los Estados Barinas y Mérida, en Venezuela, y su correlación con el grado metamórfico alcanzado por la roca.

Objetivos específicos:

- Explorar la capacidad de las técnicas cristalográficas y espectroscópicas para estudiar el gradiente de temperaturas a lo largo de la zona de estudio, a partir de la evaluación del grado de grafitización de la roca.
- Evaluar la utilidad de la distribución isotópica de ^{13}C en el seguimiento del proceso de grafitización, en aureolas de contacto.

Para llevar a término los objetivos propuestos, en el presente trabajo se presenta la revisión bibliográfica correspondiente, posteriormente se reseña la metodología empleada, los resultados obtenidos y la discusión de los mismos. Por último se presentan las conclusiones más resaltantes derivadas del estudio.

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

El presente capítulo tiene como finalidad resaltar los aspectos teóricos más importantes acerca del proceso de grafitización, así como los estudios isotópicos, cristalográficos y petrográficos relacionados con los material grafitosos; por último se hace mención de la geología regional y local de la zona de estudio.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS DEL PROCESO DE GRAFITIZACIÓN

El grafito cristaliza en el sistema mineral hexagonal y pertenece a la clase cristalina 6/m2/m2m. Su clivaje es perfecto paralelo al plano {001}. Es carbono puro pero puede contener impurezas como óxido de hierro, arcillas u otros minerales; dependiendo de su pureza, la gravedad específica es 2,2 - 2,3. Su color es gris a negro plomo, opaco y de brillo terroso a metálico. Es flexible pero no elástico. Es un mineral blando con dureza en la escala de Mohs de 1-2. Tiene raya gris a negra y es altamente conductivo, refractario y químicamente inerte. Su punto de fusión es de 3650°C y tiene un bajo coeficiente de fricción (Dana, 1991).

Entre sus propiedades ópticas se destaca su fuerte birreflectancia y pleocroísmo, la cual es café si la sección es paralela al eje longitudinal, y casi negra si es perpendicular. Presenta una fuerte anisotropía con colores que varían entre amarillo oscuro, café oscuro y gris violáceo; las secciones basales pueden parecer isotrópicas. Se presenta en láminas, hojas o listones de agregados como manojos, y masas granulares; no se observan maclas ni zonaciones (Dana, 1991).

Químicamente, el grafito es formado por átomos de carbono los cuales se ordenan en anillos aromáticos polinucleares. Su definición se podría resumir como un

arreglo tridimensional de capas de grafeno. El ordenamiento en dos dimensiones de hojas de anillos aromáticos se conoce como capa de grafeno. Una capa individual de grafeno puede visualizarse como un arreglo, *cuasi* infinito de anillos de benceno unidos, paralelos al eje cristalográfico *a*. Cada átomo de carbono, en cada benceno, está unido a otros tres átomos de carbono a través de un enlace covalente simple, excepto los átomos que se encuentran en los extremos de la capa de grafeno (IUPAC, 1995). Las capas de grafeno individuales se ordenan paralelas al eje cristalográfico *c*, y están unidas por fuerzas de Van Der Waals, resultantes de la superposición de las nubes de electrones formadas por los enlaces *pi*, en cada capa de grafeno.

La presencia de enlaces covalentes simples y dobles, actuando en diferentes direcciones cristalográficas en la estructura del grafito, da como resultado un alto grado de anisotropía. Esta anisotropía se refleja en la habilidad del grafito para actuar como una película sólida lubricante; las capas de grafeno se encuentran alineadas una sobre otra, pero debido a lo débil de su enlace, se requiere de una mínima energía para que ocurra un ligero deslizamiento en el eje cristalográfico *c*. Así mismo, las propiedades de conductividad eléctrica y termal, del grafito, son altamente anisotrópicas. En la dirección paralela al eje *a*, el grafito es tan conductivo como algunos metales; sin embargo, en la dirección paralela con el eje *c*, es aislante (Asbury Carbons, 2003).

El grafito se encuentra en la naturaleza en varias formas (Rakovan y Jaszczak, 2002):

- a) como masas grafitizadas, formadas a través de transformaciones de sedimentos carbonáceos que son usualmente ricos en materia orgánica, por ejemplo mantos de carbón
- b) grafito como masas cristalinas formadas de fundidos ígneos
- c) en meteoritos en los cuales se presenta como nódulos, esferas y una variedad policristalina conocida como cliftonita

d) en depósitos de vena producidos por precipitación epigenética de fluidos de composición dominada por el sistema C-O-H.

El grafito formado a partir de la transformación de sedimentos carbonáceos se origina por el proceso de grafitización, el cual se inicia a aproximadamente 200°C, tan pronto como los procesos diagenéticos cesan y se han perdido los heteroátomos presentes en la materia orgánica, como nitrógeno, oxígeno e hidrogeno; las reacciones de aromatización gobiernan el proceso. Los hidrocarburos precursores influyen fuertemente el carácter estructural de las especies de carbono finales y por tanto del grafito. Los compuestos de carbono se pueden distinguir entre grafitizables y no-grafitizables, y esta distinción depende de la estructura y composición de sus precursores (fig.1).

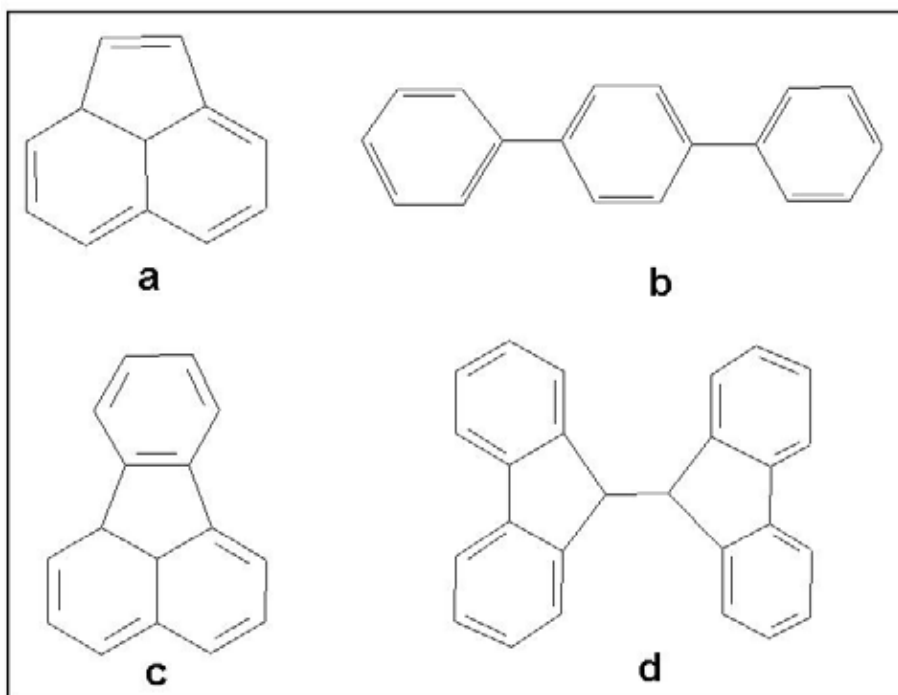


Figura 1: Estructuras modelo, representativas de los hidrocarburos precursores del grafito: a) acenafthaleno, b) trifenilo, c) fluoranteno, y d) bifuoreno(modificado de Buseck P. Y Bo-Jun H. (1985)

Si los precursores son alifáticos, ellos deben primero ser aromatizados y polimerizados a moléculas más semejantes al grafito. En cambio si los precursores son aromáticos se facilita en alto grado la grafitización. Aunque la temperatura y el

tiempo de calentamiento son las variables de mayor importancia, la presión total, así mismo como el esfuerzo de cizalla, pueden ser significativos en el proceso de grafitización. Por ejemplo, los carbones que son normalmente no-grafitizables pueden serlo a elevadas presiones. A altas presiones las moléculas no planares son aparentemente forzadas a un paralelismo, facilitando por lo tanto la formación de moléculas planares precursoras del grafito (Buseck y Bo-Jun, 1985). El desarrollo de grafito o estados pre-grafíticos, es influenciado por una gran variedad de parámetros, algunos de los cuales han sido cuantificados.

En el proceso de grafitización, la reorganización estructural procede dentro de planos aromáticos hexagonales, y planos perpendiculares a éstos, y se incrementa con el aumento de la temperatura. El aspecto físico del proceso está caracterizado por el incremento de las dimensiones del plano interno (001), del diámetro (L_a) de los anillos, del espesor del empaquetamiento (cantidad de láminas o capas de grafeno) (L_c) y por la reducción de la distancia interplanar (d) de los cristales de grafito (fig.2).

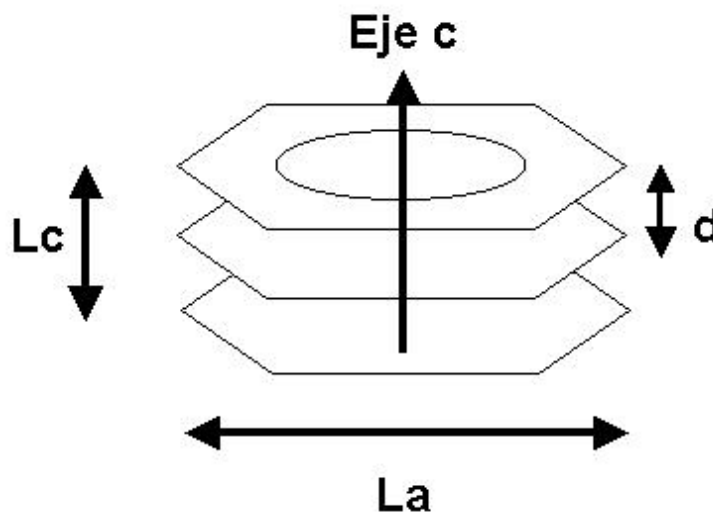


Figura 2: Representación esquemática de la estructura del cristal de grafito, y sus dimensiones cristalográficas; d : distancia interplanar, L_c : ancho del empaquetamiento, L_a : diámetro medio basal. (modificado de Cesare y Maineri, 1999)

Los valores de estos parámetros definen el grado de cristalinidad del material carbonáceo, reflejando básicamente el ordenamiento de los átomos de carbono en la estructura cristalina y la temperatura máxima alcanzada en el proceso (Tagiri, 1981; Tagiri y Oba, 1986; Wopenka y Pasteris, 1993; Wada *et al.*, 1994). La grafitización incrementa el grado de cristalinidad del material carbonáceo, de manera que puede ser monitoreado por técnicas cristalográficas, tales como difracción de rayos X, espectroscopía Raman y microscopía electrónica, como consecuencia de que la respuesta obtenida de ellas depende del ordenamiento atómico, la fuerza del enlace y simetría local de los iones, moléculas o cristales. Los parámetros cristalográficos que definen el ordenamiento del grafito han permitido, a diferentes investigadores, otorgarles diversas clasificaciones al mismo; en la tabla 1 se expone el rango de valores esperados para los parámetros d y L_c , con el avance del proceso de grafitización.

Tabla N°1: valores de los parámetros d y L_c en diferentes materiales (modificado de Tagiri, 1981; Wopenka y Pasteris, 1993; Wada *et al.*, 1994).

MATERIAL	$d(002)$ (Å)	L_c (Å)
grafito completamente ordenado	3,35 - 3,36	>500
grafito desordenado	3,35 - 3,43	30 - 500
material carbonáceo	> 3,43	< 30

Se conocen algunas variedades de grafito, dependiendo de su morfología y forma de presentación en la roca. El grafito amorfo, que es el más común en la naturaleza, se presenta en forma nebular, visto en sección fina, a veces con estructura microcristalina (French, 1964); una segunda variedad es el grafito en escamas, resultante de un mayor grado de cristalización. También se reconoce el grafito esferoidal, el cristalino, y el pseudomorfo del diamante; estos últimos son poco comunes. El grafito en escamas procede del metamorfismo de alto grado, bajo condiciones drásticas de presión y temperatura. Por el contrario, el grafito amorfo,

mucho más común, es generado por metamorfismo regional de bajo grado (filitas) y de contacto en mantos de carbones y de lutitas carbonosas.

French (1964) sugirió una de las primeras clasificaciones del material carbonáceo:

- Material carbonáceo amorfo
- Material carbonáceo asfáltico
- Grafito d (“desordenado”)
- Grafito

Esta clasificación fue mejorada por Landis (1971) en términos del grado de desorden:

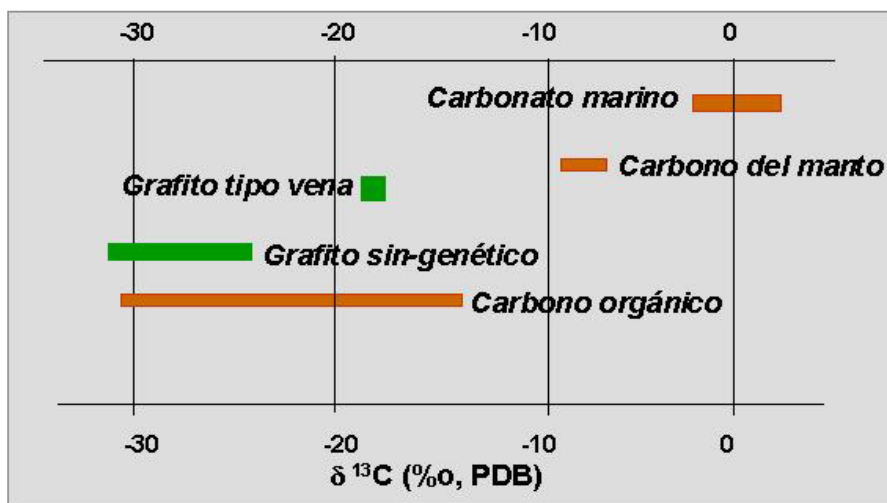
- Grafito totalmente ordenado, con un pico muy intenso 002, a 3,35-3,36 Å, presencia de otras reflexiones.
- Grafito d1, con un pico 002 relativamente intenso a 3,35-3,36 Å, pero que está notablemente ensanchado hacia ángulos mas bajos. Otras reflexiones, diferentes a la 002 están ausentes.
- Grafito d2, donde el pico 002 es ancho y con un espaciamiento mayor (~ 3,5 Å)
- Grafito d3, corresponde a muestras donde el pico 002 presenta una banda muy ancha, con picos de baja intensidad y un espaciamiento medio de 3,50-3,75 Å. Como grafito d3 se consideran, dentro de esta clasificación, los asfaltos y los materiales orgánicos muy poco evolucionados, esencialmente amorfos.

Teniendo una idea general de como el proceso de grafitización afecta la estructura de la materia orgánica, es posible entender el fenómeno de fraccionamiento isotópico en el grafito, el rompimiento de enlaces y formación de nuevos compuestos, y su dependencia con la temperatura. Debido a que el objetivo de este trabajo se relaciona con estudios isotópicos en grafito, a continuación se presenta un capítulo sobre las bases de la geoquímica isotópica en materiales carbonáceos.

GEOQUÍMICA ISOTÓPICA SOBRE MATERIAL CARBONÁCEO

La relación de isótopos de carbono ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) ha sido una útil herramienta geoquímica para interpretar el origen del grafito, debido a que las distintas fuentes de carbono (materia orgánica, carbonatos y carbono ígneo derivado del manto) se caracterizan por tener diferente rango isotópico. Existe una correlación positiva entre el enriquecimiento de ^{13}C y el estado de oxidación o número de enlaces covalentes de carbono. Los minerales carbonáticos, como un grupo, son los mas enriquecidos en ^{13}C , mientras que los hidrocarburos ligeros como CO y CH₄ están más empobrecidos (Baumgartner y Valley, 2001).

El carbono orgánico tiene valores de $\delta^{13}\text{C}$ en un rango de -15‰ a -30‰, mientras que los carbonatos marinos tienen un valor promedio alrededor de 0‰, y el rango de carbono del manto es de -5‰ a -8‰. Así mismo se han estimado valores promedios para distinguir las diferentes formas de grafito sin-genético y el tipo vena, formado por fluidos ricos en C-H-O, (fig.3) (Rodas *et al.*, 2000; Leech y Ernest,



1998).

Figura 3: valores de $\delta^{13}\text{C}$ de las diferentes fuentes de carbono y de algunas formas de grafito (modificado de Rodas *et al.*, 2000)

Los diferentes valores que presenta la relación $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ se deben a procesos cinéticos de fraccionamiento, como los que ocurren en sistemas biológicos. Los organismos autótrofos son los causantes de este fraccionamiento al llevar a cabo sus procesos metabólicos, tales como la fotosíntesis. El fraccionamiento, en el proceso fotosintético, se lleva a cabo en dos etapas: inicialmente los organismos fijan el carbono, de diferentes fuentes tales como CO_2 , HCO_3^- , CH_4 ó CO ; en este paso se discrimina a favor del isótopo más liviano, ya que los enlaces en donde éste está involucrado son más lábiles o más fáciles de romper por los organismos. Teóricamente, en esta etapa se espera un fraccionamiento de $-4,4\text{‰}$ (Hoefs, 1987).

En la segunda etapa, el fraccionamiento dependerá de la enzima involucrada, y de la fuente de carbono. Por ejemplo, si la fuente principal de carbono es CO_2 atmosférico, el fraccionamiento se llevará a cabo por el ciclo de Benson – Calvin con un promedio de -20 a -30‰ ; si en cambio la fuente principal es el ión bicarbonato, el ciclo que se realiza es el de Hatch – Slack con un fraccionamiento promedio de -13‰ . Esta etapa está íntimamente relacionada con la estructura de los organismos involucrados (Hoefs, 1987).

Durante los diferentes estados diagenéticos son muchas las posibilidades de que ocurra fraccionamiento isotópico principalmente debido a efectos cinéticos. La acción bacteriana sobre la materia orgánica produce metano enriquecido en ^{12}C . Por otra parte, la descarboxilación de los compuestos orgánicos causa la disminución de ^{13}C en la materia orgánica. Debido a estas reacciones hay una compensación entre el enriquecimiento de ^{12}C y de ^{13}C en la etapa diagenética (Hoefs y Frey, 1976).

Durante el proceso de grafitización, deberían estar presentes los efectos isotópicos cinéticos, como resultado de las diferencias en las energías de enlace entre las especies isotópicas. El enlace $^{12}\text{C} - ^{12}\text{C}$ es el primero en ser afectado por el esfuerzo termal. Los gases que emergen y contienen carbono, principalmente CH_4 ,

deben ser ricos en el isótopo ligero, esto resulta en un enriquecimiento del isótopo pesado en el residuo (Hoefs y Frey, 1976; Morikiyo, 1986, Wada et al. 1994).

Con el incremento de la temperatura se rompen más enlaces $^{13}\text{C} - ^{12}\text{C}$ y el gas se hace isotópicamente pesado. Bajo condiciones de equilibrio también debería ocurrir el fraccionamiento isotópico. Después que el grafito puro se ha formado, la composición isotópica del grafito puede variar bajo condiciones de equilibrio a través de reacciones de intercambio con compuestos de carbono (principalmente CH_4 y CO_2) en fase fluida. Dado que la relación CH_4/CO_2 depende de la fugacidad de oxígeno en la fase fluida, el valor de $f\text{O}_2$ parece ser el parámetro más importante que afecta la composición isotópica del grafito. Sin embargo, debido a que el factor de fraccionamiento disminuye con el incremento de la temperatura, el cambio en composición isotópica del grafito completamente ordenado, debido a las reacciones de intercambio con cantidades variables de CH_4 y CO_2 , debería ser relativamente pequeño en rocas no-carbonáticas (Hoefs y Frey, 1976).

En rocas pelíticas precámbricas se ha encontrado que el carbono es isotópicamente pesado en las rocas de alto grado metamórfico, y se ha argumentado que durante el metamorfismo fue liberado metano isotópicamente ligero. Los sistemas de fluidos de C-H-O que coexisten con el grafito tienen una mayor proporción de metano que de dióxido de carbono, bajo condiciones de baja fugacidad de oxígeno. La existencia de metano en fluidos metamórficos ha sido confirmada por el análisis de inclusiones fluidas en algunos minerales metamórficos (Hollister y Burruss, 1976 y Kreulen y Schuiling, 1982 citados por Morikiyo, 1986). Sin embargo, otros investigadores no observaron una correlación entre la composición isotópica y el grado metamórfico (Jeffery et al., 1955, Gavelin, 1957 y Andreae 1974, citados por Hoefs y Frey, 1976; Nabelek et al., 2002).

En varios estudios se ha observado un incremento hacia valores más positivos de $\delta^{13}\text{C}$ a medida que aumenta el grado metamórfico en rocas no-carbonáticas, pero

éste no es gradual, ya que parece mas bien mantenerse constante entre algunos intervalos (Hoefs y Frey, 1976; Morikiyo, 1986, Wada et al. 1994). Estos estudios concluyen que las diferencias en los valores isotópicos dependen de la composición química de los fluidos, originados por las reacciones minerales locales, durante el metamorfismo.

Recientemente se ha aplicado el fraccionamiento isotópico entre calcita y grafito en mármoles, como geotermómetro (Wada y Suzuki, 1983; Morikiyo, 1984), calibrando su temperatura contra el geotermómetro de calcita-dolomita. Valores geológicamente significativos se obtienen en el rango de altas temperaturas, mayores a 500°C. A temperaturas inferiores las reacciones cinéticas de intercambio isotópico, pueden ser tan importantes que la aplicación del geotermómetro a bajas temperaturas es azaroso, ya que no se ha alcanzado el equilibrio entre los minerales involucrados; además, está restringido a rocas con bajo contenido de silicatos (Baumgartner y Valley, 2001).

Para poder correlacionar los resultados del análisis isotópico en el grafito con el avance del metamorfismo, se están empleando en la actualidad, las técnicas cristalográficas basadas en el aumento del grado de grafitización con la temperatura. A partir de técnicas como difracción de rayos X y espectroscopía Raman se han generado ecuaciones que permiten estimar la máxima temperatura de metamorfismo. En el siguiente capítulo se hace referencia a las bases teóricas de las técnicas cristalográficas a emplear para alcanzar los objetivos previstos en este estudio.

TÉCNICAS CRISTALOGRÁFICAS Y ESPECTROSCÓPICAS DE CARACTERIZACIÓN DE GRAFITO

Difracción de Rayos X (DRX):

Por ser la longitud de onda de los rayos X comparable al tamaño de los átomos, ellos son empleados para comprobar el ordenamiento estructural de átomos y moléculas en un amplio rango de materiales, debido a que son muy energéticos y pueden penetrar profundamente en éstos. La red de átomos en un cristal funciona como una serie de barreras y aberturas que difractan los rayos X que lo atraviesan. Los rayos X difractados forman un diagrama de interferencia que se puede utilizar para determinar la distancia entre los átomos del cristal. Aunque los rayos X son considerados como difractados por el cristal, los rayos difractados actúan como si ellos fueran reflejados de los planos dentro del cristal. Bragg, utilizando una longitud de onda determinada, λ , mostró que una reflexión toma lugar de una familia de planos paralelos solo bajo ciertas condiciones. Estas condiciones deben satisfacer la ecuación: $n\lambda = 2d \sin \theta$, donde n es un número entero, λ la longitud de onda, d la distancia entre sucesivos planos paralelos, y θ el ángulo de incidencia y reflexión del rayo X de un dado plano atómico (Dana, 1991).

El ángulo 2θ al cual ocurre la difracción puede ser leído directamente de la posición del pico sobre la carta de registro (fig. 4a). La intensidad del pico es directamente proporcional al peso del efecto de difracción, es decir, a la probabilidad de que exista mayor cantidad de planos atómicos con un espaciamiento d determinado. Por ejemplo, para el grafito bien cristalizado se observan 4 picos de intensidad variable (fig. 4b), los cuales se relacionan a los posibles planos de difracción en éste material, al irse incrementando el paralelismo entre las capas de grafeno (fig. 5).

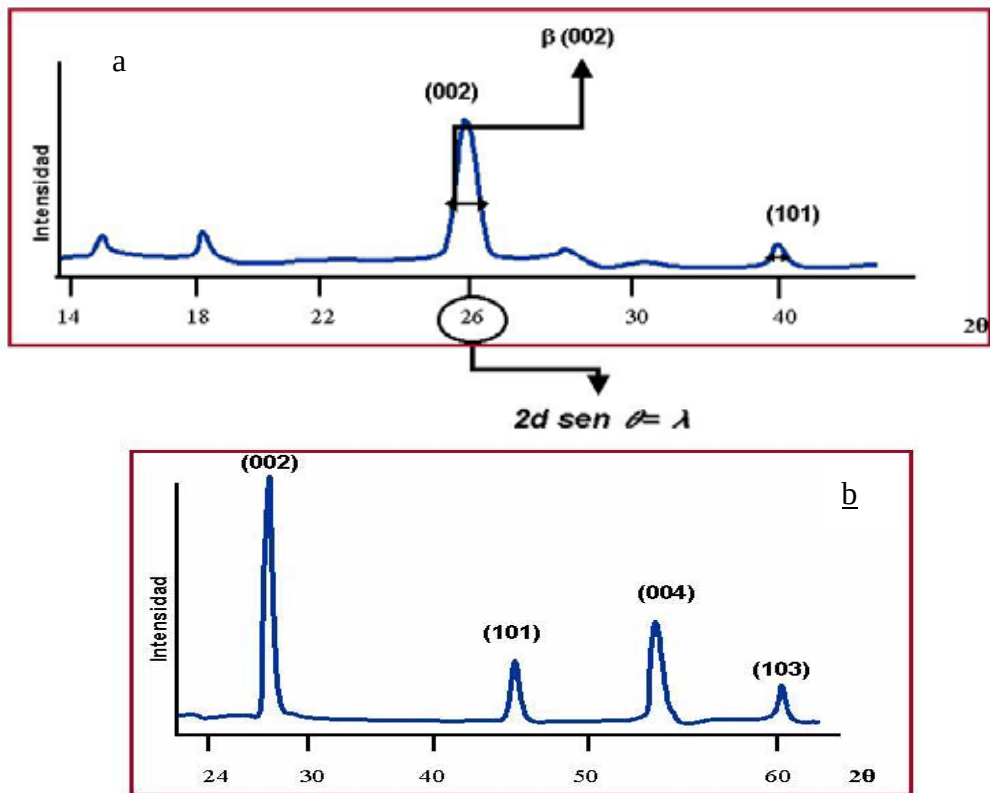


Figura 4: a) parámetros cristalográficos extraídos del patrón de difracción en el grafito; b) picos observados en un grafito bien cristalizado

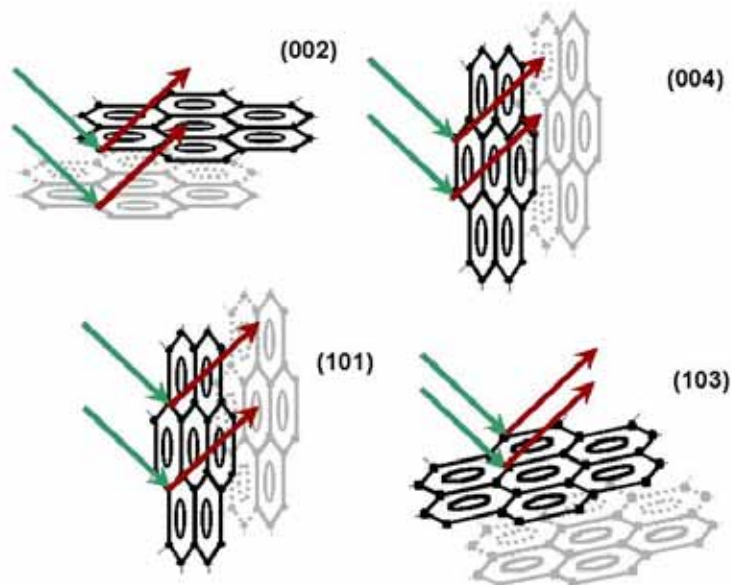


Figura 5: Posibles planos de difracción en el grafito

Los parámetros extraídos de los análisis de rayos X permiten determinar el grado de cristalinidad alcanzado por el grafito y estimar la temperatura máxima alcanzada. A partir del difractograma (fig.4a) se mide directamente $d(002)$, o la distancia interplanar, como el valor en Angstroms ($\text{\AA}$) de la posición del pico o reflexión 002, a intensidad máxima. El valor del ángulo 2θ y la amplitud del pico (002) β , son medidos a la mitad de la altura de éste. Indirectamente, empleando la ecuación de Sherrer, se calcula el espesor, en Angstroms, del cristal de grafito a lo largo del eje c (L_c):

$$L_c = (K\lambda) / (\beta(002) \times \cos \theta) \quad (\text{Ecuación 1})$$

donde K es una constante para la cual se asume el valor de 0,9; $\beta(002)$ es la amplitud del pico $d(002)$ en la mitad de la altura, expresado en radianes, θ es el ángulo de difracción y λ es la longitud de onda de los rayos X en Angstroms. L_a también se puede calcular a partir de esta fórmula, midiendo β en los picos (110, $2\theta=77,5$) ó (100, $2\theta=44,5$) y siendo $K = 1,84$ (Cuesta UUet. al., 1998).

Tagiri (1981), propuso el grado de grafitización (GD), como parámetro derivado de una combinación de los factores de cristalización anteriores:

$$GD = [(d(002) - 3,7) / (\text{Log } L_c(002) / 1000)] \times 100 \quad (\text{Ecuación 2})$$

El grado de grafitización para un grafito completamente ordenado es mayor que 100 (Tagiri et al., 2000). Wada et al., (1994) relacionó el grado de grafitización con la temperatura máxima alcanzada por el grafito durante el metamorfismo, a partir de geotermometría de isótopos de carbono.

Cuando se asume que las muestras estuvieron en equilibrio isotópico a temperaturas superiores a 350 °C, puede establecerse una relación entre el grado de grafitización (GD) y la temperatura máxima alcanzada durante el metamorfismo. Wada *et al.*, (1994) halló expresiones que relacionan la temperatura con el GD tanto para eventos de metamorfismo regional de rocas silicatadas y calizas y para metamorfismo de contacto de rocas calcáreas (ec. 3, 4 y 5)

$$T (^{\circ}\text{C}) = 3,8 \times \text{GD} + 200 \quad (\text{Ecuación 3})$$

$$T (^{\circ}\text{C}) = 3,2 \times \text{GD} + 280 \quad (\text{Ecuación 4})$$

$$T (^{\circ}\text{C}) = 2,9 \times \text{GD} + 340 \quad (\text{Ecuación 5})$$

La aplicación del grafito como geotermómetro está basado sobre la progresiva disminución en el parámetro c ($2 \times d(002)$) con el incremento de la temperatura (Luque *et al.*, 1993; Tagiri, 1981). Sin embargo, Rodas *et al.* (2000), indican que este parámetro no es sensible a los cambios de cristalinidad una vez que el grafito alcanza el valor del espaciamiento $d(002)$ correspondiente a la estructura ideal, aunque el espesor cristalino L_c , sigue aumentando con el incremento de la cristalinidad (fig. 6). Por este motivo los autores postulan que al emplear c como estimador de temperatura en rocas de alta temperatura metamórfica, éstas corresponden a la temperatura mínima alcanzada para la completa cristalización del grafito.

Estos y otros estudios (Cuesta *et al.*, 1998; Wopenka y Pasteris, 1993) reflejan las limitaciones de los análisis de rayos X, proporcionando resultados que correlacionan mejor con rocas en un rango de grado metamórfico de bajo a medio.

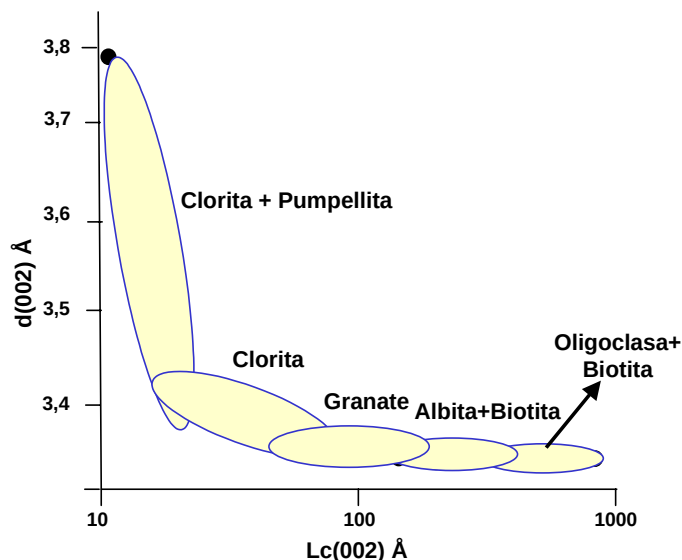


Figura 6: Zonas de metamorfismo regional y su relación con $d(002)$ y L_c (Modificado de Tagiri, *et. al.*, 2000)

Como se verá mas adelante, las técnicas cristalográficas aplicadas a materiales grafitosos, son complementarias ya que presentan diferentes respuestas en ciertos intervalos del grado metamórfico.

Espectroscopía RAMAN:

La espectroscopía Raman proporciona información sobre el grado de cristalinidad de la materia carbonácea, que es complementaria a la obtenida por DRX o HRTEM (microscopía electrónica de alta resolución).

Al incidir un haz de luz de frecuencia definida sobre un medio material, parte de ésta puede ser reflejada, absorbida o transmitida; el análisis de la luz absorbida, en función de su frecuencia, constituye el fundamento de la espectroscopía de absorción en las zonas del espectro visible, ultravioleta o infrarrojo. Sin embargo, también ocurren otra serie de fenómenos de dispersión, en los cuales una pequeñísima fracción de la luz abandona su trayectoria, dispersándose en todas las

direcciones. Una fracción de esta dispersión conservará la frecuencia de la luz incidente (dispersión elástica o Rayleigh) y otra tendrá diferente frecuencia (dispersión Raman, inelástica), bien por haber cedido energía al medio (dispersión Stokes) o por haber tomado energía de él (dispersión anti-Stokes)(fig.7). Para que la energía global se conserve, los intercambios de energía con un medio material implican necesariamente transiciones entre los distintos estados energéticos del medio. Por lo tanto, la luz esparcida inelásticamente habrá modificado su frecuencia en una cuantía que corresponderá exactamente a diferencias entre niveles de energía del medio; por ejemplo, al chocar con un sólido cristalino, el campo eléctrico asociado con la luz incidente, interactúa con las vibraciones del cristal y al originar un cambio en la polarizabilidad de éste, este cambio origina, a su vez, una dispersión Raman, por ganancia o pérdida de energía. Es por ello que la dispersión Raman otorga información espectral sobre el medio material que la produce y su análisis constituye la espectroscopía Raman (CeCalCULA, 2000).

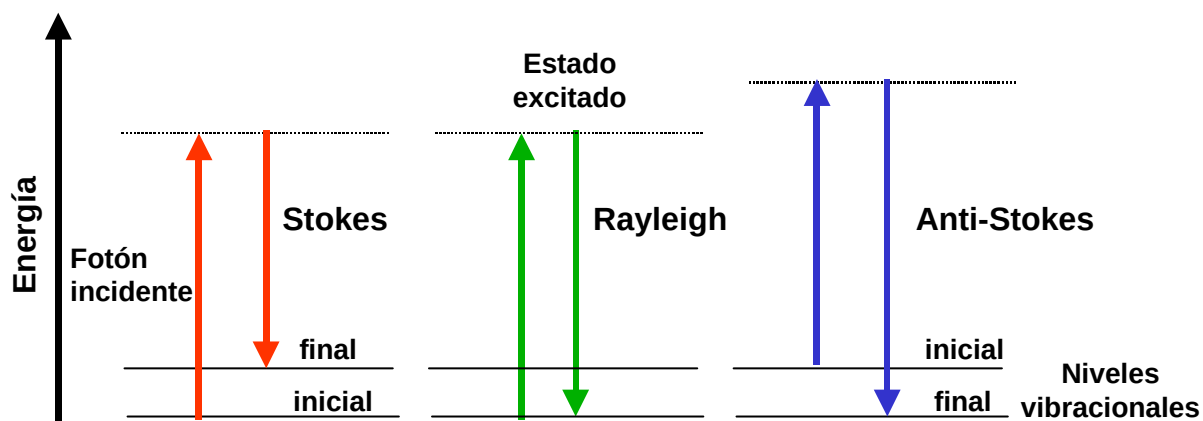


Figura 7: Diagrama de niveles de energía para las posibles dispersiones de los fotones al incidir en una molécula (modificado de Anderson, 2000)

La señal Raman es una función de la interacción fonón – electrón, originada por la vibración de la red cristalina; la energía vibracional de la red puede considerarse como la suma de aportes energéticos deslocalizados; cada aporte

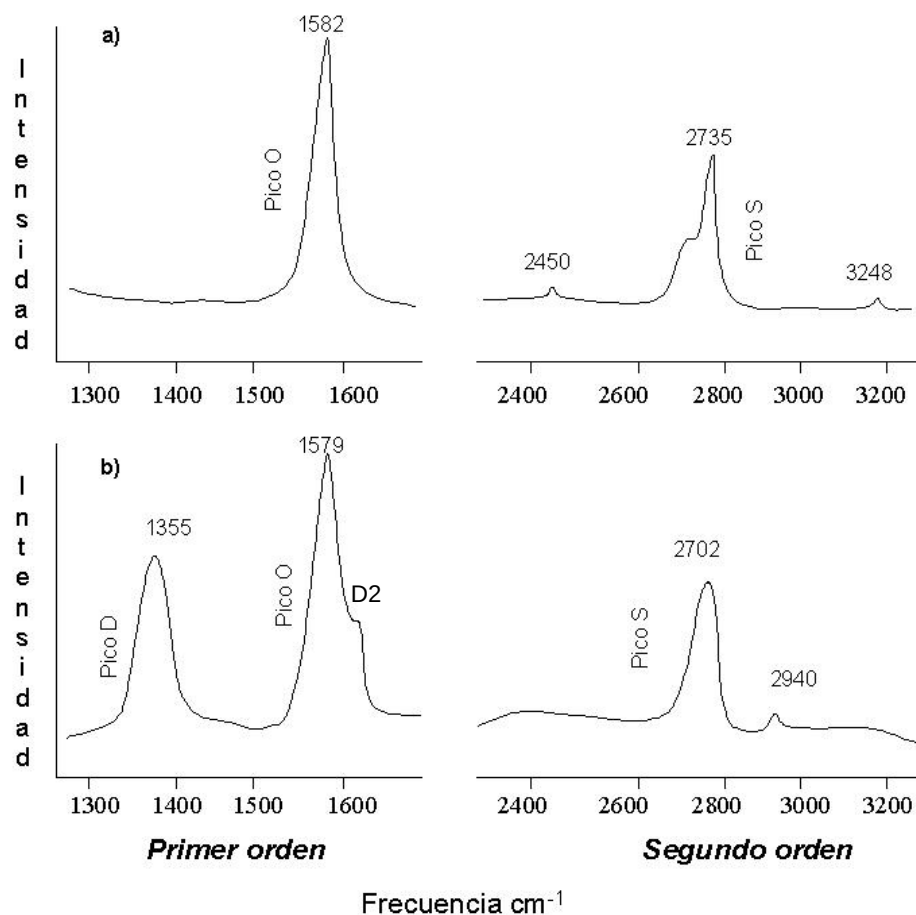
energético recibe el nombre de “fonón”, por tratarse de ondas de frecuencia acústica, y su existencia está ligada a la existencia de una red material que lo soporta. La frecuencia de la banda Raman, asociada a la frecuencia del fonón, depende de las fuerzas inter-atómicas, de la longitud de enlace, de las masas y posiciones de los átomos en la red, y cualquier factor que afecte estas características puede producir un cambio en la frecuencia de la banda. Por ejemplo, la presencia de desorden cristalino, usualmente, desplaza la frecuencia de la banda hacia bajas longitudes de onda. Así mismo, la presencia de impurezas químicas en la red cristalina produce una variación en la masa de las moléculas, ocasionando un cambio en la frecuencia de vibración. La amplitud de las bandas en Raman también está relacionada con el orden cristalino. En principio la amplitud está relacionada con el tiempo de vida de los fonones; la presencia de desorden cristalino produce una disminución del tiempo de vida del fonón, lo cual genera un incremento de la amplitud de la banda (CeCalCULA, 2000).

El número, la actividad y simetría de las frecuencias de vibración Raman, esperadas para el grafito, pueden ser calculadas estudiando el sitio de simetría del átomo en la celda unitaria. Esta información es analizada por una teoría de grupo definida como análisis de factor de grupo (Williams, 1995). Según este análisis los modos vibracionales posibles para el cristal de grafito son:

$$2B_{2g} + 2E_{2g} + A_{2u} + E_{1u}$$

De estos modos vibracionales solamente los $2E_{2g}$ son activos en Raman. Uno de estos modos es de muy baja frecuencia y no puede ser resuelto en la práctica, otro modo de vibración se observa a 1582 cm^{-1} (ordenado o “O”, otros autores lo nombran como G), en el espectro de primer orden, para un grafito bien cristalizado (fig.8a). (Wopenka y Pasteris, 1993).

Las principales modificaciones en el espectro de primer orden que surgen de la disminución del tamaño cristalino L_a , son el desarrollo de una joroba a 1622 cm^{-1} (banda D2), sobre el pico de 1582 cm^{-1} y la aparición de un fuerte pico a 1355 cm^{-1} (fig.8b) (desordenado o D, algunos autores lo nombran D1). En grafitos muy



desordenados los picos a 1582 y 1622 cm^{-1} no pueden ser resueltos y ellos a la vez pueden producir un único pico amplio a 1600 cm^{-1} (Wopenka y Pasteris, 1993).

Figura 8: Espectros Raman de primer y segundo orden en grafitos con diferente nivel de organización. a) grafito bien estructurado; b) material carbonáceo. Obsérvese la ausencia del pico D y D2 en el grafito cristalino (modificado de Wopenka y Pasteris 1993)

Se han calculado otras bandas definidas como dispersión por sobretonos y combinaciones, éstas se presentan a altas frecuencias en lo que se ha llamado el espectro Raman de segundo orden. Entre las bandas Raman de segundo orden, se observa a 2735 cm^{-1} , el pico más intenso designado como pico S (banda S1). El pico S se compone realmente de dos señales, pero este doblete es resuelto sólo en grafito bien cristalizado. Los picos a 3248 y 2450 cm^{-1} son observados en muchas muestras de grafito bien cristalizado, (fig.8a). En formas mas desordenadas de grafito se observa un pico a 2940 cm^{-1} (banda S2), de baja intensidad, y el pico a 2735 cm^{-1} se hace más ancho (Wopenka y Pasteris, 1993; Cesare y Maineri, 1999; Beyssac et al, 2002; Beyssac et al, 2003).

La relación de intensidad de los picos I_{1355}/I_{1590} , (D/O), depende del grado de grafitización, y disminuye a medida que el grafito se hace mas ordenado, así mismo disminuye la amplitud del pico O, mientras el pico S se hace mas asimétrico. La relación de intensidades D/O ó D/(D+O) se ha empleado para inferir el nivel de grafitización de la muestra (González et al, 2002), el grado metamórfico alcanzado, la posible temperatura de formación de grafitos originados por fluidos dominados por el sistema C-H-O y la presencia de varios tipos de grafitos en una misma muestra (Pasteris Y Wopenka, 1991; Wopenka y Pasteris, 1993, Luque et al, 1998, Cesare y Maineri, 1999).

Beyssac et al, (2002), encontraron una correlación lineal entre la relación de áreas R2 ($D1/(G + D1 + D2)$) y la temperatura en terrenos metamórficos, en un amplio rango de condiciones de T y P (fig.9). A partir de sus estudios propusieron una ecuación (ec.6) que relaciona la máxima temperatura de metamorfismo, con el desarrollo del espectro Raman para materiales grafitosos, en meta-sedimentos:

$$T\text{ (}^{\circ}\text{C)} = - 445 \times R2 + 641 \quad \text{(Ecuación 6)}$$

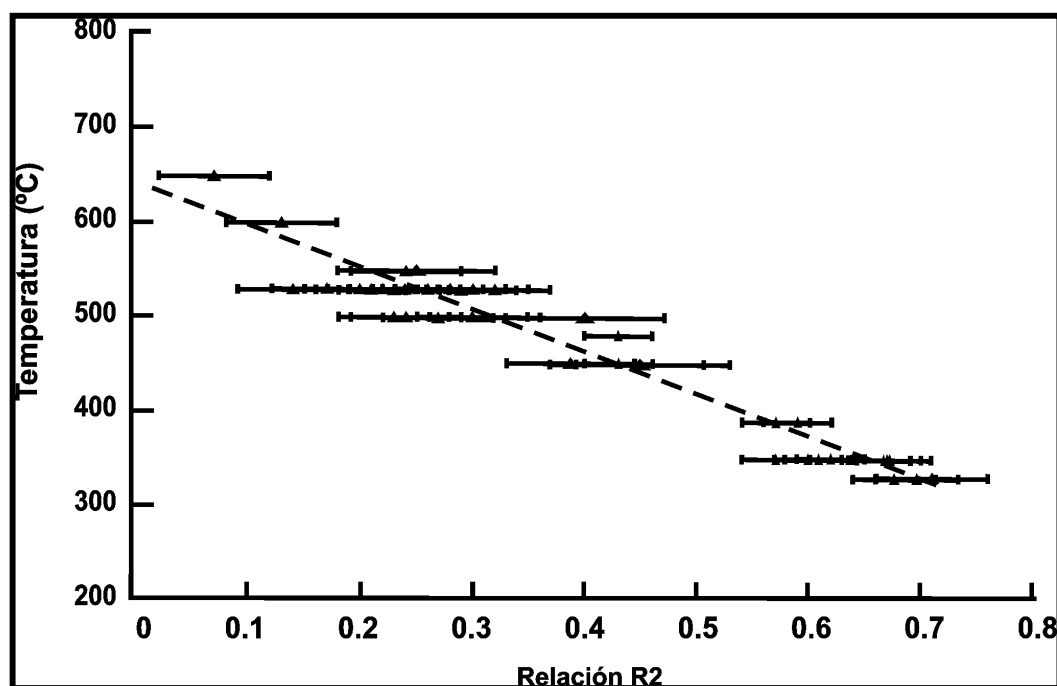


Figura 9 : Relación $R2(D1/(G+D1+D2))$ vs. temperatura máxima de metamorfismo. (Modificado de Beyssac *et al.*, 2002).

A partir de espectros Raman de primer y segundo orden de muestras estándar de grafito, de grado metamórfico conocido, se puede inferir el grado metamórfico de otra muestra similar, en rocas del mismo tipo. Por otra parte, la espectroscopía Raman puede ser empleada para estudios de sólidos, líquidos, polvos, geles y soluciones acuosas; además, la muestra no requiere ninguna preparación especial, y muchos estudios pueden realizarse *in situ* (Wopenka y Pasteris, 1993).

Las técnicas cristalográficas sólo permiten estimar una temperatura máxima de metamorfismo; sin embargo, el gradiente de temperaturas y los procesos que afectan este parámetro no son tan sencillos de explicar cuando se estudian zonas de metamorfismo de contacto. Es por ello que a continuación se esbozan las características principales de los sistemas afectados por intrusiones ígneas, y las asociaciones minerales relacionadas con los eventos metamórficos en general.

METAMORFISMO DE CONTACTO, ASOCIACIONES MINERALES Y FACIES METAMÓRFICAS

Metamorfismo de contacto:

El metamorfismo de contacto ha sido atribuido a reacciones inducidas por un gradiente termal ocasionado por la intrusión de cuerpos de magma caliente dentro de rocas relativamente frías. La zona de metamorfismo de contacto es denominada aureola de contacto. Los efectos de este metamorfismo son más obvios en rocas sedimentarias, especialmente lutitas y calizas, que están en contacto con grandes cuerpos de roca de la familia granito-granodiorita-tonalita. Generalmente se ha asumido que la secuencia de cambios mineralógicos observados en una sección radial a la aureola, representa la respuesta de la roca caja al gradiente termal impuesto por la intrusión. Sin embargo, este es un panorama muy simple de una secuencia de eventos complejos en espacio y tiempo (Turner, 1968).

El metamorfismo termal asociado a contactos ígneos involucra cristalización bajo condiciones de moderada a alta temperatura y en bajas a moderadas presiones de confinamiento, con ausencia general de presiones dirigidas. Así mismo, las aureolas en rocas argiláceas pueden ser zonadas concéntricamente con respecto al contacto plutónico, reflejando variaciones en el gradiente termal; algunas asociaciones minerales se desarrollan localmente, expresando una secuencia local de eventos en el tiempo (Winkler, 1976).

Es muy común encontrar terrenos alterados por metamorfismo regional que han sido intrusionados por masas ígneas, en un último evento metamórfico. El efecto neto observado es el reemplazo de cristales orientados por agregados desorientados, reemplazando una textura foliada por una desordenada y los minerales asociados al metamorfismo regional por un ensamblaje estable bajo las nuevas condiciones. Comúnmente se observa una reducción en el tamaño de grano debido a que la poligonización de los cristales orientados produce un agregado

granular de cristales no orientados, esta nueva textura general es denominada *hornfels*. Sin embargo, parte de la foliación puede ser preservada y la recristalización de micas a lo largo de ésta, puede originar un *hornfels esquistoso*. Uno de los principales efectos del metamorfismo termal impuesto sobre metamorfismo regional es el reemplazo de minerales de alta presión por minerales de altas temperatura y baja presión; por ejemplo cristales de silimanita y cianita pueden ser sustituidos por andalusita, mientras se desarrollan porfiroblastos de cordierita y granate (Spry, 1979).

El régimen de temperatura en un terreno metamórfico puede ser expresado por el gradiente del incremento de temperatura con referencia a otra variable: usualmente presión o alternativamente, la distancia medida en alguna dirección específica en el mapa. En éste último caso se deben hacer ciertas consideraciones con respecto al régimen de presión, por lo que la superficie cartografiada debe ser paralela a la superficie en el tiempo del metamorfismo; el máximo gradiente temperatura –distancia (dT/dD) está en dirección normal al afloramiento del plutón y de esta manera la dirección de la presión atraviesa la aureola, considerándose como constante (Turner, 1968).

Se han planteado diversos modelos para explicar los patrones de distribución de temperatura alrededor de la aureola de contacto, y se ha establecido que ésta depende de muchas variables, entre las que se pueden nombrar (Turner, 1968):

- Tamaño y temperatura del cuerpo magmático
- Conductividad termal, densidad, calor específico, y difusividad de la roca caja y del cuerpo magmático
- Temperatura inicial y contenido de agua de la roca
- Temperatura de cristalización y calor latente de cristalización del magma
- ΔH de las reacciones metamórficas generadas en la aureola.

Se piensa que grandes intrusiones de magma caliente (basáltico) deben producir aureolas más amplias que pequeñas intrusiones de magma frío (granítico); aunque en campo esto no es lo que se observa. Las temperaturas de contacto con plutones graníticos son normalmente de 500 a 550°C; y en contactos con plutones básicos son de 650 a 700°C. La distancia del contacto a la cual una temperatura dada se alcanza, y el intervalo de tiempo sobre el cual esta temperatura se mantiene, son influidos especialmente por el tamaño del plutón y el flujo de agua magmática caliente hacia el exterior. Se esperan aureolas amplias asociadas a grandes cuerpos graníticos con temperaturas de 400 a 500°C; y en el caso de cuerpos basálticos las temperaturas de contacto deben ser altas pero las aureolas de poca amplitud (Turner, 1968)

Un factor determinante en el tamaño de las aureolas es el agua de poro presente en rocas saturadas de agua. El calor conducido a través del contacto es empleado en la vaporización del agua de poro o para iniciar reacciones metamórficas endotérmicas de deshidratación o descarbonatación. Este proceso produce un enfriamiento del contacto y limita la amplitud de la zona interna de alta temperatura en la aureola (Turner, 1968).

En el caso de magmas basálticos en contacto con rocas saturadas en agua, las reacciones de vaporización disminuyen la temperatura del contacto en 100°C, en el caso de rocas no permeables y de 100-120°C en rocas permeables, ya que los magmas basálticos son generalmente insaturados en agua. Por otra parte, los magmas graníticos son saturados en agua, y esto facilita que el agua sea expelida desde ellos hacia la roca a través de la aureola, durante la última etapa de enfriamiento de muchos plutones graníticos. Diversos estudios (Hori, 1964 citado por Winkler, 1976) han demostrado que el calor transferido por las aguas magmáticas es significativo y puede incrementar considerablemente la amplitud final de la aureola.

Un control particularmente importante de muchos equilibrios metamórficos es la naturaleza de la fase gas participante, especialmente los valores relativos de P_{CO_2} y $P_{\text{H}_2\text{O}}$. Estos dependen de la composición inicial de la roca, permeabilidad del sistema y de la naturaleza del gas presente en las inmediaciones del sistema. Entorno a contactos graníticos, una roca permeable que sufre metamorfismo puede ser impregnada continuamente por un flujo de agua desde el granito, tal que P_{CO_2} siempre es bajo (Turner, 1968).

Asociaciones minerales y facies metamórficas:

La mineralogía de las rocas metamórficas es determinada por las condiciones de P-T, a las cuales han sido sometidas. Las condiciones de P-T que producen un tipo de roca, ó asociación mineral en particular, se denominan *facies metamórficas* (fig. 10).

Los límites de facies son definidos por la aparición o desaparición de un mineral ó grupo de minerales y no por una presión o temperatura específica, por lo que los límites entre las diferentes facies son, en muchos casos, transicionales.

Los minerales que conforman la paragénesis deben haber sido formados al mismo tiempo durante el evento metamórfico; estar restringidos a una composición específica de roca, y, además, deben estar ampliamente distribuidos en esta. El término facies no tiene connotación textural, y es independiente del contenido modal de los diferentes minerales que constituyen la paragénesis (Winkler, 1976), (ver tabla N° 2).

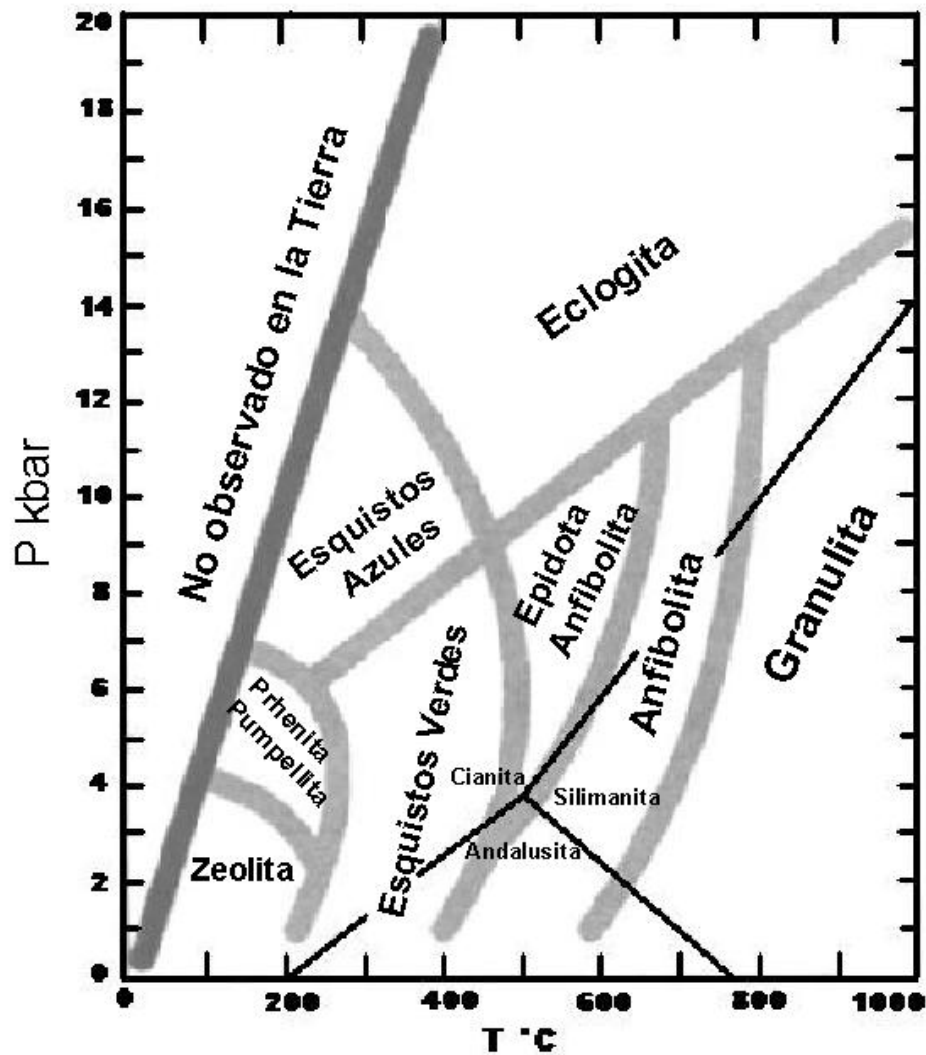


Figura 10: Facies metamórficas, representadas en el campo P-T. (modificado de Spear, 1995 citado por Féraud et al, 2000)

Como las rocas de igual composición química pueden tener diferente asociación mineral, y rocas con la misma asociación representan facies metamórficas similares, entonces seleccionando minerales índices característicos, es posible cartografiar regiones de grado metamórfico similar. La línea que indica la primera aparición de estos minerales índices se conocen como isógradas. La región entre isógradas es una *zona metamórfica*, y distingue las rocas que tienen la misma composición química, al subdividir las en una secuencia de zonas (Winkler, 1976).

El concepto de zonas metamórficas fue introducido por Barrows, donde los minerales índices, ordenados hacia el incremento en el grado metamórfico son: clorita, biotita, granate, estaurolita, cianita, silimanita. Esta serie de facies metamórficas características, es conocida como la serie Barroviana del metamorfismo.

Tabla 2: Minerales característicos de diferentes facies metamórficas. (Modificado de Winkler, 1976)

<u>FACIES</u>	<u>PRECURSOR: BASALTO</u>	<u>PRECURSOR: LUTITA</u>
Zeolita	Zeolita, calcita, clorita	Zeolitas, pirofilita, micas de Na
Hornfels	Piroxeno, plagioclasea	Andalusita, biotita, feldespato K, cuarzo
Eclogita	Piroxeno (jadeita), granate, cianita	No se observa
Esquisto Azul	Glaucofano, clorita, silicatos ricos en calcio	Glaucofano, clorita, cuarzo, muscovita, lawsonita
Esquisto Verde	Clorita, anfíbol, plagioclasea, epidoto	Clorita, muscovita, plagioclasea, cuarzo
Anfibolita	Anfíbol, plagioclasea, granate, cuarzo	Granate, biotita, muscovita, silimanita
Granulita	Piroxeno, plagioclasea, granate	Biotita, feldespato K, cuarzo, andalucita

Se han realizado una serie de trabajos basados en estudios isotópicos, de cristalinidad y de relación entre propiedades del grafito y la temperatura máxima del metamorfismo en la secuencia grafitosa. Sin embargo, son pocos los que reúnen en forma integrada todos estos parámetros. A continuación se hace referencia a los

trabajos más relevantes a los objetivos propuestos en el presente Trabajo Especial de Grado de Maestría.

TRABAJOS PREVIOS

Tuinstra y Koenig (1970); estos autores fueron unos de los pioneros en estudiar experimentalmente el espectro Raman para materiales grafitosos, analizando un cristal único y muestras de grafito microcristalino. Justificaron el origen de las bandas observadas en el espectro de primer orden, y encontraron una correlación entre la relación de intensidades (D1/G) y el tamaño cristalino L_a , obtenido de datos de difracción de rayos-X. Sin embargo, estos autores no comentan cómo evaluaron este último parámetro y sus estudios no han podido ser reproducidos por otros investigadores, para evaluar esta correlación, por la dificultad que se presenta al medir L_a de los patrones de difracción; aún así, ha sido ampliamente empleada para determinar el tamaño cristalino a partir de datos obtenidos por espectros Raman.

Hoefs y Frey (1976): estudiaron la distribución isotópica en un perfil de metamorfismo regional en los Alpes suizos, en una zona que cubre desde sedimentos no metamorfoseados a esquistos en la zona de la estaurolita. Encontraron que los valores de $\delta^{13}\text{C}$ se hacen más positivos con el incremento del grado metamórfico. Este incremento no es gradual, ya que hay zonas en las que los valores isotópicos permanecen mas o menos constantes; por ejemplo, durante los estados no metamórficos y temperaturas menores a 350°C. Los autores justifican el enriquecimiento en el isótopo pesado por la liberación de cantidades relativamente mayores de metano, a medida que el grado metamórfico se incrementa, con enriquecimiento relativo del isótopo pesado en el residuo sólido.

Michel-Levy y Lautie (1981), Realizaron estudios de microanálisis por Raman sobre muestras de material carbonáceo presente en el condrito Tieschitz H3, con el fin de determinar la máxima temperatura alcanzada por el meteorito. Para ello realizaron una curva de calibración de ρ (relación de intensidades de G/D1) vs. temperatura, midiendo la intensidad de estas bandas en muestras del meteorito

previamente calentadas a diferentes temperaturas desde 300° a 600°C. Los autores encontraron un incremento lineal de ρ con el incremento de la temperatura, concluyendo que el meteorito, después de la acreción, no fue calentado por encima de los 300-350°C. Estos valores de temperatura e intensidades están relacionados a materiales muy poco ordenados, quien suscribe cree apropiado comentar que otros estudios (Beyssac *et. al.*, 2003; Cuesta *et. al.*, 1998; Wopenka y Pasteris, 1993), han determinado una alta dispersión en la relación de intensidades, para muestras de bajo grado de ordenamiento, por lo tanto la relación lineal obtenida por los autores no se cumple para muestras de alto grado metamórfico. En estudios más recientes se emplean otros parámetros tales como la relación de áreas o la relación de amplitudes, para analizar las muestras más ordenadas.

Morikiyo (1986), estudió la distribución de isótopos de hidrógeno y carbono en grafito asociado a rocas pelíticas, en el norte del distrito Kiso, Japón Central. Correlacionó el contenido de $\delta^{13}\text{C}$, con el $\%C_{\text{orgánico}}$, y con el grado metamórfico, el cual determinó a partir de estudios petrográficos y por termometría, a partir del equilibrio calcita - grafito. Determinó tres áreas definidas por la relación de isótopos de carbono, que parecían reflejar la diferente naturaleza de la desvolatilización durante el metamorfismo, y estas correlacionan con la disminución del contenido de carbono en la muestra; la fugacidad de oxígeno y las reacciones del grafito entre el agua y ciertas fases minerales, condicionan la cantidad de CH_4 o CO_2 , como productos de la alteración termal. El autor concluyó, que la constancia de los valores de $\delta^{13}\text{C}$ en algunas zonas, no significa que el grafito no reaccione con minerales o fluidos durante el metamorfismo; estos resultados indican que hay una compensación entre la disminución en $\delta^{13}\text{C}$, por la producción de CO_2 al reaccionar el grafito con las fases minerales, y el aumento en $\delta^{13}\text{C}$, por la producción de metano.

Luque *et al* (1993), calibraron la relación del parámetro c_0 ($2x d_{(002)}$) con la temperatura, propuesta por otros autores, para emplearlo como geotermómetro. Para ello realizaron estudios de DRX en dos zonas, una asociada a bajo metamorfismo y

otra a altas temperaturas, localizadas en la zona Central y Sur de España, respectivamente. Para calibrar el gráfico propuesto por Shengelia, et al., (1979), presentado en este trabajo, los autores emplearon otros geotermómetros basados en relaciones minerales; concluyeron que en condiciones metamórficas de bajo grado, el parámetro c_0 es afectado por otros factores además de la temperatura, y que a temperaturas superiores a 500°C sí se observa correlación entre la temperatura obtenida por relaciones minerales y la propuesta por Shengelia et al., (1979).

Wopenka y Pasteris (1993), evaluaron la aplicabilidad de la técnica de espectroscopía Raman, para caracterizar muestras desde kerógenos hasta grafitos asociados a la facies de la granulita, recolectados en diferentes localidades en el ámbito mundial. Compararon la respuesta de la espectroscopía Raman con técnicas como difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM); propusieron una curva de calibración de la relación de áreas D/(D+O) (de las bandas de Raman) vs. L_a , éste último parámetro calculado a través de DRX, diferenciando varias zonas metamórficas según las variaciones de estos parámetros. Observaron una disminución de la relación de áreas y un corrimiento de la posición del pico O hacia menores frecuencias a medida que el material carbonáceo se hace más ordenado. Los autores concluyeron que la espectroscopía Raman permite reconocer diferentes estados de cristalinidad en el grafito, con mayor precisión que la técnica de DRX, y abarca mayor superficie de muestra que la técnica de HRTEM, por lo cual es más representativa.

Wada et al., (1994), correlacionaron el grado de grafitización con el grado metamórfico. Para ello estudiaron el material carbonáceo presente en rocas carbonáticas y pelíticas, en zonas de metamorfismo regional y de contacto, en Japón Central. Realizaron estudios de DRX, análisis de $\delta^{13}\text{C}$ y DTA-TG (análisis térmico diferencial y termogravimétrico); los valores de temperaturas fueron obtenidos por otros autores, mediante el geotermómetro calcita-grafito, y calcita-dolomita. Estos estudios permitieron formular ecuaciones que correlacionan la temperatura

metamórfica con el grado de grafitización, para rocas carbonáticas y pelíticas asociadas a metamorfismo regional, y rocas carbonáticas asociadas a metamorfismo de contacto (ecuaciones 3, 4 y 5, pág. 18):

Los autores observaron que en general, a bajas temperaturas el grado de grafitización en rocas calizas es mayor que en rocas silicatadas, y el grado de grafitización asociado a metamorfismo regional es mayor que al de metamorfismo de contacto; a temperaturas mayores a 600°C la diferencia entre estas correlaciones se hace mínima. Aunque estudiaron rocas silicatadas asociadas a metamorfismo de contacto, no se plantea una línea de correlación debido a la incertidumbre asociada al cálculo de la temperatura metamórfica, ya que ésta se estimó por similitud en distancia con otras muestras calcáreas pertenecientes a la zona. Por otra parte, concluyeron que durante el proceso de grafitización en rocas pelíticas, los valores de $\delta^{13}\text{C}$ del material carbonáceo pueden incrementarse en 5% del valor original, probablemente por el proceso de disociación de metano. Además, emplearon el análisis termo-gravimétrico y termo-diferencial acoplado (DTA-TGA) como una herramienta útil para identificar la presencia de grafito detrítico en el material carbonáceo, así como para seguir el avance en el grado metamórfico, ya que el máximo de la curva de DTA, que corresponde a la temperatura de máxima combustión del material carbonáceo bajo condiciones atmosféricas, incrementa al incrementar el grado del metamorfismo.

Yui et. al., (1996), analizaron 60 muestras pelíticas recolectadas a lo largo de dos secciones presentes en el cinturón metamórfico de Taiwan, con el propósito de evaluar la técnica Raman como indicador del grado metamórfico en rocas de bajo grado. Las muestras presentan un rango metamórfico que va desde facies de las zeolitas a facies de esquistos verdes. Encontraron que tanto la relación de áreas y la relación de amplitud, de las bandas del espectro de primer orden (D/O), disminuyen con el avance del metamorfismo; sin embargo, el cambio más relevante en la

relación de áreas se observa en las muestras de grado metamórfico asociado a la parte inferior de la facies de esquistos verdes, mientras que la mayor disminución de la relación de amplitudes se presenta en las muestras cercanas al límite de las facies prehnita-pumpellita y esquistos verdes. Los autores atribuyen este fenómeno al desacoplamiento entre las velocidades de cambio del tamaño cristalino y el grado de defectos del material carbonáceo, al incrementarse el grado metamórfico; los defectos son removidos relativamente más rápido en muestras cercanas al límite de facies prehnita-pumpellita - esquistos verdes.

Cuesta et al (1998), realizaron un estudio comparativo entre el valor de L_a obtenido por difracción, y la relación de intensidades de las bandas de los espectros de primer orden de Raman, con el fin de evaluar el rango de validez para el uso de la correlación encontrada por Tuinstra y Koenig, y la magnitud de los errores implicados. Analizaron 45 muestras de materiales carbonosos, concluyendo que ambas técnicas son complementarias mas que equivalentes, teniendo diferentes respuestas según el grado de ordenamiento; además, encontraron que la formula aplicada por Tuinstra y Koenig es válida sólo como una primera aproximación para calcular el valor de L_a , ya que los errores asociados pueden ser tanto como 100%, y estos valores son subestimados cuando se analizan materiales altamente desordenados. Por lo que recomiendan que siempre que sea posible, L_a debe ser medido en los espectros de difracción de rayos-X.

Nittler et al., (2000), estudiaron la composición de isótopos de carbono en un meteorito que se encontraba parcialmente diferenciado, con el fin de investigar la preservación de las heterogeneidades en los valores de isotópicos de elementos ligeros, durante la fusión parcial. Se estudiaron secciones metálicas que contenían grafito, encontrándose valores de $\delta^{13}\text{C}$ que van desde -36‰ a $+50\text{‰}$; los autores plantean que el fraccionamiento isotópico debe ir acompañado de la formación de grafito; además, podría indicar diferentes mecanismos de formación.

Nabelek et. al., (2002), estudiaron el consumo de grafito y la producción de fluidos carbónicos en las metapelitas de Black Hills, USA; éstas fueron inicialmente sometidas a metamorfismo regional y posteriormente, a metamorfismo de contacto. Realizaron estudios de DRX, espectroscopía Raman, determinación de la concentración de algunos metales y $\delta^{13}\text{C}$. Encontraron una alta correlación entre los valores isotópicos y las cantidades de grafito en la roca; las rocas con más grafito tienden a tener bajos valores de $\delta^{13}\text{C}$.

Beyssac et al., (2002), correlacionaron el grado de organización cristalina, obtenido por la técnica de Raman, con la temperatura de metamorfismo. Para ello, estudiaron numerosas muestras recolectadas, en varias localidades y en trabajos previos, de diversos cinturones metamórficos, de edad Cenozoica y Mesozoica. Observaron que el parámetro R2 (relación de áreas: $D1/(D1+G+D2)$), es más preciso para seguir el proceso de grafitización que la relación de intensidades, R1($D1/G$), empleada por diferentes autores; esto es debido que la variación de R1 al avanzar el grado de grafitización no es continua. Formularon una ecuación que relaciona el parámetro R2, medido de Raman, con la temperatura máxima de metamorfismo, y que presenta una alta correlación para el rango de 330- 650°C (ver fig.9); esta correlación es válida sin importar el material orgánico precursor, con una precisión de $\pm 50^\circ\text{C}$. Los autores encontraron que en materiales carbonáceos pobremente organizados, y a temperaturas mayores a 650°C el parámetro R2 se muestra constante, entre valores 0,7-0,8 y menores a 0,05, respectivamente.

Beyssac et. al., (2003), evaluaron la aplicabilidad de la técnica de espectroscopía Raman para caracterizar materiales carbonáceos desordenados y evaluar las heterogeneidades presentes. Estudiaron un amplio set de datos tomados de diferentes trabajos en un amplio grado de temperaturas de metamorfismo, y algunas muestras sintéticas. Evaluaron los factores que pueden afectar las señales de las bandas, tales como el efecto del calentamiento de la muestra por el láser, el efecto del pulido sobre los granos de material carbonáceo; para disminuir estos

efectos recomiendan seguir el procedimiento empleado por Pasteris y Wopenka (1993), realizando la medida en una sección pulida de la roca y enfocando el láser por debajo de un grano de cuarzo o calcita. Evaluaron la precisión de los parámetros obtenidos de los espectros, para seguir el proceso de grafitización encontrando que la relación R1 (relación de intensidades $D1/G$) y R2 (relación de áreas $D1/(D1+D2+G)$) son las mas adecuadas y a la vez R1 es más sensible a las variaciones del grado de organización para muestras pobremente ordenadas; sin embargo, éste presenta una amplia dispersión dentro de una misma muestra. Emplearon la técnica de microespectroscopía Raman modo área, para obtener de manera cuantitativa el grado de organización dentro de materiales carbonáceos fuertemente heterogéneos o muestras fotosensibles.

Se han consultados múltiples trabajos para complementar la información bibliográfica acerca del proceso de grafitización y las técnicas de caracterización de materiales grafitosos (French, 1964; Landis, 1971; Oberlin, 1984; Buseck y Bo-Jun, 1985); sin embargo, en este capítulo se han reseñado sólo los más representativos para los objetivos que se han previsto, ya que, la mayoría esboza la integración de varias técnicas de caracterización.

Otro punto importante para la realización de los objetivos propuestos, es la descripción de la geología regional y local entorno a la zona a estudiar. En el capítulo siguiente se describe, de manera general, la ubicación exacta de la zona, la historia de sedimentación regional, la litología, facies asociadas y contactos.

ZONA DE ESTUDIO**MARCO GEOLÓGICO REGIONAL:**

La zona de estudio contempla dos afloramientos de zonas de metamorfismo de contacto entre filitas e intrusiones graníticas, ubicados en el occidente de Venezuela, específicamente en los Estados Barinas y Mérida, ver fig. 11.

La primera zona a estudiar se ubica en una quebrada afluente a la quebrada San Isidro, ubicada entre las localidades de Barinitas – Santo Domingo, Estado Barinas, en donde se observa el contacto intrusivo entre la Cuarzo Monzonita de La Soledad y las filitas de la Formación Cerro Azul. Las unidades expuestas en la zona se extienden desde edad Precámbrico hasta el Cretáceo (Schubert, 1969).

La segunda zona de estudio se encuentra a lo largo de la carretera Pico El Águila – Piñango, en el Estado Mérida (fig.11). El contacto intrusivo se presenta entre la Granodiorita de El Carmen y las filitas del miembro El Balcón de la Formación El Águila. La edad de las unidades expuestas en esta zona se extiende desde el Precámbrico hasta el Paleozoico Superior (Ramírez, *et al.*, 1969).

Paleozoico en Venezuela:

La sedimentación paleozoica tiene lugar entre dos períodos de orogénesis, el primero, al final del Pre-Cámbrico (+/- 600 m.a) y el último al final del Pérmico y comienzos del Triásico (+/- 250 m.a). Entre ambos episodios se registra otro período de orogénesis (+/- 475 m.a), en el Flanco Sur Andino. Las rocas afectadas por estos sistemas afloran en áreas dispersas, concentrándose en el Occidente de Venezuela (González de Juana, 1980).

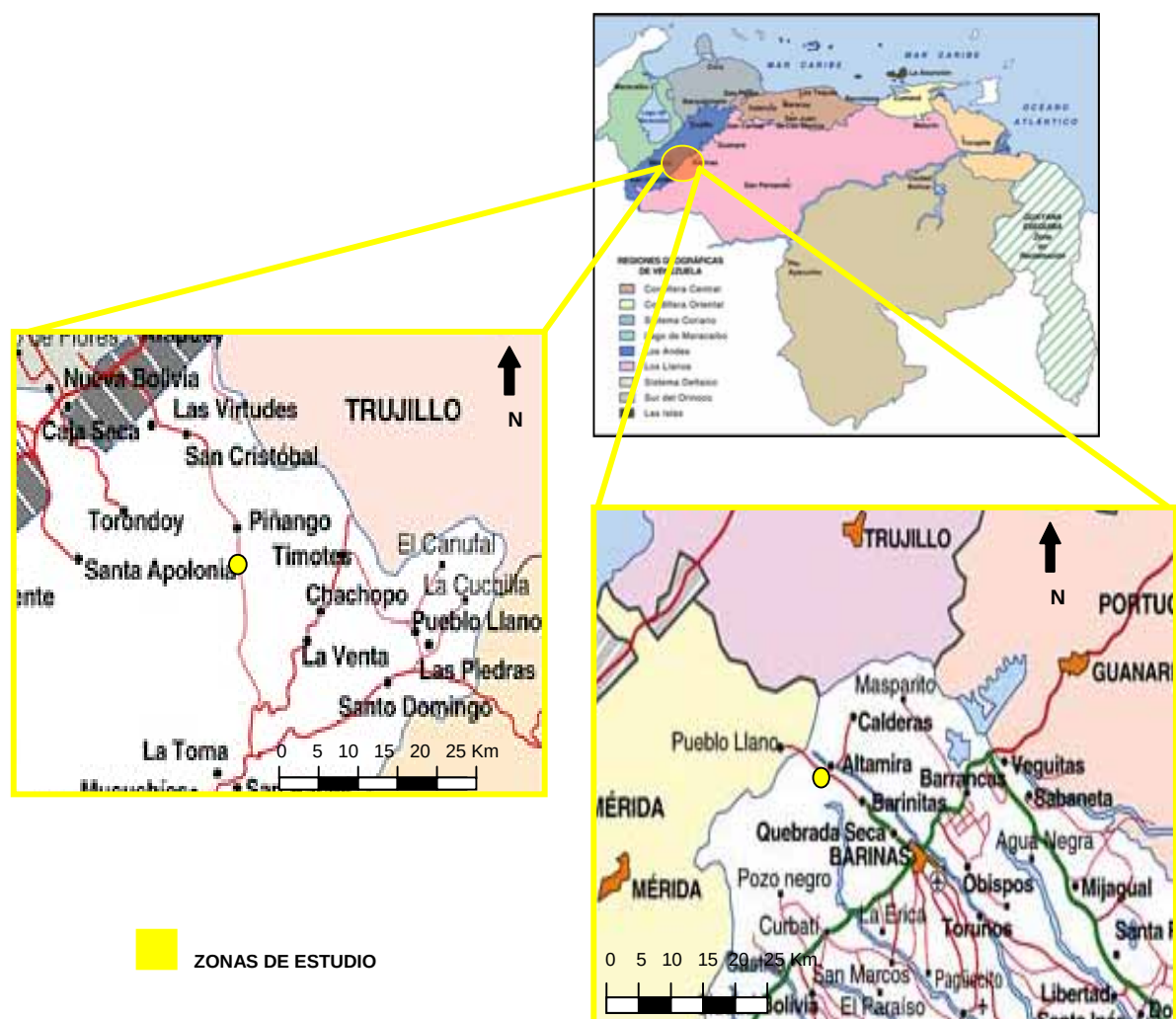


Figura 11: Ubicación de las zonas de estudio

Paleozoico en el Occidente de Venezuela:

La distribución espacial de las diferentes unidades en el Paleozoico andino es el resultado de los eventos orogénicos y neotectónicos, encontrándose en concomitancia facies sedimentarias, metamórficas y formas tectónicas difíciles de explicar. La zona de estudio se reduce a afloramientos de edad paleozoica inferior y superior, así como a rocas plutónicas, presentes en los Andes Venezolanos, específicamente en Flanco Sur y la Región Central, por lo que a continuación se tratarán en forma general los aspectos geológicos más relevantes del Paleozoico en estas zonas (fig. 12) (González de Juana, 1980).

EIDADES	ANDES VENEZOLANOS	
	FLANCO SUR	REGION CENTRAL
PÉRMICO	Palmarito	Palmarito
CARBONÍFERO	Sabaneta	Sabaneta
	Mucuchachi	Mucuchachi
		El Aguila
DEVÓNICO	Hiatus	Rio Mombay
SILÚRICO	El Horno	Metamórficas sin diferenciar
ORDOVÍCICO	Caparo	
CÁMBRICO	Cerro Azul	
PRE-CÁMBRICO	Bella Vista	G. Iglesias

Figura 12: Secuencia estratigráfica de unidades paleozoicas en el Occidente de Venezuela. (modificado de González de Juana, 1980)

La sedimentación Paleozoica, más antigua conocida, en los Andes Venezolanos, está representada por la Formación Caparo, de edad Ordovícico-Medio-Superior. Esta formación no presenta metamorfismo regional, y consiste de limolitas fosilíferas y algunas areniscas conglomeráticas. Por encima de la Formación Caparo, se encuentra la Formación El Horno, de edad Silúrica, comprende calizas silíceas, lutitas y limolitas arenáceas, y areniscas de grano grueso. En el Flanco Sur de la Sierra de Santo Domingo se encuentra la Formación Cerro Azul, compuesta por filitas verdosas y plateadas, en la cual no se han encontrado fósiles, sin embargo ha sido correlacionada con algunas de las formaciones del Paleozoico inferior en el área de Río Caparo. El ciclo Paleozoico Inferior se cierra con un período de actividad tectónica, asociado a la parte superior de la orogénesis Caledoniana, marcada por una serie de intrusiones graníticas de edad entre 400-380 m.a. Este período orogénico produjo un largo *hiatus* durante el Devónico y el Mississippense (González de Juana, 1980).

En la Región Central Andina no ha sido demostrada la presencia del Paleozoico Inferior; sin embargo, trabajos recientes han señalado la existencia de rocas posiblemente pre-devónicas, como intervalos pelíticos intercalados con secuencias de cuarcitas, en los que se determinó la presencia de sillimanita y andalusita (González de Juana, 1980).

La sedimentación del Paleozoico Superior, está representada por la Formación Mucuchachi, la cual, en el Flanco Sur, presenta pizarras lustrosas muy fosilíferas, cuyo protolito sedimentario fue depositado en ambientes marinos. Sobre esta formación se encuentran las Formaciones Sabaneta y Palmarito; la primera de ambientes fluviales, mientras la segunda caracterizada por lutitas limolíticas, margas limolíticas y calizas fosilíferas. La Formación Palmarito se extiende hasta la Región Central, en donde presenta metamorfismo regional. En la Región Central Andina, se encuentra una unidad con características litológicas similares a las de la Formación Mucuchachí; dentro de esta unidad se reconoce la Formación Río Momboy,

diferenciado en dos miembros: el inferior filítico, y el superior de calizas fosilíferas metamorfisadas, filitas y cuarcitas. En esta zona aflora también la Formación El Aguila con tres miembros: Miembro de cuarcitas de El Gavilán, filitas de El Balcón y calizas de Cebolleta. La Formación Los Torres, presente también en esta zona, se caracteriza por un conjunto de esquistos estaurolíticos, metalimolitas, cuarcitas calcáreas y no calcáreas y anfibolitas. En general el grado metamórfico es más pronunciado en la Región Central Andina (González de Juana, 1980).

Algunos estudios ponen en evidencia, en la Región Central Andina, la presencia de un metamorfismo regional progresivo, asociado a facies de temperatura media a baja presión, correspondiente a los finales del Paleozoico; este episodio afectó, en mayor grado, las zonas este y noreste. Varios eventos graníticos se presentan en la zona Andina, haciéndose progresivamente más jóvenes de sur a norte. En el sureste de los Andes, la actividad granítica se inicia en el Precámbrico Superior-Cámbrico Inferior y los plutones más jóvenes se observan en el Paleozoico Superior, en la porción nor-occidental de la cordillera (González de Juana, 1980).

MARCO GEOLÓGICO LOCAL:

A continuación se presentan las características litológicas de cada una de las formaciones y contactos graníticos estudiados en este trabajo.

Formación Cerro Azul: Rocas del Paleozoico inferior; litológicamente consiste de una filita verdosa a gris plateada con raras intercalaciones de cuarcitas gris claras, una filita silíceas, grafitosa, gris oscura y esquistos sericíticos laminados grisáceos. Diversos plutones afloran en el seno de la formación, entre los cuales están El Granito Cerro Azul y el granito de la Soledad. Con este último, desarrolla un metamorfismo de contacto de la andalusita, y presenta una alteración a *hornfels*. Se ha considerado que la depositación de los sedimentos de la Formación Cerro Azul, ocurrió en un ambiente cercano a la plataforma por debajo del tren de olas, y

sufrieron un metamorfismo regional correspondiente a la facies de los esquistos verdes (González de Juana, 1980; LEV, 1999).

Granito de La Soledad: la Cuarzo Monzonita de La Soledad es un cuerpo alargado de cuarzo (llamada granito por Schubert en 1968), que intrusióna las filitas de la Formación Cerro Azul, al oeste de La Soledad. También está en contacto de falla con la Formación Río Negro del Cretáceo. La roca consiste de una cuarzo-monzonita gris claro a oscuro o verdoso a gris azulado, con granos hasta de 5mm de diámetro. Granos porfídicos de feldespato que pueden llegar a medir hasta 2 cm de longitud. Determinaciones radiométricas de edad por el método potasio-argón, dieron una edad aproximada de 297 m.a (Shubert, 1969). González de Juana (1980), considera esta edad como indicativa del final del metamorfismo regional de los sedimentos de Cerro Azul, o como edad del levantamiento de esta zona; valores radiométricos de U/Pb indican una edad de cristalización de 475 m.a.

Miembro El Balcón: la Formación El Águila está dividida en tres unidades con categoría de miembros: Cuarcitas del Gavilán, filitas de El Balcón y Calizas de Cebolleta. El miembro El Balcón es la unidad predominante de la formación; la roca es una filita cuarzosa de grano fino a medio, color gris y laminación delgada; en algunos casos aumenta el contenido de cuarzo y feldespatos y la roca grada a limolita micácea o clorítica. En la parte inferior y media la coloración es gris; en la parte superior tiende a pardo. En las zonas de contacto ígneo son comunes los porfidoblastos de quiastolita. El contacto superior es gradacional con las calizas de Cebolleta (Ramírez, et al., 1969).

Granodiorita de El Carmen: representa la extensión, a granodiorita del granito de Piñango, presentando bandeamiento incipiente. Es una roca feldespático-cuarzo-biotítico-muscovítica de grano medio. La roca es maciza bien diaclasada, de color gris claro, comúnmente cortada por vetas hidrotermales de epidoto y microclino. El contacto entre la granodiorita y la roca caja está bien definido y se caracteriza por el

desarrollo de *hornfels* de andalusita, en las filitas de la Formación el Aguila. Se determinó la edad de este granito, empleando el método K/Ar, de 196 ± 10 m.a. situándola en el Triásico (Ramírez, et al., 1969).

Luego de exponer los aspectos teóricos más relevantes en este estudio, en el siguiente capítulo se presentan la metodología experimental empleada para la realización de los objetivos previstos.

PARTE EXPERIMENTAL

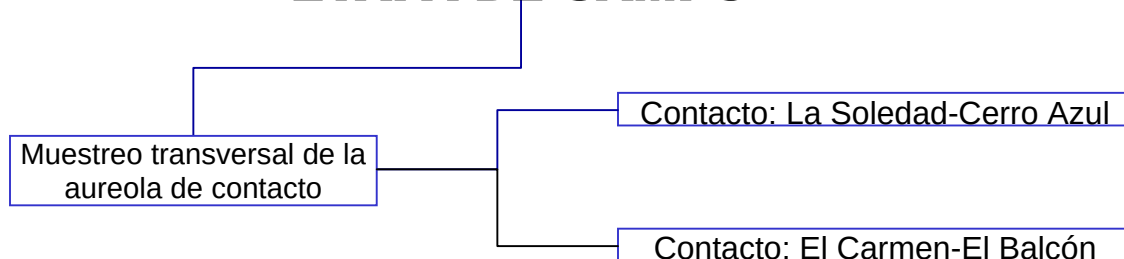
A continuación se reseñan las diferentes etapas que componen el procedimiento experimental, empleado para la obtención de los objetivos propuestos: la etapa de campo en la cual se realizó la toma de las muestras y la descripción de las secciones estudiadas; y una etapa de laboratorio que contempla la descripción general de los métodos de análisis y los equipos empleados, para la generación de los datos de caracterización de las muestras. Este esquema de trabajo se presenta en la fig. 13

ETAPA DE CAMPO:

Como se señaló anteriormente en este trabajo, se estudiaron dos zonas: la primera zona a estudiar se ubica en una quebrada entre las localidades San Isidro y La Soledad, Estado Barinas, en donde se observa el contacto intrusivo entre la Cuarzo Monzonita de La Soledad y las filitas de la Formación Cerro Azul. La zona de contacto se ubica en las coordenadas UTM 331,116 E, 976,959 N, zona 19,1062m, debajo del puente por el que pasa la quebrada San Isidro (apéndice 7). Las muestras fueron recolectadas en un punto aguas arriba del puente, coordenadas UTM 331,159 E, 976,817 N, zona 19, donde aflora el contacto granito-filitas de manera clara y poco alterado. Las muestras fueron tomadas con un espaciamiento promedio de 30 cm, ubicadas paralelas a la aureola de contacto, recolectándose un total de siete muestras. El peso aproximado por muestra fue de 3 Kg.

La segunda zona de estudio se encuentra a lo largo de la carretera Pico El Águila – Piñango, en el Estado Mérida. El contacto intrusivo se presenta entre la Granodiorita de El Carmen y las filitas del miembro El Balcón de la Formación El Águila. La zona de contacto se ubica a aproximadamente 7 Km desde Pico El

ETAPA DE CAMPO



ETAPA DE LABORATORIO

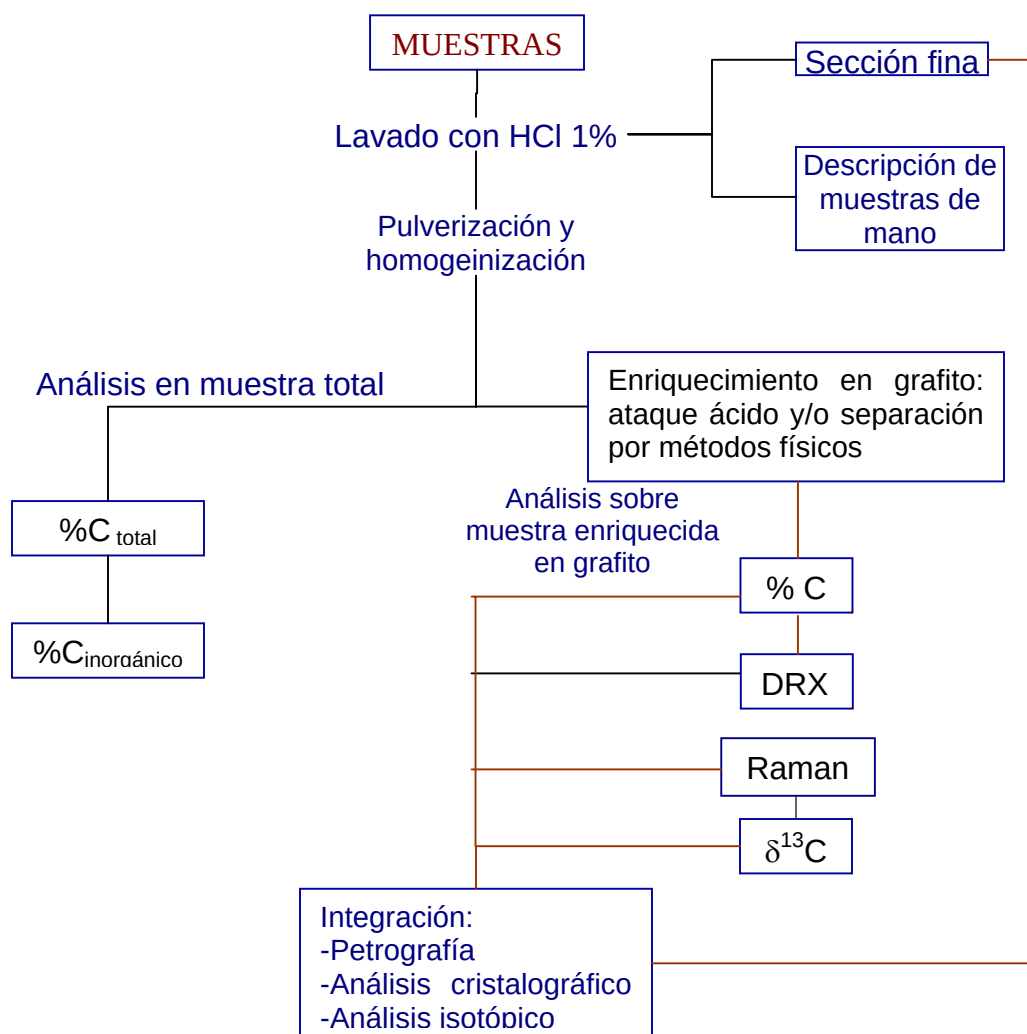


Figura 13: esquema simplificado del diseño experimental, empleado

Águila en dirección a la población de Piñango, con las coordenadas: UTM 297,375 E, 981,886 N, zona 19, 4198 m (apéndice 8). Desde la carretera se ascienden casi 100 m por el afloramiento de las filitas del Balcón, hasta llegar al contacto, el cual se encuentra altamente diaclasado. Se recolectaron 6 muestras a lo largo del contacto, con un espaciamiento aproximado de 50 cm. La cantidad de muestra recolectada fue mayor que en la zona anterior (aproximadamente 5 Kg), debido a que en muestras de mano las filitas parecían contener menos material carbonáceo.

ETAPA DE LABORATORIO

La fase de laboratorio comprende diferentes etapas, tales como: lavado de las muestras, análisis petrográfico, pulverización, análisis de C_{total} y $C_{inorgánico}$, extracción de grafito, análisis por difracción de rayos – X, análisis por espectroscopía Raman y análisis de isótopos de ^{13}C .

Lavado de las muestras:

Las muestras fueron lavadas con HCl al 1%, para eliminar los restos de óxidos de hierro presentes en el exterior de la misma; el propósito de este procedimiento es evitar subestimar el valor del % C_{total} , por errores en el peso de la muestra al no eliminar el exceso de óxido, producto del proceso de meteorización.

Descripción de muestras de mano y petrografía:

Las muestras fueron estudiadas con una lupa 10X, para tener una idea aproximada de la granulometría y composición mineralógica. Además, se realizó la sección fina de cada muestra, estudiándose posteriormente, al microscopio, un total de 13 secciones. En el análisis al microscopio se pretendió estimar el rearrreglo de los minerales y del material grafitoso, a lo largo de los contactos, y determinar posibles

minerales índices presentes en las zonas, además de los observados en muestras de mano.

Pulverización y homogeneización de las muestras:

La pulverización de las muestras se realizó empleando un equipo SHATTERBOX 5540, empleando envases de carburo e tungsteno y un tiempo de pulverizado de aproximadamente 2 min.; con este tiempo se aseguró un tamaño de grano tal que permita la remoción del grafito, por flotación, pero sin arrastrar demasiado material fino, tipo arcillas. Posteriormente se hizo pasar el pulverizado a través de un tamiz de 250 mallas para asegurar la homogeneidad de este. Todo el remanente sobre el tamiz fue nuevamente pulverizado; por último se cuarteo la muestra final.

Análisis de carbono total y carbono inorgánico:

El porcentaje de carbono total e inorgánico se realizó empleando un equipo Leco EC-12,. El carbono total es determinado por un sistema de combustión acoplado a celdas electroquímicas; el gas de CO_2 generado en el horno de combustión, al burbujear sobre la solución del cátodo, es transformado en ácido carbámico el cual es neutralizado por los electrones provenientes del ánodo. Luego, el flujo de electrones necesarios se transforma en una señal eléctrica proporcional a los miligramos de carbono presente en la muestra.

La cantidad de carbono inorgánico se determina mediante la descomposición de los carbonatos en CO_2 por la acción del ácido perclórico 1M; se añade un volumen fijo de ácido, suficiente para descomponer el carbonato presente en un peso determinado de muestra, posteriormente el CO_2 producido es analizado en las celdas electroquímicas, como fue descrito en el párrafo anterior. La cantidad de carbono grafitico (carbono orgánico), es calculado por la diferencia entre el valor de C_{total} y

$C_{\text{inorgánico}}$. El error asociado a la determinación del %C se evaluó mediante la desviación estándar calculada midiendo 5 veces de este parámetro en una misma muestra (apéndice 1)

Enriquecimiento en grafito:

El proceso de enriquecimiento en grafito consistió en una combinación de métodos físicos y químicos, que probó ser más eficiente que los métodos físicos o químicos por separado. La fracción grafitosa se concentró mediante flotación, sometiendo 50 g de la muestra a ultrasonido, en una mezcla ciclohexano – agua en proporción 1:3 por 20 min, posteriormente se realizó el proceso de extracción. En estas condiciones, el grafito se ubica preferencialmente en la interfase agua-ciclohexano, separándose así de la matriz mineral. Este primer extracto se trató con HCL al 10%, a 60°C por 30 min., para eliminar los carbonatos que podrían estar presentes. Para eliminar la matriz mineral restante, asociada al grafito, como arcillas y micas, se efectuó el ataque con $\text{HF}_{(\text{conc.})}$ en una proporción de 10 mL/g de muestra por 14 horas; posteriormente el grafito resultante se lavó con agua, se extrajo con un poco de ciclohexano y se secó. Este procedimiento es en esencia, una combinación y modificación de los métodos de Crespo y Canto (1992) y Bonijoly *et al.* (1982).

Análisis de difracción de rayos – X:

La muestra enriquecida de grafito se sometió al análisis de difracción de rayos – X empleando un equipo Siemens D8 Advanced, utilizando como fuente la λ de la señal $k\alpha$ del Cu. Debido a la poca cantidad de material grafitoso disponible, se colocaron las muestras sobre la superficie de una placa de vidrio, en forma de suspensión sobre alcohol etílico, el cual posteriormente se evaporó del porta muestra. Los espectros fueron recolectados en dos partes: un espectro entre 24-28°, para evaluar los parámetros obtenidos del pico $d_{(002)}$, y un espectro entre 2-60° para evaluar posibles minerales aún presentes en el extracto grafitoso, así como otras

líneas de grafito. Para las muestras de la zona de Mérida se empleó un tubo de cobalto como fuente de radiación, ya que para el momento de su medida el tubo de cobre se averió; se corrió nuevamente una muestra de Barinas, para corroborar que no había variaciones significativas en los valores obtenidos bajo las nuevas condiciones. Los errores asociados a este análisis se calcularon mediante el cálculo de propagación de errores, en cada una de las fórmulas aplicadas (apéndice 1).

Análisis de espectroscopía Raman:

Para este análisis se empleó un espectrógrafo Dilor XY, con doble monocromador y un detector SPECTRUM1 CCD, con enfriamiento de nitrógeno; se emplea un microscopio OLYMPUS, para enfocar el rayo láser en la muestra, el láser empleado es de fuente de Argón iónico (514.5 nm). El tamaño del confocal permite estudiar un área de 1-3 μm con un objetivo de 50X, empleando un filtro de intensidad 1 para un poder final del láser menor a 5 mW.

La muestra fue colocada sobre un porta muestras y compactada presionándola con otra lámina de vidrio, para obtener un mayor número de cristales perpendiculares al haz. Los puntos estudiados fueron escogidos en aquellas zonas donde se observó una superficie plana, de color gris claro- brillante.

Se estudiaron tres puntos en cada muestra, en la región de 1200 – 1800 cm^{-1} , para cada espectro se tomaron 3 acumulaciones de 300 s cada una. El área de los picos y los diferentes parámetros tales como, amplitud e intensidad, fueron calculados empleando el programa Origin 5.0. Los errores asociados a esta determinación fueron evaluados calculando la desviación estándar de cada muestra, para ello en cada muestra se midieron tres puntos, promediando los valores obtenidos. De esta manera se evalúan, también, las heterogeneidades de la muestra con respecto a la cristalinidad del material grafitoso.

Análisis isotópicos:

Los análisis isotópicos se enviaron al Laboratorio de Isótopos Estables, en la Universidad Autónoma de Madrid. Según las especificaciones enviadas por éste laboratorio, las muestras se analizaron con la técnica CF-IRMS. Se combustionaron en un analizador elemental marca Carlo Erba modelo 1108 y el CO₂ producido se transfirió en flujo continuo a un espectrómetro de masas de relaciones isotópicas marca Micromass modelo Isochrom. Se utilizó aproximadamente 0,1 miligramo de muestra en cada combustión. Como estándares se emplearon NBS-22 (oil) y sucrose IAEA-CH6. Las condiciones de flujo de helio, oxígeno, temperaturas, etc son las estándares y nunca se especifican salvo en trabajos metodológicos.

En el siguiente capítulo se exponen los resultados obtenidos a partir de la metodología experimental expuesta anteriormente, así como en forma conjunta las discusiones e interpretación de los mismos.

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES

A continuación se exponen los resultados obtenidos a partir del procedimiento experimental reseñado en el capítulo anterior; éstos serán presentados inicialmente para el contacto granito de La Soledad – Formación Cerro Azul, y posteriormente para el contacto granodiorita de El Carmen – Miembro El Balcón.

CONTACTO GRANITO LA SOLEDAD – FORMACIÓN CERRO AZUL:

Descripción del afloramiento

En la zona de muestreo se observa claramente el contacto ígneo-metamórfico (fig. 14.a); la aureola de contacto se manifiesta a nivel de afloramiento con una extensión de aproximadamente 3 metros. En esta zona la filita se observa hornfelizada, con abundantes vetillas de cuarzo de poco espesor (1-2mm), orientadas paralelas al contacto pero de forma irregular asemejando fluidos de este mineral, también se observa pirita masiva e irregular en forma de cristales. A los 50 cm del contacto se observa una veta de cuarzo de 30 a 50 cm de espesor que se interrumpe en forma de lente; aproximadamente a 80 cm del contacto empiezan a aparecer cristales rectangulares de andalusita sin orientación, pero dentro de bandas de color gris oscuro. A 1,5 m del contacto se observan bandas de color gris oscuro, de 2cm de espesor, con cristales de andalusita relativamente ordenados de aproximadamente 0,3 - 0,4 cm de longitud; estas bandas se encuentran intercaladas con vetas de cuarzo de 1cm de espesor, y zonas de color gris oscuro de grano muy fino (fig.14.b). Al sobrepasar esta zona no se observan cristales de andalusita en el afloramiento.

En general la filita presenta un color que va de gris claro con brillo mate, en las cercanías del contacto, hasta gris oscuro con un brillo sub-metálico, indicando una concentración notable de material grafitoso. La presencia de vetas de cuarzo evidencia actividad de fluidos hidrotermales; por otra parte, la zona de mayor concentración de estas vetas concuerda con la aparición de los cristales de andalusita, lo que podría indicar la existencia de condiciones físico-químicas diferentes en esta zona.

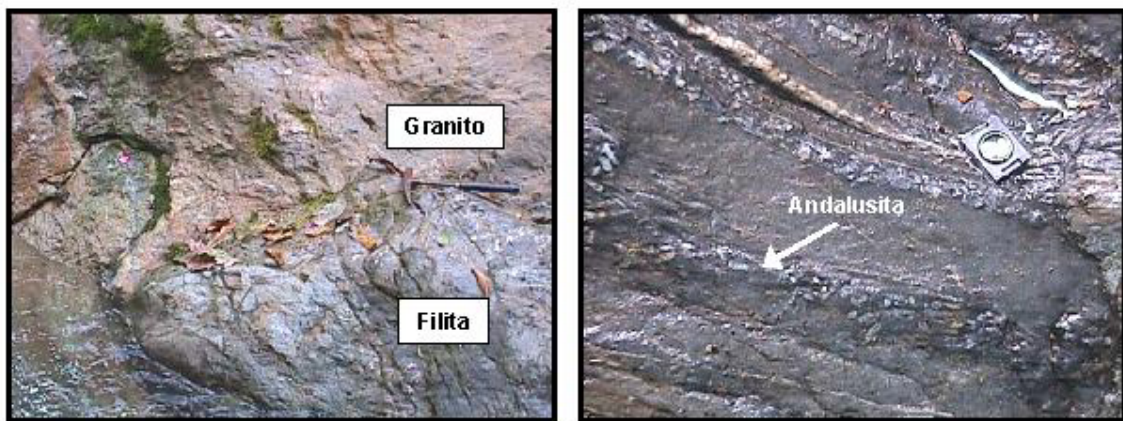


Figura 14: a) contacto intrusivo, Granito La Soledad-Formación Cerro Azul. b) intercalación de vetas de cuarzo, cristales de andalusita y material filítico negrusco, a 1,4 m del contacto

Descripción petrográfica

Se analizaron 7 secciones finas en las cuales se enfatizó sobre ciertos aspectos, tales como: la distribución del grafito, presencia de minerales índice de metamorfismo, granulometría de la textura tipo *hornfels* y en general características resaltantes del proceso de metamorfismo.

En las muestras más próximas al contacto se observan granos recrystalizados de cuarzo, con textura *hornfels* de tamaño de grano de 0,1-0,2 mm. Entre otros minerales recrystalizados, presentes en esta zona, se observa clorita y muscovita; en general se podría decir que el metamorfismo regional que antecedió al episodio

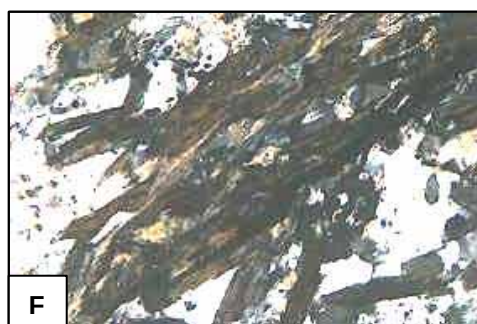
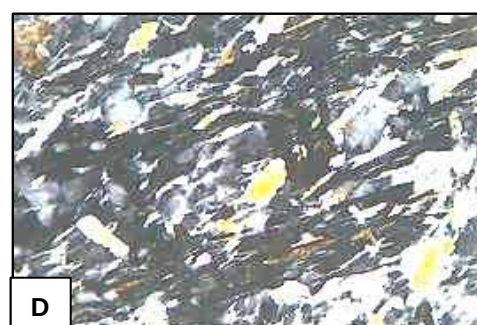
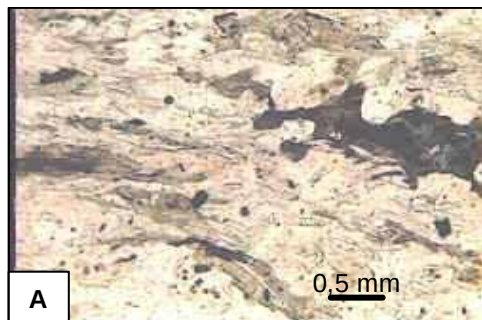


Figura 15: Micrografías tomadas a secciones finas de muestras en el contacto Granito La Soledad-

*Cerro Azul: **A** Baro 1-a (en el contacto), obj.10; **B** muestra anterior con nícoles cruzados. **C** Baro 1-b (0,4 m del contacto), obj. 10; **D** muestra anterior con nícoles cruzados. **E** Baro 1-c (0,6 m del contacto), obj.10; **F** muestra anterior con nícoles cruzados.*

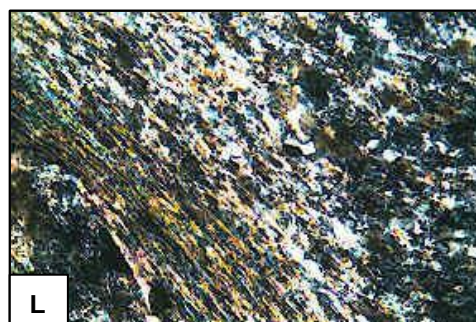
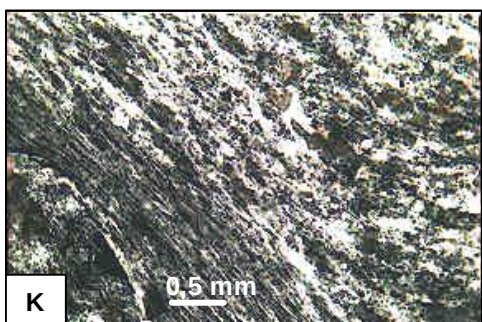
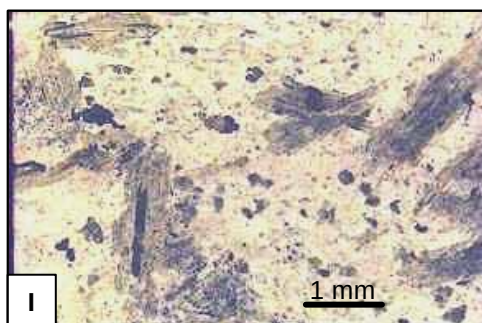
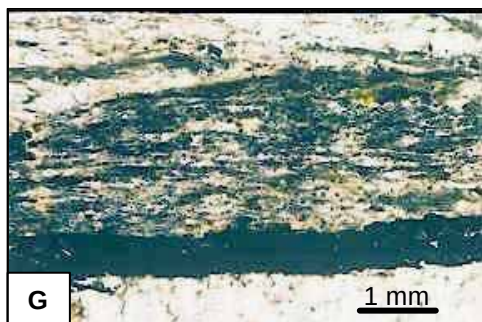


Figura 16: Micrografías tomadas a secciones finas de las muestras: G Baro 1-d (0,8 m del contacto), obj.6,3; H muestra anterior con nícoles cruzados. I Baro 1-e (1, 4 m del contacto), obj.6,3; J muestra anterior con nícoles cruzados. K Baro 1-f (4 m del contacto), obj. 10; L muestra anterior con nícoles cruzados.

intrusivo alcanzó condiciones de T y P de la facies de esquistos verdes, aunque en las muestras mas alejadas del contacto la granulometría es tan fina que no se observa claramente el ensamblaje mineralógico.

En las 3 primeras secciones, pertenecientes a los 0,6 primeros metros del contacto, se observa el material grafitoso en forma asociada, formando cúmulos, y recrystalizado en las zonas de fractura y dentro de los minerales micáceos (fig. 15 A, B, C, D, E, F). Se podría decir que la textura *hornfels* es realmente un *hornfels* esquistoso, ya que se observa cierta foliación de micas tales como muscovita, clorita y biotita. En la muestra tomada a 0,8 m del contacto (Baro1-d, fig. 16 G, H), los minerales se encuentran alineados formando vetas. Se observan vetas de cuarzo recrystalizado, seguido de una veta de material grafitoso y luego una veta de minerales micáceos de grano fino con material grafitoso disperso en ellos. En esta zona empiezan a observarse cristales de andalusita quiastolítica, es decir, con inclusiones de material carbonáceo en forma de cruz.

A los 1,4 m siguientes (Baro1-e, fig. 16 I, J), se observa nuevamente segregación del grafito en el material micáceo pero éste se dispone en forma aleatoria, que no responde a la foliación; ésta es una evidencia de que probablemente ocurrió recrystalización posterior, por actividad hidrotermal local; en muestra de mano se observan cristales de andalusita. En las dos últimas muestras, ubicadas a 4 y 7 m del contacto (Baro 1e y Baro 1f; fig. 16 K, L, fig. 17 M, N), el material grafitoso se encuentra diseminado en la matriz mineral la cual es de grano muy fino, siguiendo la foliación; la mica predominante es la muscovita, que aunque

se haga difícil de observar, se caracteriza por su color de birrefringencia. En la muestra más alejada del contacto el contenido de material grafitoso es alto y al estar disperso en la matriz no permite la distinción de otros minerales; lo particular de esta muestra es la presencia de espacios vacíos en forma poligonal, alineados siguiendo la foliación, alrededor de los cuales se observa, con nícoles cruzados, recristalización de cuarzo (fig. 17 M, N). En muestra de mano estos cristales rectangulares, parecen ser pirita alrededor de la cual se presentan cristales de cuarzo, originando esta estructura posiblemente en un evento hidrotermal.

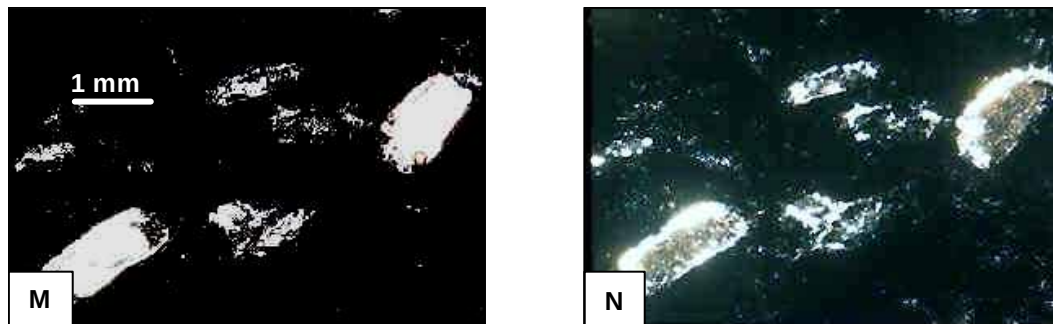


Figura 17: Micrografía de las secciones finas de la muestra Baro 1-g (7 m del contacto, M: sin luz polarizada, N muestra anterior con nícoles cruzados)

Determinación de carbono total y % grafito

Los valores de concentración de grafito, para esta zona, se muestran en la tabla 3; los valores obtenidos de carbono total ($\%C_{total}$) son equivalentes a los de grafito, debido a que no se detectó carbonatos ($\%C_{inorgánico}$) en las muestras. En la figura 18 se presenta la distribución de grafito en función de la distancia al contacto. En general se observa una disminución de esta variable a medida que la distancia al contacto disminuye; esta disminución no es gradual entre una muestra y otra, lo que puede estar asociado a la distribución original de carbono en la roca, o a la distribución heterogénea del gradiente de temperatura originado por la intrusión.

%grafito vs. Distancia al contacto

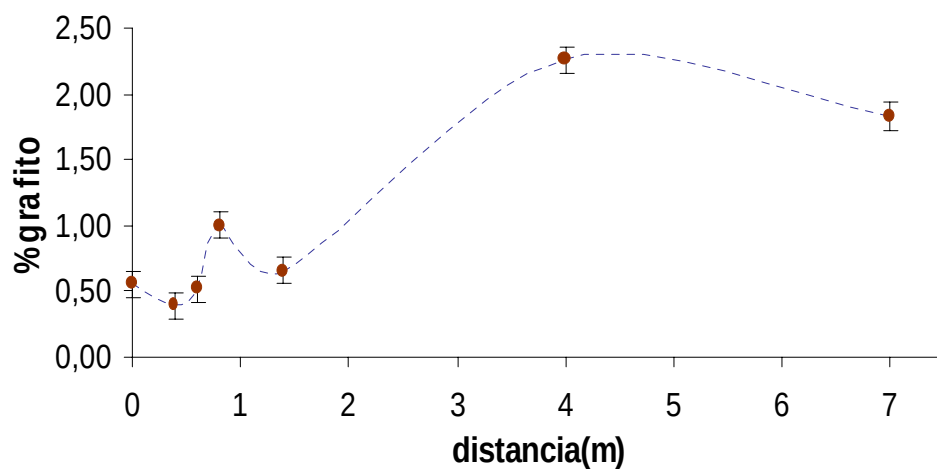


Figura 18: Distribución de grafito en el contacto La Soledad-Cerro Azul

Tabla N° 3: % grafito en el contacto La Soledad- Cerro Azul

La Soledad-Cerro Azul	
<i>d (m)</i>	%grafito +/- 0,10
0,0	0,56
0,40	0,39
0,60	0,52
0,80	1,00
1,40	0,66
4,00	2,26
7,00	1,83

El %grafito tiende a disminuir por la pérdida de carbono bien sea como CH_4 o CO_2 , y esto a su vez puede estar relacionado con la temperatura o con las reacciones entre las fases minerales presentes.

Difracción de rayos - X

En la figura 19 se muestra un ejemplo de los espectros de difracción obtenidos para las muestras de Barinas. Los espectros tomados entre $24-28^\circ$ (fig. 20.a, anexo2) son muy similares para todas las muestras, reflejando principalmente diferencias en el ancho de la banda (002), lo cual se asocia al espesor del empaquetamiento (L_c). Los parámetros obtenidos directamente de los espectros, para estas muestras, se presentan en el apéndice 3, como también los parámetros calculados a partir del ángulo $2\theta_{(002)}$ y el ancho de este pico, medido a la mitad de su altura.

En general, según clasificaciones anteriores (French, 1964; Landis, 1971; Tagiri, 1981), los valores de $d_{(002)}$ corresponden a un grafito bien ordenado y varían muy poco a lo largo de la aureola (fig. 20.a). Por el contrario, el parámetro L_c si presenta mayor variación entre las muestras de esta zona, disminuyendo a medida que la distancia al contacto aumenta (fig. 20.b), siendo en promedio mayores a 300 Å. Así mismo, los valores del grado de grafitización (GD) se asocian a un avanzado proceso de grafitización, dando un valor promedio de 70.

A partir de estos parámetros se puede inferir que el grafito original presente en la roca, antes de la intrusión, era un grafito ya bien ordenado; sin embargo, el proceso termal propició un mayor ordenamiento en las capas de grafeno, aumentando el espesor de empaquetamiento (L_c), y las dimensiones del cristal de grafito en el plano basal (L_a).

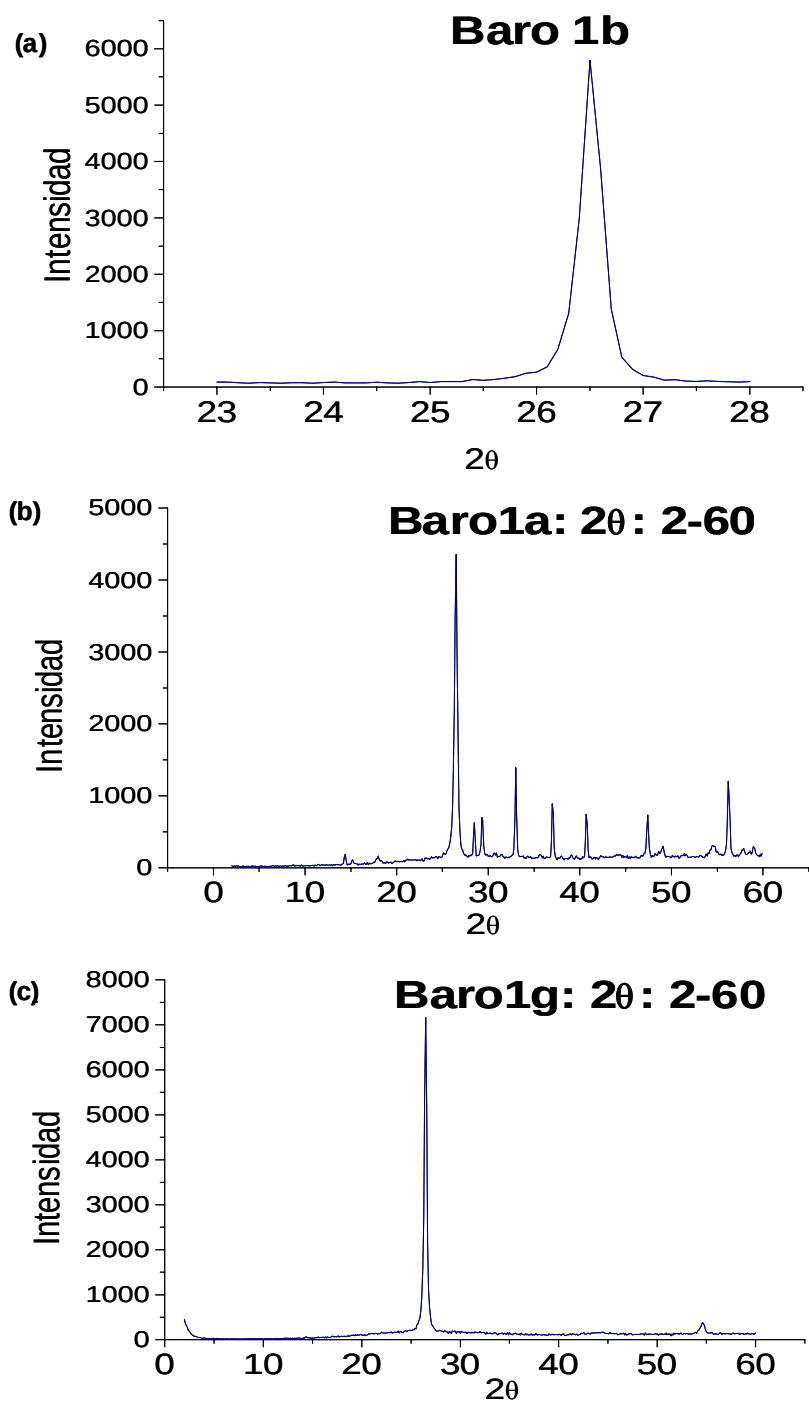


Figura 19: Espectros de difracción en las muestras de Barinas a) espectro de $2\theta = 24^\circ - 28^\circ$; b) espectro de las muestras cercanas al contacto; c) espectro de las muestras mas alejadas del contacto

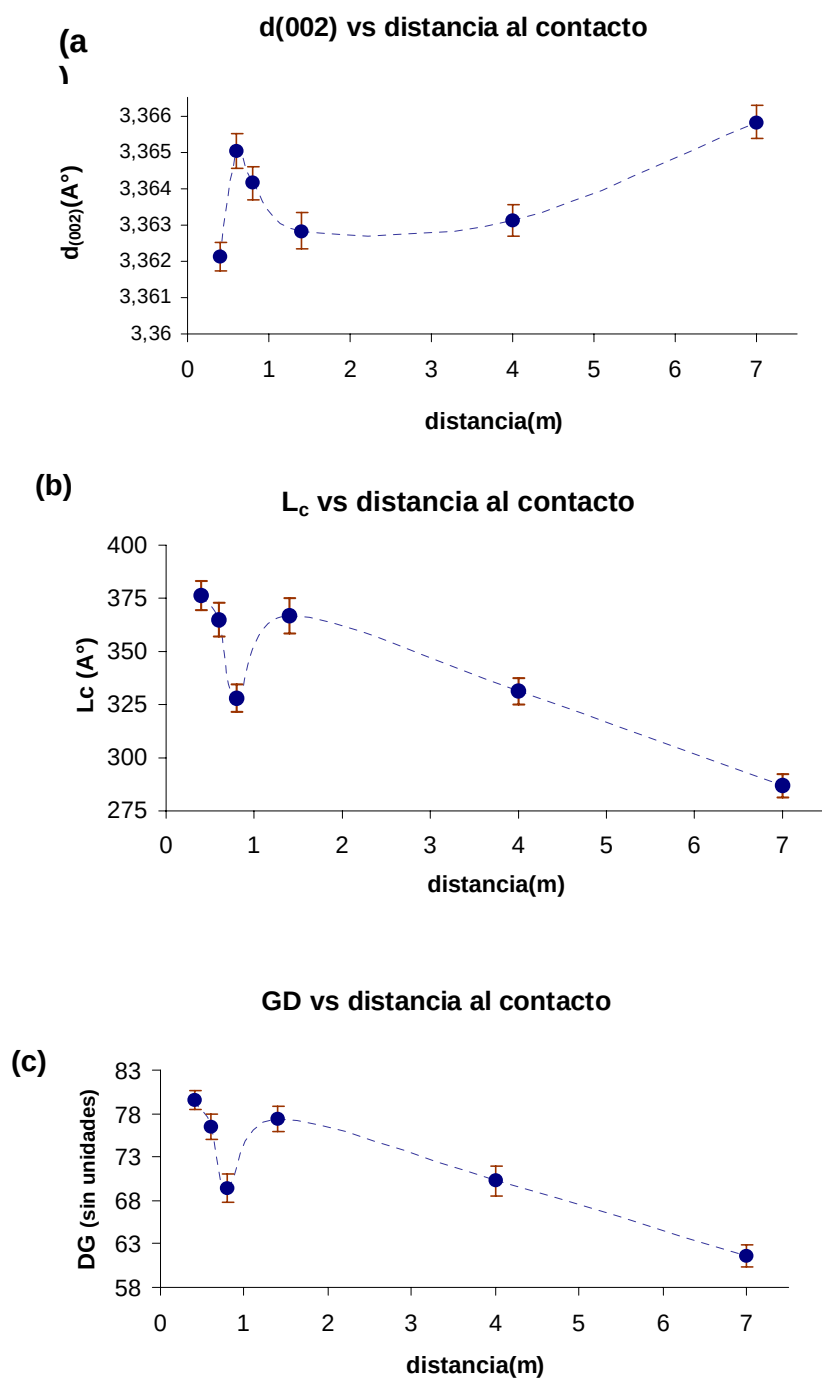


Figura 20: parámetros cristalinicos extraídos de DRX para el contacto La Soledad-Cerro Azul a) d(002); b) L_c; c) GD

El valor de $d_{(002)}$ no varía en gran medida, por que se alcanzó un valor mínimo promedio de separación entre las capas de grafeno, que corresponde a la separación óptima, a partir de este punto el avance del proceso de grafitización está determinado por el aumento en las dimensiones de L_c y L_a . La figura 21 es una comparación entre la relación de $d_{(002)}$ y L_c encontrada por Tagiri, (1981) y la obtenida en este estudio, en la zona del contacto La Soledad- Cerro Azul; este gráfico representa la ubicación de dichas muestras dentro del proceso de grafitización, según la técnica de DRX; debido a la poca resolución de los picos (110) y (100) no fue posible determinar el valor de L_a por esta técnica.

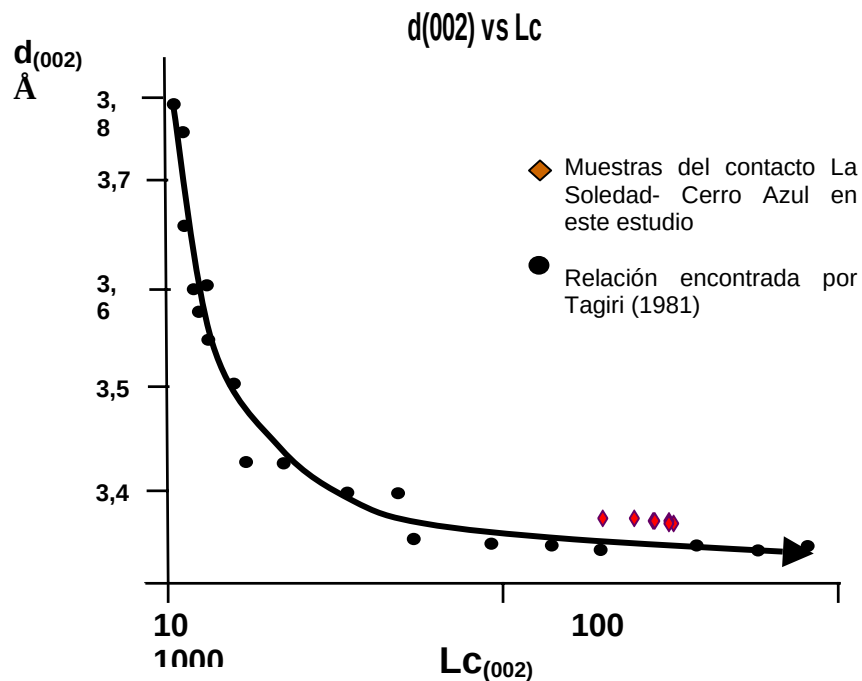


Figura 21: Relación entre los parámetros $d_{(002)}$ y L_c , para las muestras de Barinas, en comparación a la relación encontrada por Tagiri, (1981).

La muestra más cercana al contacto, en esta primera zona, no fue empleada para evaluar la variación de los parámetros cristalográficos, ya que presentaba valores muy dispersos del total; esta anomalía puede deberse a la poca cantidad de grafito que se logró enriquecer de esta muestra, la presencia de poco material grafitoso crea problemas en el momento de precisar los valores de $d_{(002)}$ y L_c . La alta concentración de otras fases minerales en esta muestra se observa en la figura 19.b, la presencia de otros picos que fueron identificados como pirita y calcopirita podrían estar afectando la señal del pico $d_{(002)}$; en la figura 19.c se observa ausencia de estas fases minerales a medida que la distancia al contacto aumenta.

A partir de la ecuación propuesta por Wada *et al.*, (1994) (ec. 4), para litología pelítica asociada a terrenos de metamorfismo regional, se determinó la máxima temperatura del metamorfismo en ésta zonas. La variación de temperaturas a lo largo de la aureola se muestra en la figura 22; encontrándose para el contacto La Soledad -Cerro Azul, una temperatura de contacto de $528 \pm 10^\circ\text{C}$ con un rango de temperaturas que va de 528 a 480°C (temperatura de la muestra más alejada del contacto). El gradiente termal (variación de la temperatura con la distancia) aproximado para esta zona, se estima ser de $-6,9^\circ\text{C/m}$.

Estos valores del gradiente de temperatura, permiten inferir que en la zona de Barinas la roca estuvo sometida a un alto flujo de calor y por un corto tiempo, es decir, se enfrió rápido. Esta variación en el gradiente de temperatura puede ser originada por la presencia de minerales hidratados en la roca caja o por la acción de fluidos magmáticos provenientes de la intrusión (Turner, 1968). En este contacto metamórfico la actividad hidrotermal es evidente, por lo que el vapor de agua proveniente de la deshidratación de los minerales micáceos y el agua proveniente del granito, pudieron disminuir la temperatura de la aureola en mayor grado y en menor tiempo.

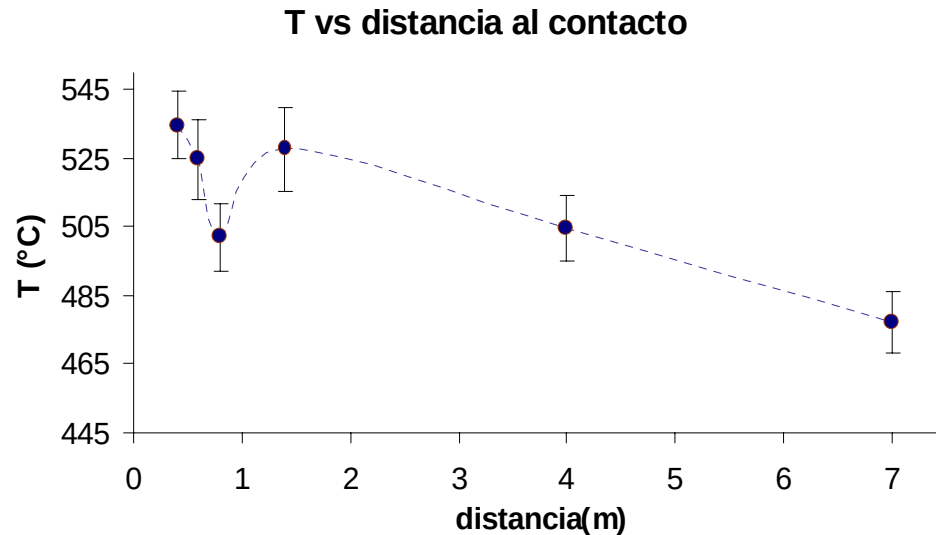


Figura 22: Distribución de temperaturas en la zona del contacto La Soledad – Cerro Azul

En esta zona se observa que la disminución de temperaturas no es gradual, este comportamiento también se observa en la distribución de los parámetros cristalográficos. La zona de mayor dispersión en las gráficas presentadas en las figuras 20 y 22 coinciden con la aparición de mineralizaciones de andalusita y vetas de cuarzo, indicando que en esta zona la actividad hidrotermal afectó localmente el gradiente de temperatura.

Espectroscopía Raman

En la figura 23.a se muestra un ejemplo del espectro Raman obtenido para las muestras del contacto La Soledad-Cerro Azul; la forma de este espectro y la frecuencia de aparición de los picos característicos coinciden con lo establecido por diferentes autores (Wopenka y Pasteris, 1993; Beysac *et al*, 2002), como asociados a materiales grafitosos altamente ordenados, de alto grado metamórfico.

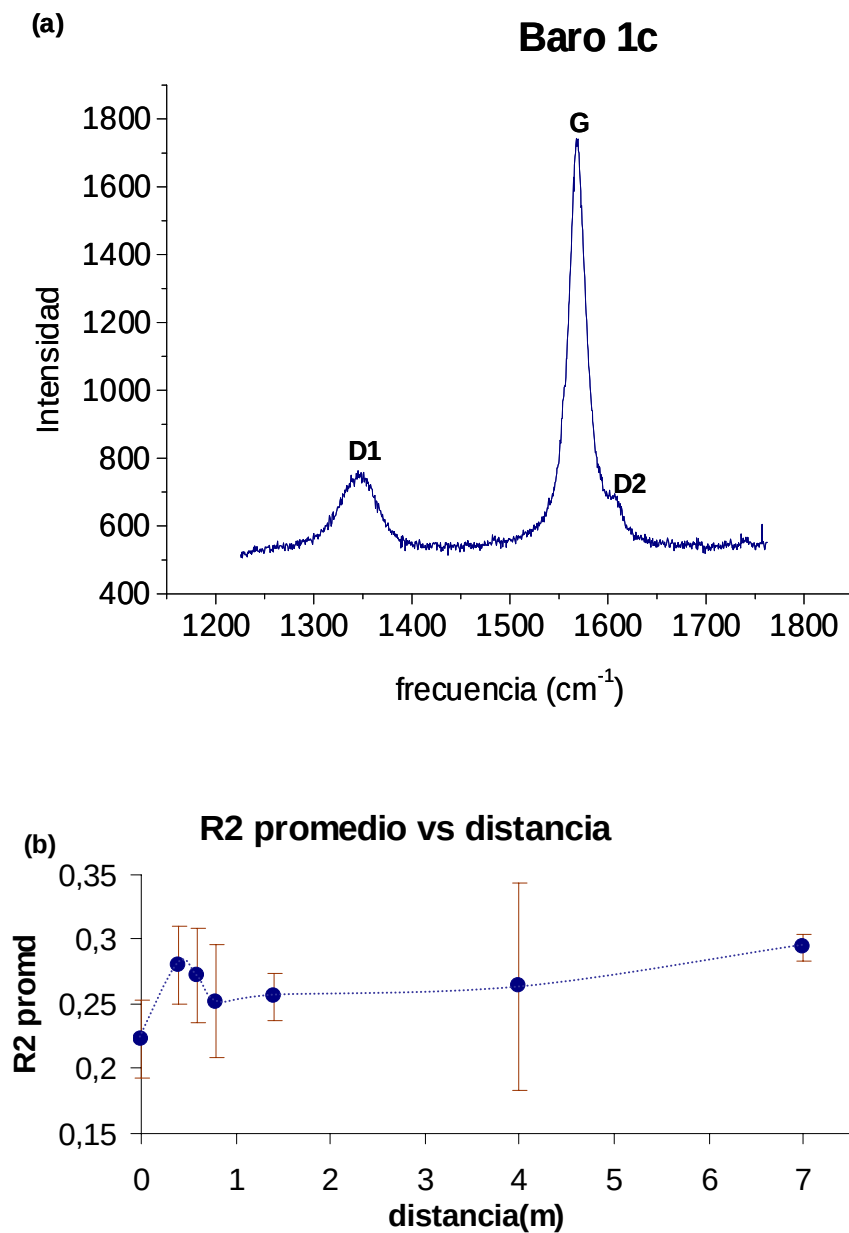


Figura 23: a) Ejemplificación de los espectros Raman de la muestra en el contacto La Soledad- Cerro Azul; b) Relación R2 vs. temperatura para esta zona

En general, la forma de los espectros se mantiene muy similar para todas las muestras de esta zona (apéndice 4); a partir de éstos se determinaron las áreas, amplitudes e intensidades de los picos presentes a las frecuencias de 1350, 1570 y 1610 cm^{-1} , correspondientes a las bandas D1, G y D2, respectivamente (apéndice 5).

En la figura 23.b se muestra la distribución de la relación de áreas R2, a medida que aumenta la distancia al contacto; los valores de R2 disminuyen en las cercanías del contacto (apéndice 6), lo cual está relacionado con una proporción de orden/desorden mayor, es decir, las muestras en las cercanías del contacto se encuentran mas ordenadas. El error presente, en la determinación de los parámetros en cada muestra puede estar asociado a las heterogeneidades del material grafitoso, presentes en la misma, o a la orientación de los granos de grafito; sin embargo, para evaluar en mejor grado este parámetro se deben medir por lo menos 10-15 puntos en una misma muestra.

La máxima temperatura de contacto se determinó empleando la ecuación originada por Beysac et al (2002), empleando el valor de R2. La variación del gradiente de temperaturas, se muestra en la figura 24; la máxima temperatura encontrada para la zona del contacto La Soledad - Cerro Azul, se encuentra en 528°C +/- 16 °C y la temperatura de la muestra más alejada del contacto es de 510°C. La variación de temperatura con la distancia, se estimó en -2,6 °C/m, según la fig.25. En las gráficas obtenidas por los estudios de Raman se observan, al igual que en los estudios de DRX, zonas de alta dispersión en los parámetros de R2 y temperatura; coincidiendo, así mismo, con las zonas en donde están presentes los cristales de andalusita y una alta concentración de vetas de cuarzo.

Otro parámetro evaluado de esta técnica fue la relación de intensidades (D1/G), con la finalidad de calcular el parámetro L_a por el gráfico propuesto por Tuinstra y Koenig (1970) (tabla 5, fig. 25). Para las muestras de Barinas el valor promedio de este parámetro varía desde 300 a 200 Å a medida que aumenta la

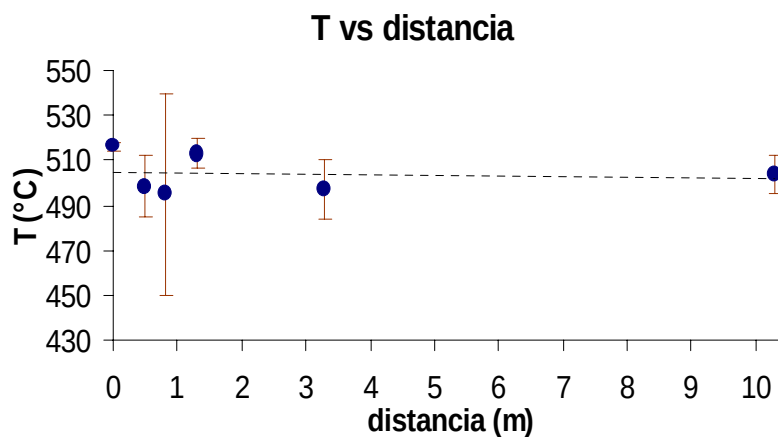


Figura 24: Distribución de temperaturas, determinadas por Raman en la zona de Barinas.

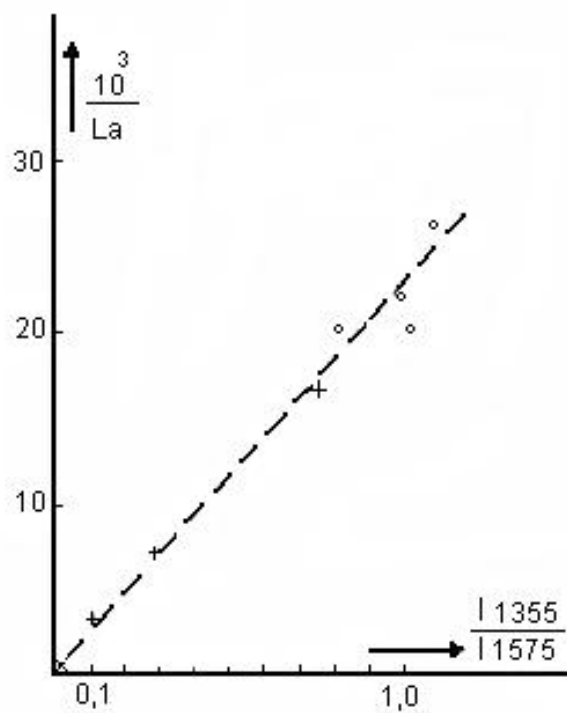


Figura 25: Gráfica de La vs. I_{D1}/I_G , propuesta por Tuinstra y Koenig (1970)

Tabla N° 4: Parámetro L_a calculado a partir de la relación de intensidades de las bandas D1 y G.

<i>muestra</i>	I_{D1}/I_G	<i>La A</i>
baro 1a	0,137	
baro 1b	0,175	300
baro 1c	0,180	a
baro 1d	0,160	200
baro 1e	0,153	
baro 1f	0,163	
baro 1g	0,194	

distancia al contacto. Estos valores se deben tomar como una aproximación a este parámetro ya que otros estudios (Cuesta *et al.*, 1998) han determinado que se pueden cometer errores graves, especialmente para muestras pobremente organizadas. Además, no hay una ecuación que permita determinar con precisión este dato por lo cual se realizó una extrapolación sobre la gráfica presentada por Tuinstra y Koenig (1970).

Isótopos estables de ^{13}C y ^{12}C

En La Tabla 5 se presentan los valores obtenidos del análisis isotópico, para esta zona. En general se observa que estos valores presenta un promedio en $\delta^{13}\text{C}$ de $-27,4\text{‰}$. Este valor promedio de $\delta^{13}\text{C}$ corresponde al reportado para material carbonáceo de origen biogénico.

Tabla N° 5: Composición isotópica de las muestras del contacto La Soledad- Cerro Azul

<i>MUESTRA</i>	$\delta^{13}\text{C}_{VPDB}$ +/- 0,2 ‰	<i>distancia(m)</i>
BARO 1A	-27,5	0,0
BARO 1B	-26,3	0,4
BARO 1C	-27,1	0,6
BARO 1D	-27,2	0,8
BARO 1E	-27,5	1,4
BARO 1F	-27,7	4,0
BARO 1G	-28,3	7,0

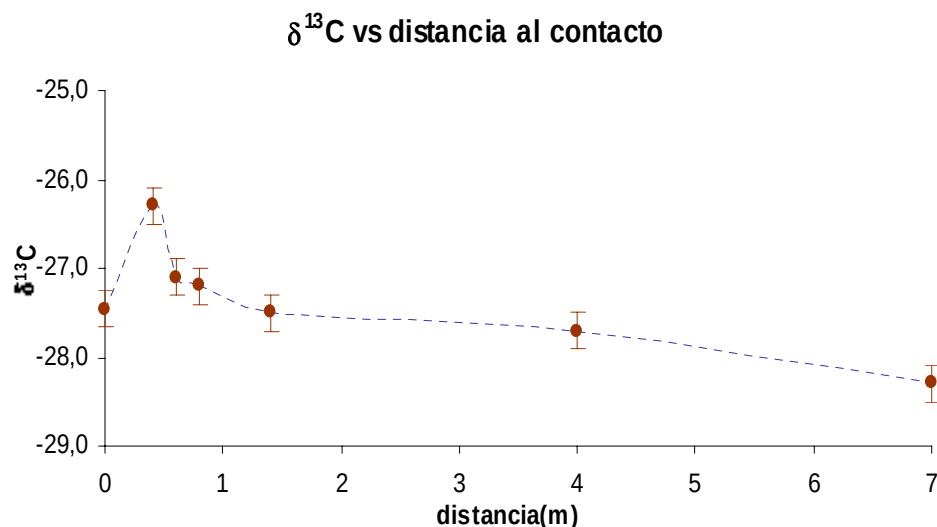


Figura 26: Distribución de $\delta^{13}\text{C}$ en el contacto La Soledad – Cerro Azul

En la figura 26 se muestran la distribución de los valores isotópicos en función de la distancia al contacto; en general, se observa disminución hacia valores más negativos de $\delta^{13}\text{C}$, es decir a medida que la distancia al contacto aumenta las muestras se enriquecen en el isótopo liviano. Esta variación puede ser originada por efecto del gradiente de temperatura o por la acción y composición de los fluidos en equilibrio con el material grafitoso.

Para evaluar este comportamiento se estudió la relación de $\delta^{13}\text{C}$ con el contenido de carbono en la roca (%grafito), como se observa en la figura 27. La correlación entre estos dos parámetros, es relativamente baja, lo que puede indicar que posiblemente parte del carbono que se está liberando, lo hace en forma de CH_4 al reaccionar el grafito con el vapor de agua presente, perdiéndose ^{12}C ; sin embargo, podría estarse formando también CO_2 originado por la reacción entre el grafito y

otras fases minerales (Hoefs y Frey, 1976; Morikiyo, 1986), por lo que se evidencia una disminución del %grafito pero no necesariamente ésta debería correlacionar con una variación significativa en los valores isotópicos, ya que bajo la suposición anterior, ocurriría un equilibrio entre la cantidad de ^{12}C y el ^{13}C que salen del sistema. La liberación de CO_2 se favorece si ocurren reacciones de fraccionamiento en equilibrio, bajo estas condiciones la especie que forma el enlace más estable con oxígeno es el isótopo pesado; por otra parte, la liberación de metano, además de estar sujeta a reacciones de equilibrio en las cuales la especie isotópica que forma el enlace más estable con el hidrógeno es el ^{12}C , se origina por condiciones cinéticas en donde al incrementarse el gradiente de temperatura, se favorece la ruptura del enlace más lábil de ^{12}C - ^{12}C .

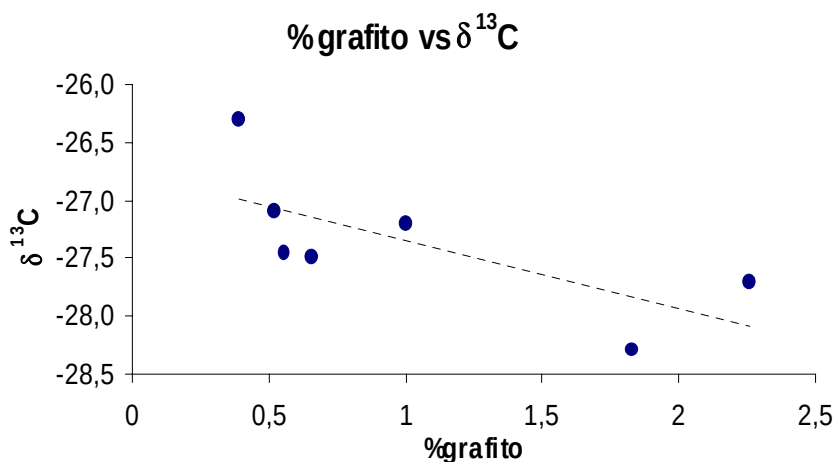


Figura 27 Relación de $\delta^{13}\text{C}$ vs %grafito para la aureola La Soledad- Cerro Azul

En la figura 28 se observa la relación entre los gradientes de temperaturas metamórficas, determinadas por técnicas de DRX (28.a) y Raman (28.b), para esta zona, y los valores de $\delta^{13}\text{C}$. No se observa una clara correlación entre la temperatura determinada por DRX y Raman con los valores isotópicos; se observa que la pendiente de las líneas de regresión son positivas indicando que en general hay un aumento en los valores de $\delta^{13}\text{C}$ al aumentar la temperatura metamórfica. Esto

corroborar lo expuesto anteriormente y concuerda con estudios previos (Hoefs y Frey, 1976; Morikiyo, 1986), indicando que la variación isotópica no está únicamente relacionada con la temperatura, sino que además se puede asociar a otros factores como por ejemplo la actividad de fluidos ígneos, facies minerales presentes y fugacidades de oxígeno, aunque estos a su vez no se pueden desligar de la temperatura.

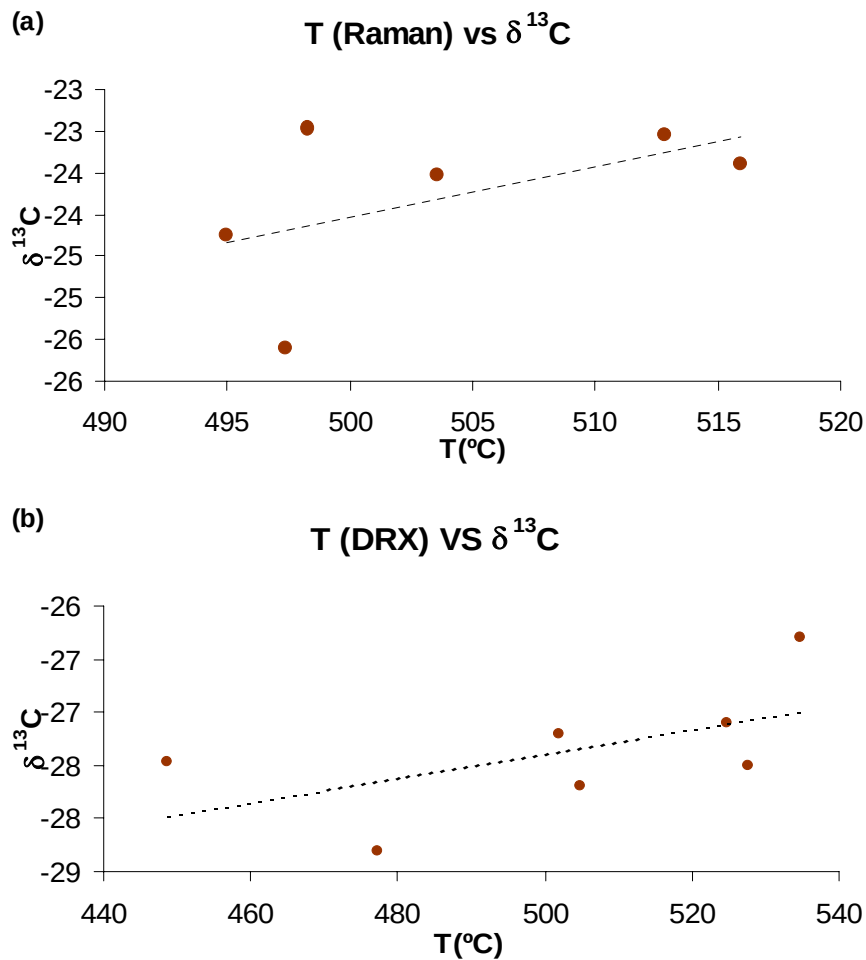


Figura 28: a) Relación de $\delta^{13}\text{C}$ con la temperatura calculada por la técnica de DRX; b) Relación de $\delta^{13}\text{C}$ con la temperatura calculada por Raman. Gráficas para la zona del contacto La Soledad-Cerro Azul

Por los aspectos antes mencionados se puede inferir que los valores isotópicos presentes en la aureola metamórfica estudiada, no son parámetros de caracterización que se relacionen con el avance del proceso de grafitización, ya que este último es afectado en mayor grado por la temperatura. Aunque se observa que el proceso de intrusión está afectando de una manera u otra los valores isotópicos, el grado de cristalinidad del grafito no puede ser inferido por la variación en este parámetro.

CONTACTO GRANODIORITA DE EL CARMEN – FORMACIÓN EL ÁGUILA:

Descripción del afloramiento

El contacto ígneo - metamórfico se encuentra bastante diaclasado y alterado por la presencia óxidos de hierro; la filita se observa altamente hornfelizada por lo que tiende a confundirse con la granodiorita. Debido a lo altamente fragmentada que se encuentra la zona, la ubicación exacta del contacto se hace difícil, la mejor evidencia es el color gris claro que presenta la filita en esta zona (fig. 29.a). La aureola de contacto es de aproximadamente 11 m; en el primer metro la foliación es incipiente de grano muy fino, observándose algunas vetillas de cuarzo y el color de la filita va haciéndose gris oscuro. A partir de los 1,3 m se observa la roca mas foliada y las vetas de cuarzo se hacen más notorias. En los 3 m aparecen cristales de andalusita de 0,5 - 0,7 cm de longitud y su aparición coincide con la presencia de vetas de cuarzo de aproximadamente 1 cm de espesor y con cristales de biotita. En la zona más alejada del contacto se observa una zona ligeramente plegada con presencia de cristales de biotita de aproximadamente 1 cm de longitud.



Figura 29: a) contacto metamórfico granodiorita El Carmen- Miembro El Balcón. b) vetas de cuarzo cortando la foliación

La filita es altamente cuarzosa, y aunque su color se hace cada vez más gris, la cantidad de material grafitoso es baja, por lo menos mucho menor que en el contacto metamórfico entre el granito La Soledad – Formación Cerro Azul. Se observan vetas de cuarzo de poco espesor pero cortando la foliación (fig.29.b), posiblemente ocupando zonas de fracturas lo que hace pensar que se originaron por acción hidrotermal.

Descripción petrográfica

En la sección fina de la muestra más próxima al contacto (fig.30 Ñ, O), se puede observar una textura *hornfels* de grano fino, de cristales de cuarzo recrystalizados; el grafito se encuentra concentrado en las zonas de contacto entre los granos de cuarzo, aunque está en muy poca cantidad. En las tres zonas siguientes, a 0,5 y 0,8 m del contacto (fig. 30 P, Q, fig. 31 R, S, T, U), se observa el material grafitoso concentrado en las micas presentes, las cuales en su mayoría son biotita y clorita, aunque esta última se presenta en granos muy finos; la orientación del material micáceo le otorga cierta foliación a la muestra.

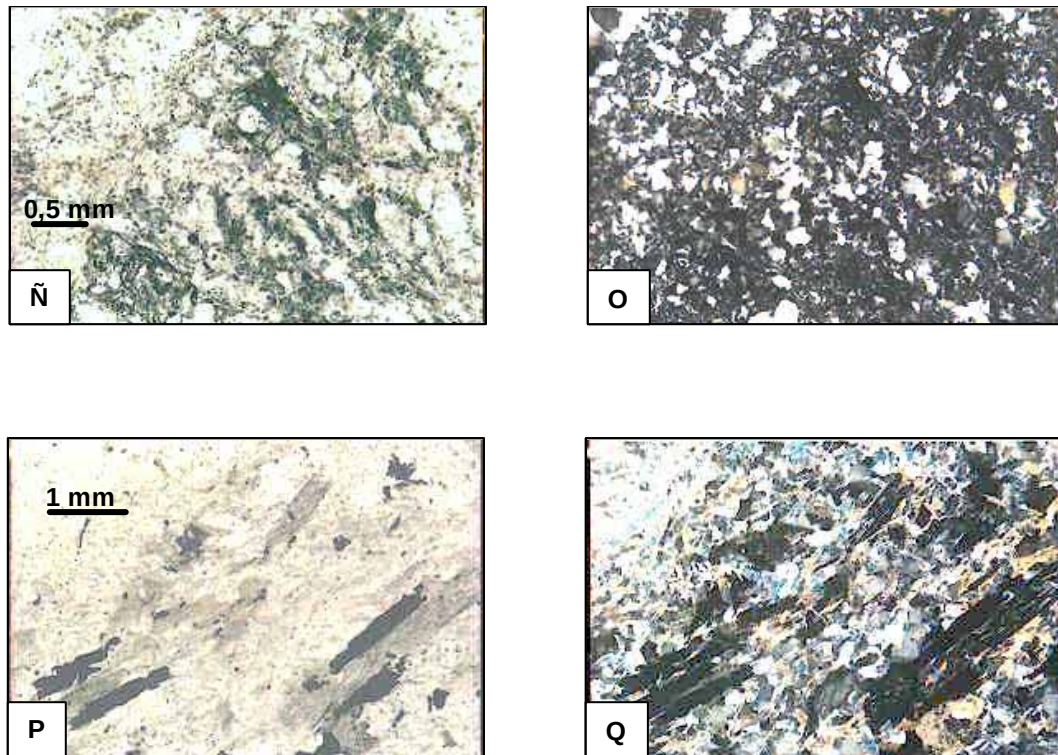


Figura 30: Micrográfías tomadas de sección fina de las muestras del contacto El Carmen- Miembro El Balcón Ñ Mero 1-a (zona de contacto), obj10; O muestra anterior con nícoles cruzados. P Mero 1-b (0,5 m del contacto), obj. 6,3; Q muestra anterior con nícoles cruzados.

En la muestra siguiente, tomada a los 3,3 m del contacto (Mero 1-e) se observa disminución del tamaño de grano del material micáceo, y el material grafitoso se encuentra disperso en la matriz mineral. En esta zona (fig, 31 V) aparecen minerales tipo andalusita en cristales porfídicos de aproximadamente 5 – 7 mm de longitud, que no siguen la foliación. En la muestra mas alejada del contacto, a 10,3 m (Mero 1f, fig. 31 W) no se observan cristales de andalusita, por el contrario se observan múltiples vetillas de cuarzo sin orientación, lo que evidencia posible actividad hidrotermal; la granulometría de los minerales presentes en la matriz mineral es demasiado fina para distinguirlos e identificarlos, aunque en muestra de mano se observan pórfidos de biotita.

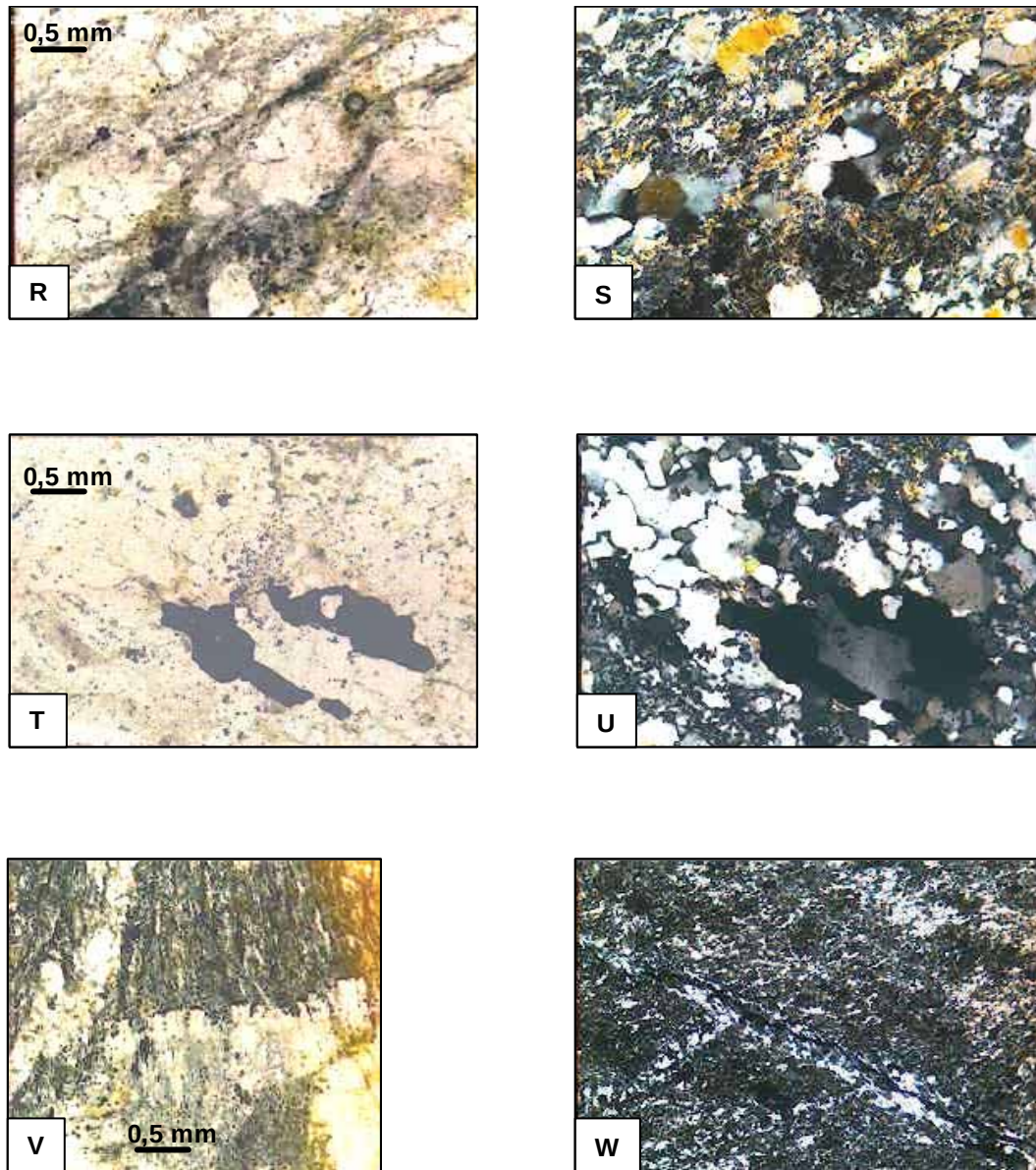


Figura 31: Micrografías tomadas de secciones finas de las muestras: **R** Mero 1-c (0,8m del contacto) obj.10; **S** muestra anterior con nícoles cruzados. **T** Mero 1-d (1,3 m del contacto), obj. 10; **U** muestra anterior con nícoles cruzados. **V** Mero 1-e (3,3 m del contacto), obj.6,3. **W** Mero 1-f(10,3 m del contacto) con nícoles cruzados, obj.10.

En general, en este contacto metamórfico la actividad hidrotermal no es tan evidente, ya que solo se observan algunas vetas de cuarzo de pequeño espesor y cristales de biotita, ambas manifestaciones asociadas a cristalización de andalusita. En sección fina se observa que el material grafitoso se concentra en forma de cúmulos o asociado a las micas, en los primeros metros de la aureola; en la zona más alejada al contacto, éste se encuentra disperso en la matriz mineral.

Determinación de carbono total y %grafito

Los valores de concentración de grafito para esta zona, se muestran en la tabla 6. En la figura 32 se presenta la distribución de grafito en función de la distancia; al igual que en la primera zona, descrita anteriormente, se observa una disminución de esta variable a medida que la distancia al contacto disminuye; la variación en los valores de concentración de grafito es menor en el contacto El Carmen – Miembro El Balcón, que en las muestras del contacto La Soledad-Cerro Azul. Así mismo la disminución de este parámetro no es gradual, indicando posiblemente alteraciones locales del gradiente térmico.

Tabla N° 6: % grafito en el contacto El Carmen- Miembro El Balcón

El Carmen-Miembro El Balcón	
<i>d (m)</i>	<i>%grafito +/- 0,10</i>
0,00	0,02
0,50	0,05
0,80	0,02
1,30	0,04
3,30	0,27
10,30	0,18

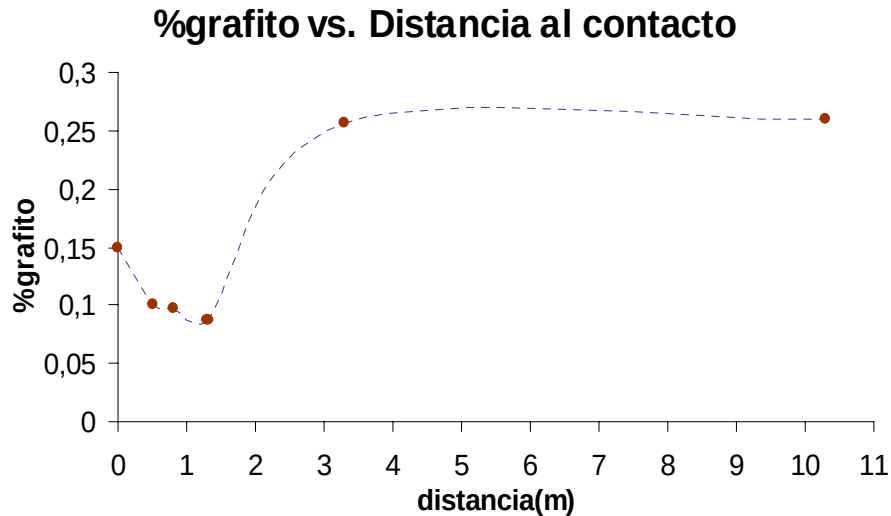


Figura 32: Distribución de grafito en el contacto El Carmen – Miembro El Balcón

Si se considera a la última muestra de cada zona como representativa de la roca original, antes de la intrusión o menos afectada por ésta, se infiere que la Formación Cerro Azul presenta mayor contenido de material grafitoso, que el Miembro El Balcón.

Difracción de rayos – X

En la figura 33 se presentan los espectros de difracción para esta zona. Se observa que la resolución de éstos está siendo afectada, mayormente en las primeras muestras por la cantidad de grafito presente, y aunque no se observan minerales como piritita (fig 33.b y c), el contenido de cuarzo en estas muestras es muy alto. La señal del cuarzo, al encontrarse justo al mismo nivel que la del grafito, opaca la señal de este último. Por tal motivo los valores cristalográficos obtenidos para esta zona (apéndice 3), por DRX, están sujetos a considerables errores.

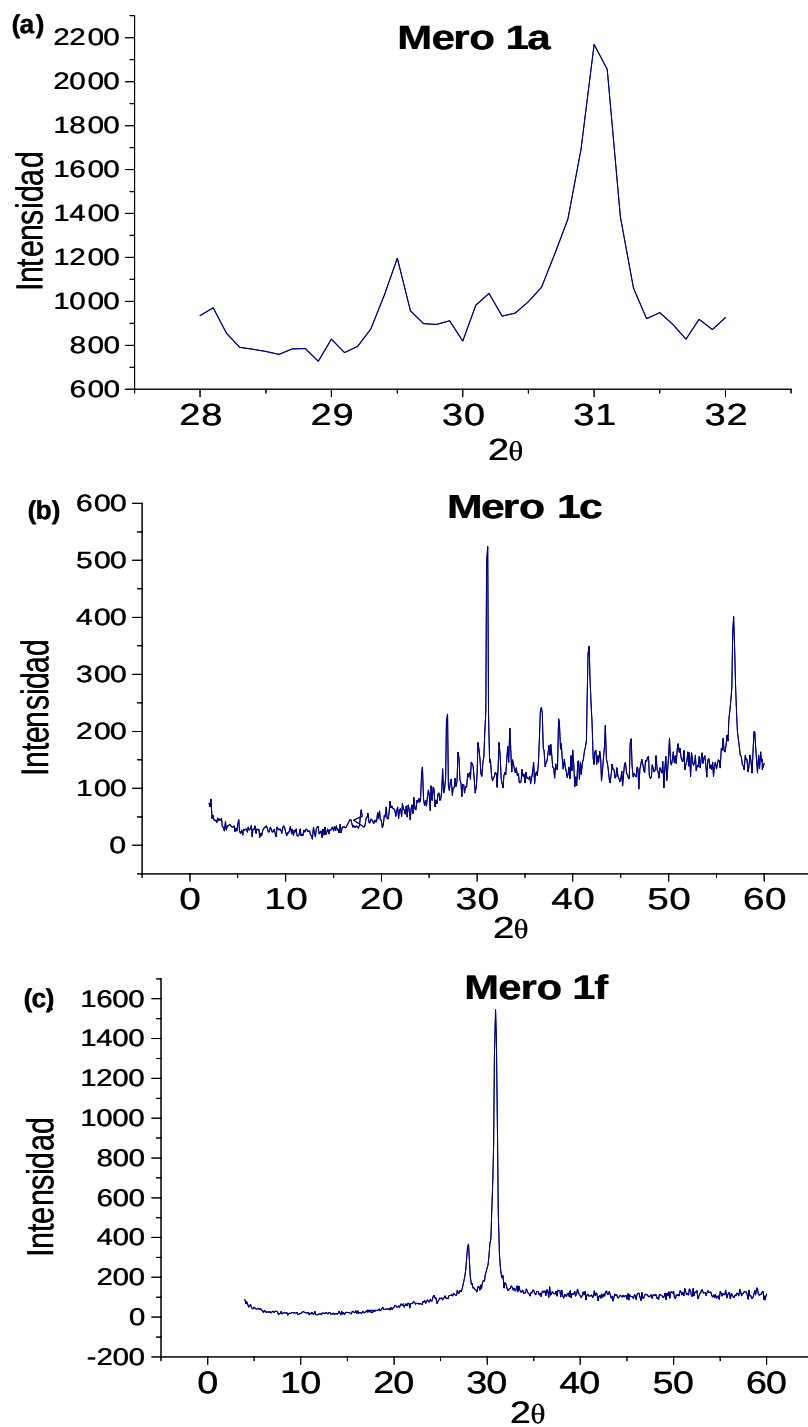


Figura 33: a) espectros de difracción para muestras del contacto El Carmen – Miembro El Balcón medidos de 28 a 32° ; b) espectros medidos a 2θ de $2 - 60^\circ$

En la figura 34 se muestra la representación gráfica de los valores de $d_{(002)}$, L_c y GD , para el contacto El Carmen-Miembro El Balcón, en función de la distancia al contacto, en estas gráficas se omitieron las muestras que presentaban mayor contenido de cuarzo (Mero 1c y Mero 1d). Aunque tienen cierto error asociado, se pueden hacer inferencias generales para esta zona; los valores de los parámetros cristalinos indican que el grafito presente está bien ordenado y que este ordenamiento decrece a lo largo del contacto, esta disminución de los parámetros $d_{(002)}$, L_c y GD , no es tan marcada como en Barinas, posiblemente debido a diferencias en el gradiente de temperatura que afectó a ambas zonas. Por otra parte, valores de L_c y GD son menores que los determinados para el material grafitoso presente en Barinas, lo cual refleja un menor grado de grafitización para el grafito en esta zona, lo que a su vez debe estar asociado con una menor temperatura del contacto metamórfico.

Al igual que para la zona anterior, se empleó la ecuación 4, propuesta por Wada *et al.*, (1994), para litología pelítica asociada a terrenos de metamorfismo regional, para determinar la máxima temperatura del metamorfismo en la zona de Mérida. La variación de temperaturas a lo largo de la aureola se muestra en la figura 36 encontrándose en el contacto El Carmen - Miembro El Balcón una temperatura de $455 \pm 50^\circ\text{C}$ y la temperatura de la zona más alejada de este fue de $434 \pm 50^\circ\text{C}$. El gradiente termal (variación de la temperatura con la distancia) aproximado para esta zona, se estima ser de $- 2,1^\circ\text{C/m}$.

Estos valores del gradiente de temperatura, permiten inferir que para la zona de Mérida, fue intruida por un cuerpo más frío que el granito que intrusiónó la Formación Cerro Azul, pero el gradiente de temperatura se mantuvo invariante, por más tiempo, es decir el enfriamiento fue mas lento. En Mérida las evidencias geológicas indican que la actividad hidrotermal fue incipiente; además, la roca posee

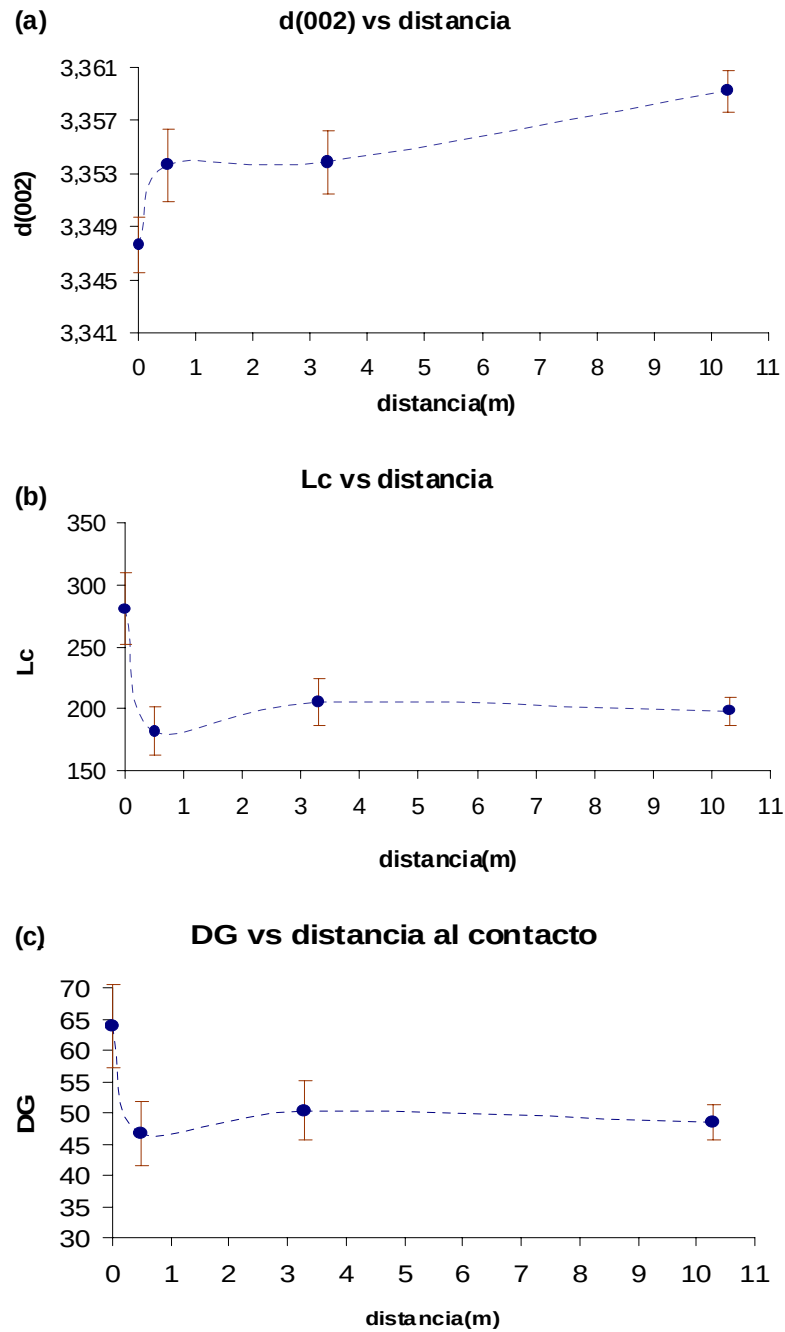


Figura 34: Parámetros cristalinos obtenidos por DRX, para la zona de contacto El Carmen – Miembro El Balcón; a) $d_{(002)}$; b) Lc; c) GD.

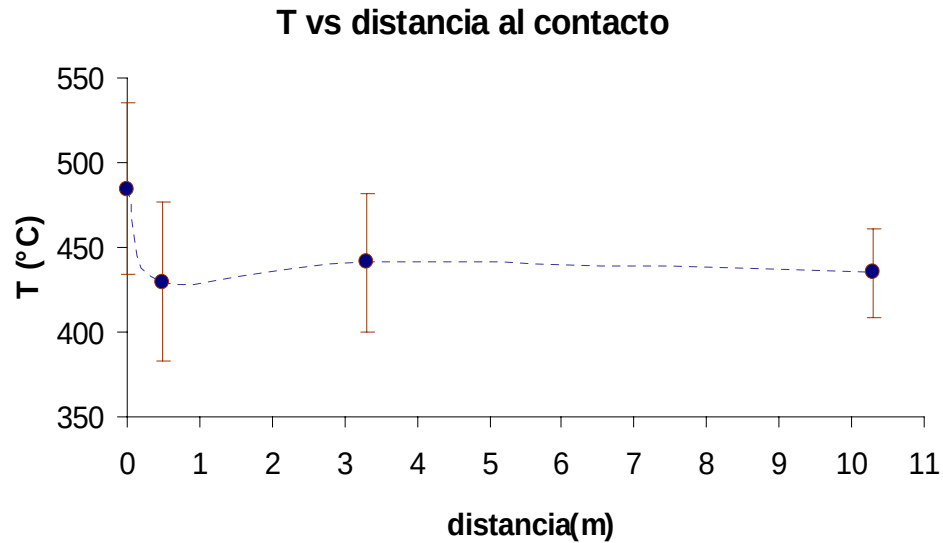


Figura 35: Distribución de temperaturas en la zona de contacto El Carmen – Miembro El Balcón.

muy bajo contenido de minerales micáceos, asociados a alto contenido de agua de poro, por lo que se puede inferir que el contacto intrusivo fue “seco”, lo cual propicia que la variación de la temperatura a lo largo de la aureola sea baja.

En esta zona se observa que la disminución de temperaturas tampoco es gradual; y nuevamente la zona de mayor dispersión en las gráficas presentadas en las figuras 34 y 35 coincide con la aparición de mineralizaciones de andalusita y vetas de cuarzo.

Espectroscopía Raman

Los espectros obtenidos para la zona de Mérida se presentan en la figura 36 éstos presentan cierta diferencia con los de la zona anterior. Se observan los mismos picos que para Barinas, a frecuencias similares, pero su resolución varía considerablemente; el pico D2 se presenta como una barriga amplia sobre el pico G,

por lo cual se hace difícil resolverlos para calcular el área de cada uno (apéndice 5).

En muestras más alejadas del contacto (fig. 36.b) se observa una línea base irregular, y, además, la banda D3 reportada por Beyssac *et al*, (2002). Estas características reflejan un menor grado de ordenamiento para las muestras de esta zona, en comparación a la zona de Barinas, lo cual se refleja en la figura 37, que presenta la variación de R2 con la distancia al contacto. El valor de R2 es mayor que el observado en Barinas (apéndice 6), y la variación de este parámetro entre las muestras es poco evidente. Esto refleja la presencia de un mayor gradiente de temperaturas en la zona de Barinas lo que afectó en mayor grado la distribución del parámetro R2.

La variación del gradiente de temperaturas en esta zona, se muestra en la figura 39. Para la zona de contacto El Carmen - Miembro El Balcón, la temperatura máxima determinada es menor que para la zona anterior, siendo de $505^{\circ}\text{C} \pm 16^{\circ}\text{C}$, y la temperatura de la muestra más alejada del contacto sólo es menor a ésta por 2°C . El gradiente de temperatura se estimó en $-0,3^{\circ}\text{C/m.}$, según la fig.39. Los gradientes de temperatura observados en ambas zonas por esta técnica, coinciden considerablemente con lo observado en difracción de rayos-X, ya que este parámetro varía en mayor grado para el contacto La Soledad- Cerro Azul, que para el contacto El Carmen – Miembro El Balcón. Así mismo las temperaturas máximas del proceso de

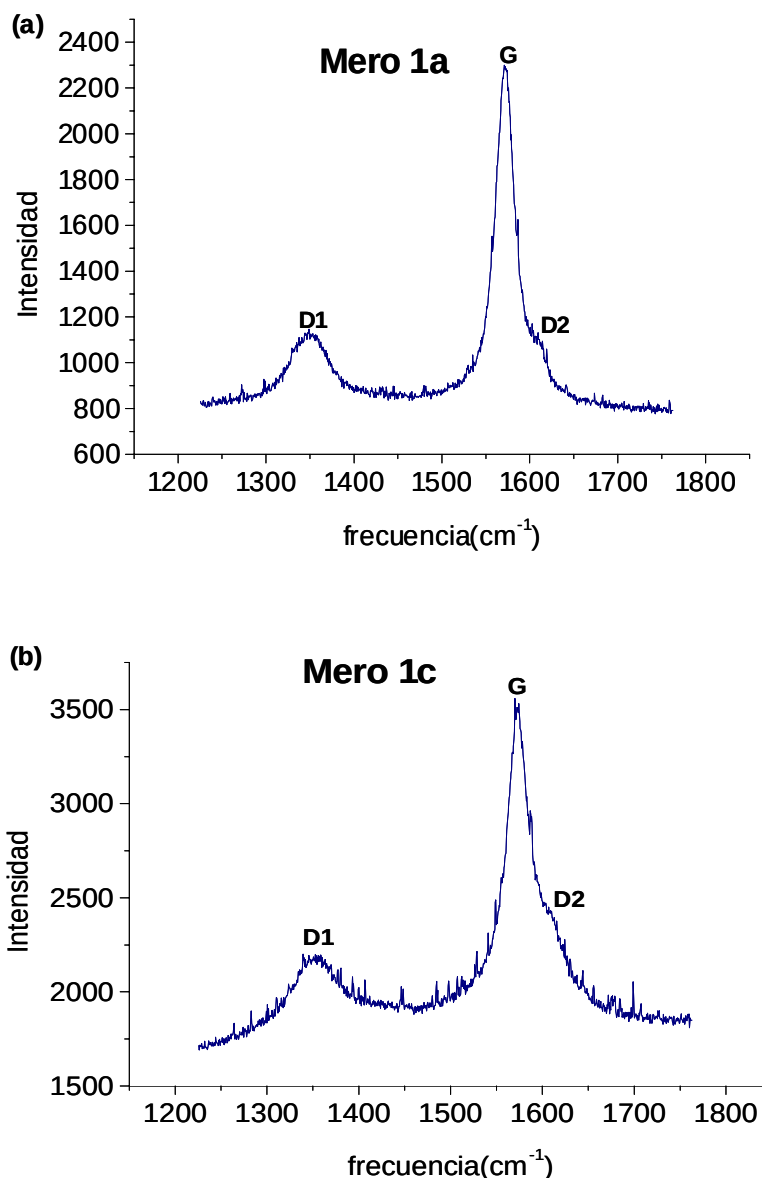


Figura 36: Espectros de Raman en la zona del contacto El Carmen – Miembro El Balcón. a) muestras cercanas al contacto; b) muestras más distantes del contacto

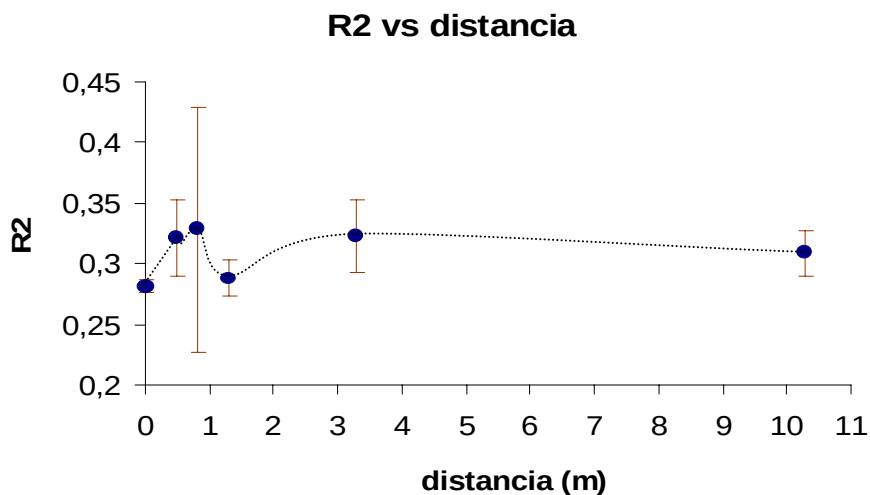


Figura 37: Distribución del parámetro R2 en función de la distancia al contacto, determinado para la zona El Carmen – Miembro El Balcón.

metamorfismo de contacto obtenidas, dentro del margen de error asociado a cada técnica, coinciden bastante bien.

En la tabla 5 se presenta la relación de intensidades (D1/G), para las muestras de esta zona, con el fin de determinar el parámetro L_a a partir de la gráfica de la figura 25. Para el material grafitoso presente en el contacto EL Carmen – Miembro El Balcón, los valores de L_a están en el rango de 160-150 Å.

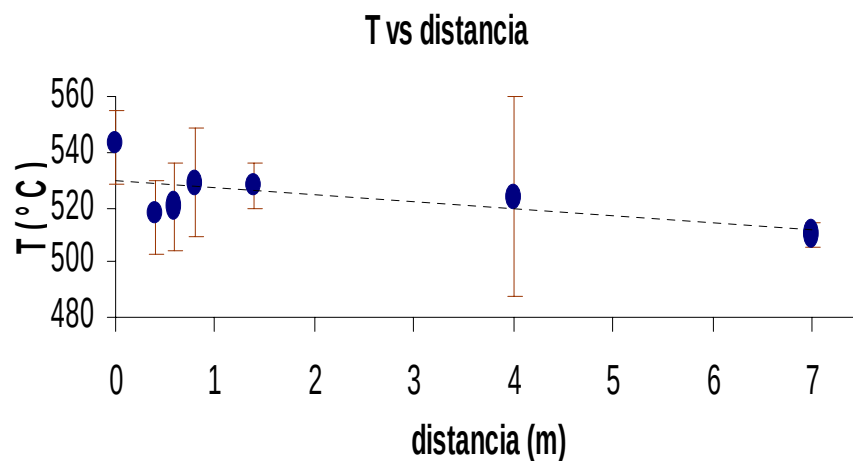


Figura 38: Distribución de temperaturas, determinadas por Raman en el contacto El Carmen – Miembro El Balcón

Los resultados muestran que el material grafitoso en esta zona, presentan menor tamaño del plano basal de la capa de grafeno; esto a su vez se refleja en la menor temperatura de metamorfismo asociada a esta zona.

Tabla N° 7: Relación de intensidades (I_{D1}/I_G) obtenidas de los espectros Raman y el valor promedio obtenido para L_a

<i>muestra</i>	I_{D1}/I_G	$L_a \text{ \AA}$
mero1 1a	0,237	
mero 1b	0,205	160
mero 1c	0,292	a
mero 1d	0,305	150
mero 1e	0,302	
mero 1f	0,254	

Isótopos estables de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$

En La Tabla 8 se presentan los valores obtenidos del análisis isotópico. En general se observa que estos valores presenta un promedio en $\delta^{13}\text{C}$ de $-23,8\text{‰}$, Estos valores son más altos en ^{13}C que para la zona de Barinas, sugiriendo que el material precursor del material grafitoso, en ambas zonas es diferente. Sin embargo, ambos promedios de $\delta^{13}\text{C}$ corresponden al reportado para carbono biogénico.

Tabla N° 8: Composición isotópica de las muestras en el contacto El Carmen – Miembro El Balcón

<i>MUESTRA</i>	$\delta^{13}\text{C}_{VPDB}$ +/- 0,2 ‰	<i>distancia(m)</i>
MERO 1A	-23,4	0
MERO 1B	-23,0	0,5
MERO 1C	-24,3	0,8
MERO 1D	-23,0	1,3
MERO 1E	-25,6	3,3
MERO 1F	-23,5	10,3

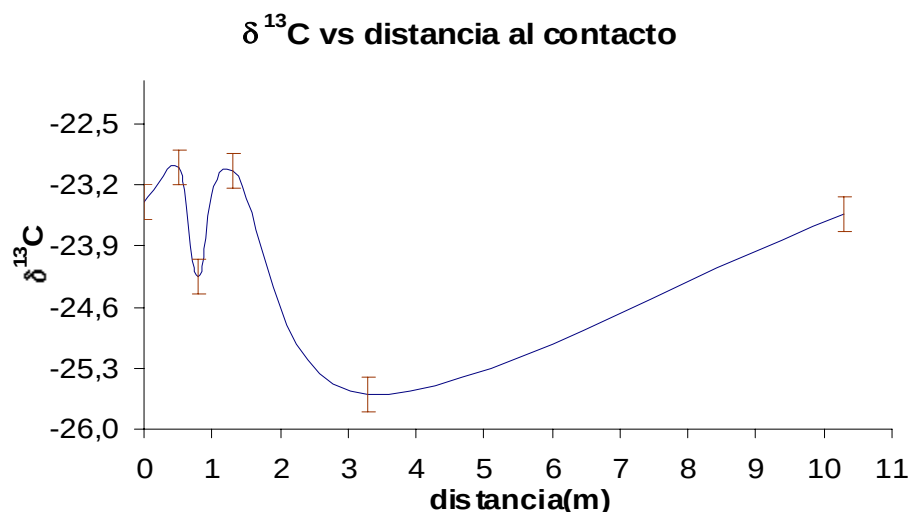


Figura 39: Distribución de $\delta^{13}\text{C}$ en el contacto El Carmen – Miembro El Balcón

En la figura 39 se muestran la distribución de los valores isotópicos en función de la distancia al contacto para esta zona; el comportamiento observado es, en general, muy similar al del contacto estudiado anteriormente, se observa disminución hacia valores más negativos de $\delta^{13}\text{C}$. Además, aunque las muestras de esta zona presentan una alta dispersión en sus valores isotópicos, se puede observar que el gradiente de disminución en $\delta^{13}\text{C}$ es menor que en la zona de Barinas.

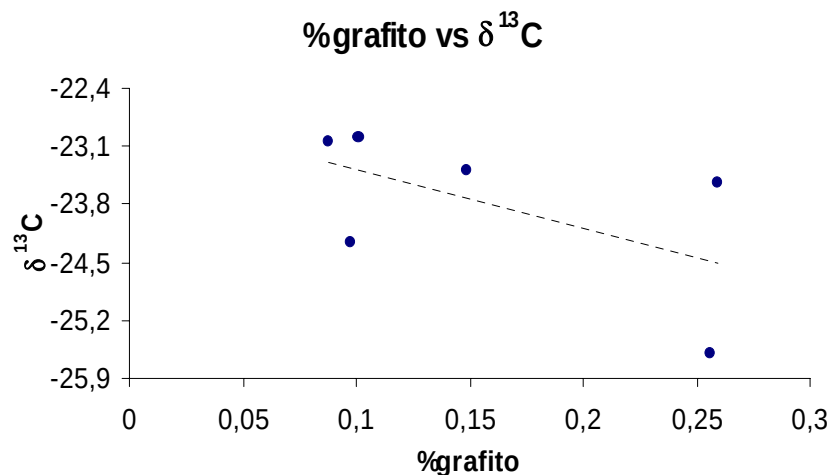


Figura 40: Relación de $\delta^{13}\text{C}$ vs %grafito en el contacto El Carmen – Miembro El Balcón

En la figura 40 se muestra la relación entre $\delta^{13}\text{C}$ y el %grafito para esta zona, observándose que ésta es muy baja. Estos resultados permiten inferir, al igual que para la primera zona estudiada, que la variación isotópica puede parecer no variar en la aureola, sin embargo se está perdiendo carbono bien sea como metano o como dióxido de carbono.

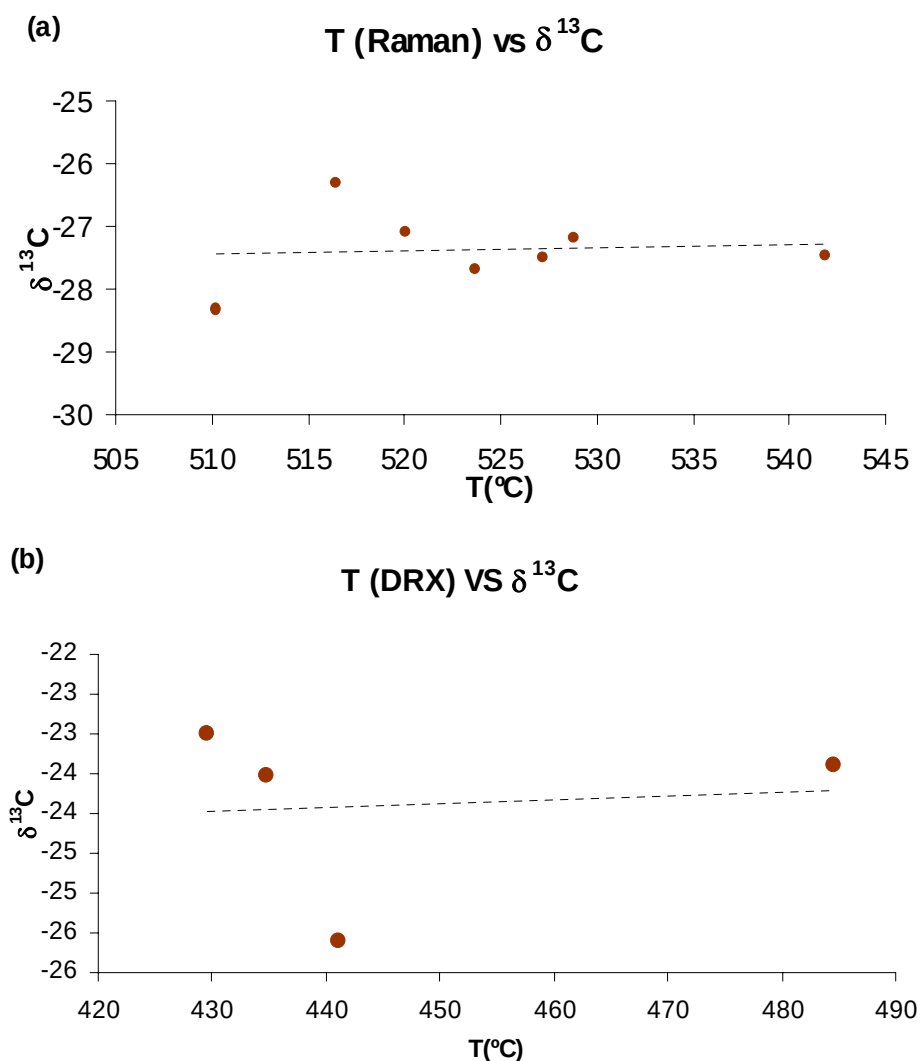


Figura 41: Relación entre $\delta^{13}\text{C}$ y las temperaturas a) calculadas Raman y b) DRX, para el contacto El Carmen- Miembro El Balcón.

La relación entre los valores isotópicos y las temperaturas calculadas por DRX y Raman, para el contacto El Carmen – Miembro El Balcón, se presentan en la figura 41. En estos gráficos no se observa una clara correlación entre estos parámetros; hay una tendencia general hacia el aumento en ^{13}C a medida que aumenta la temperatura, al igual que para el contacto estudiado anteriormente. Sin embargo, la baja correlación presente indica que la temperatura no es el parámetro condicionante en las variaciones isotópicas.

Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ permiten inferir que el grafito presente en ambas aureolas, es de diferente material precursor, o que el proceso de fraccionamiento que sufrió el material carbonáceo fue diferente en ambas zonas.

A continuación se presenta una discusión que integra los resultados obtenidos para ambas aureolas de contacto, con el fin de compararlos y estimar el alcance de los mismos.

INTEGRACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN ESTE ESTUDIO

La zona del contacto El Carmen – Miembro el Balcón representa una aureola de mayores dimensiones geográficas, posiblemente debido a un mayor tamaño del plutón que intrusionó esta zona; aunque este no es factor determinante en la extensión final de la aureola de contacto. En la zona de contacto está presente la textura *hornfels*, en mayor grado, ya que se ha perdido toda huella de foliación de la roca original; por otra parte, en Barinas se observa un *hornfels* esquistoso, esto puede ser debido a la composición más micácea de la Formación Cerro Azul, en comparación con el Miembro El Balcón el cual es más cuarzoso.

Por otra parte la evidencia de actividad hidrotermal es escasa en la zona de Mérida, en comparación a Barinas donde las dimensiones de las vetas de cuarzo son considerables y las mineralizaciones de pirita y sulfuros de hierro son evidentes.

Además, en Barinas el tamaño de los granos de cuarzo recristalizados en la zona más cercana al contacto es mayor que en Mérida. Nuevamente, es posible que el tipo de litología, micácea, presente en la Formación Cerro Azul permitiese el mayor crecimiento de los cristales de cuarzo, así mismo, el plutón intrusivo, al ser monzogranítico, pudo aportar mayor cantidad de fluidos ricos en sílice a esta zona. Unido a estos argumentos se conoce que la granodiorita del Carmen se encontraba en una etapa avanzada de cristalización en el momento del emplazamiento; evidencia de esto es la presencia de orientación de las micas tipo biotita (definida por Ramírez *et al.*, 1969, como bandeamiento incipiente), originada posiblemente por la presión de emplazamiento, al estar el magma parcialmente cristalizado los cristales de biotita se orientaron debido al esfuerzo (Sifontes, R. 2003, comunicación personal). Si la granodiorita estaba parcialmente solidificada posiblemente ya había perdido parte del material volátil que acompaña al magma, por lo que la evidencia de actividad hidrotermal, en esta zona, es escasa.

Otra característica que refleja las diferencias litológicas de los plutones intrusivos, es por ejemplo, la presencia de pórfidos y vetas de biotita en las rocas del Miembro El Balcón, en la aureola de contacto, originadas por la alta concentración de este mineral en la granodiorita intrusiva.

En ambas aureolas se observa la presencia de cristales de andalusita, en conjunto con mineralizaciones de vetas de cuarzo; la cristalización de andalusita está asociada, generalmente, a temperaturas mayores de 500°C y presiones menores a 3 kbar (Turner, 1968; Török, 1992). Debido a que no se observa granate (en ninguna de sus formas), y por la presencia de la textura tipo *hornfels*, la cual se forma a presiones menores a 3 kbar, la presión asociada a las intrusiones debió estar entre 2 - 3 kbar, estimándose que las intrusiones en ambas zonas se emplazaron a bajas profundidades; este gradiente de presión se asocia a profundidades de 6 Km (Sifontes, 2003 comunicación personal). La conjunción de esta condición de muy baja presión con temperaturas por encima de los 500°C y fluidos con altas

concentraciones de Al, Si y O, da origen a la aparición de la andalusita, la cual es característica de zonas de metamorfismo de contacto.

Existen varios parámetros que afectan el %grafito y el $\delta^{13}\text{C}$ en las zonas de estudio, entre ellos la temperatura, la composición de los fluidos presentes y las reacciones de éstos con las diferentes facies minerales y con el grafito mismo. Sin embargo, el grado de cristalinidad del grafito es un parámetro que depende en mayor grado de la temperatura, por lo que las técnicas cristalográficas y espectroscópicas permiten inferir una temperatura máxima de metamorfismo aproximada. Los valores isotópicos del material grafitoso pueden variar de manera independiente de la temperatura, en un espacio local, y van a ser más afectados por la composición de los fluidos en contacto con la roca y por las condiciones de equilibrio entre fases minerales.

Las dos técnicas empleadas en este estudio para determinar temperaturas de metamorfismo, han arrojado resultados similares dentro de un margen de error. Estos resultados permiten dar soporte a las ecuaciones empleadas por Wada *et al.* (1994) y la empleada por Beysac *et al.* (2002). Aunque ambas se determinaron para rocas pelíticas en metamorfismo regional, el último autor recopiló datos de condiciones de T y P variables en muchas localidades, cubriendo el rango asociado a metamorfismo de contacto (con un error de $\pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$), por lo que la ecuación de Wada *et al.* 1994), es una buena aproximación al cálculo de temperatura de metamorfismo de contacto de rocas silicatadas o no carbonáticas. Por las asociaciones mineralógicas observadas, el grado metamórfico alcanzado por las dos zonas de estudio antes de la intrusión se infiere perteneciente a la facies de esquistos verdes, además, las características litológicas descritas para las muestras asociadas al contacto granítico reflejan que el grado metamórfico en ambas zonas es intermedio, por lo que se esperaría similar respuesta de ambas técnicas, DRX y Raman, en la determinación de los parámetros cristalográficos asociados al material grafitoso, tal como se encontró en este estudio. La máxima temperatura obtenida por

ambas técnicas coincide con la temperatura asociada a contactos graníticos (500 - 550 °C) y con la temperatura de aparición de andalucita, en zonas de contactos metamórficos.

Las técnicas de DRX y Raman, además de permitir estimar una temperatura máxima de metamorfismo, también permiten evaluar el gradiente de temperatura asociado a las condiciones litológicas y a las condiciones de emplazamiento del plutón. A partir de estos parámetros se ha determinado que la zona del contacto La Soledad – Cerro Azul, fue sometida a una mayor temperatura de contacto, sin embargo el gradiente de enfriamiento fue mayor, es decir el tiempo por el cual permaneció caliente fue menor que en la otra zona. El contacto El Carmen – Miembro El Balcón fue sometido temperatura y a un bajo gradiente de a misma, es decir el enfriamiento de la zona fue lento. Además, se observan para ambas zonas las variaciones locales del grado de cristalinidad del grafito con la temperatura, ya que hay presencia de actividad hidrotermal en los dos contactos, aunque en Mérida es mucho menor; la acción de los fluidos afecta la temperatura de la roca en zonas muy localizadas lo que se refleja claramente en el proceso de grafitización, las dos técnicas estudiadas son sensibles a estos procesos locales.

Las dos técnicas, DRX y Raman resultan complementarias en el momento de determinar parámetros cristalográficos en materiales grafitosos; DRX permite determinar la variación de los parámetros d y L_c en función del gradiente termal y Raman permite, a través de la relación de intensidades (D1/G) de los picos característicos, estimar el parámetro L_a , el cual es más difícil de medir por DRX. Las ventajas de una técnica con respecto a la otra radican en el tratamiento previo de la muestra; en DRX las muestras deben estar altamente enriquecidas en grafito para evitar que la señal de otros minerales opaque o disminuya la del grafito, esto ocurre por que al existir menor cantidad de material grafitoso la probabilidad de medir las diferentes reflexiones también disminuye. En Raman el error debido a este factor es menor, es posible medir los parámetros cristalinos en el extracto enriquecido en

grafito y sobre muestra total; en este estudio, junto con los análisis de las muestras en el extracto de grafito, se midió la dispersión Raman sobre dos muestras de roca con %grafito variable. Los principales problemas que surgen en la técnica de Raman, son el efecto del calentamiento de la muestra por el láser, lo cual es solventado con el empleo de filtros y aumentando el tiempo de adquisición de los espectros, aunque esto implica mayor tiempo de análisis; por otra parte al emplear la muestra total se obtienen mejores señales en muestras con alto % de carbono mientras que si el contenido de carbono es bajo es más difícil obtener una buena resolución. Se debe señalar que en general estos últimos espectros presentaban mayor ruido y una línea base irregular, sin embargo, éstos pueden ser mejorados puliendo la roca para conseguir una superficie plana, aumentando el poder del láser o aumentando el tiempo de adquisición de los espectros.

Sumado a los resultados anteriormente reseñados, también fue posible evaluar la eficiencia de la metodología empleada para el enriquecimiento en grafito. Para ello luego del proceso de extracción, se midió el % grafito en algunas muestras. Se debe señalar que debido a que las muestras del contacto El Carmen - Miembro El Balcón, presentaban muy bajo %C no fue posible extraer una cantidad de material grafitoso suficiente como para realizar el ataque con ácido fluorhídrico.

La tabla 9 muestra el %grafito obtenido luego de realizado el proceso de extracción. En la muestra de Barinas con mayor % grafito en roca total (baro 1e), se logró un enriquecimiento de 97% en carbono, mientras que en la muestra cercana al contacto (baro 1a) fue menor al 50%. Esto puede deberse justamente a la forma en que se encontraba el grafito en la muestra, al estar más disperso en la matriz mineral y distribuido entre los minerales micáceos es de fácil extracción, separándolo en mayor grado de los minerales pesados. En cambio, en las cercanías del contacto, el grafito se presenta aglomerado, asociado a las zonas de fracturas y ubicado entre los granos minerales y asociado a las micas, por lo cual al tener mayor granulometría y

asociarse íntimamente a granos pesados, es más difícil separarlo de la matriz mineral.

La técnica de enriquecimiento empleada en este estudio dio buenos resultados en general, debido a que permitió extraer una cantidad suficiente de grafito par realizar los análisis pertinentes, considerando que los porcentajes totales eran muy bajos. Sin embargo, como ya se discutió el factor de pureza en la muestra es fundamental para el estudio de técnicas como DRX , por lo cual se debe mejorar el proceso de extracción para eliminar los minerales pesados, como por ejemplo pirita, que no son removidos por el ataque ácido.

Tabla N° 9: % grafito después el proceso de enriquecimiento

Muestra	%C_{original} +/- 0,1	%C_{enriquecido} +/- 0,1	Factor de enriquecimiento
Baro 1a	0,56	55,0	100
Baro 1b	0,39	47,6	120
Baro 1g	1,83	97,2	53
Mero 1e	0,268	62,8	234

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo y las diferentes discusiones generadas, se presentan a continuación las principales conclusiones extraídas, que permiten llevar a término los objetivos inicialmente propuestos.

CONCLUSIONES

A partir de toda la información colectada y de las interpretaciones deducidas de los resultados, se desprenden las siguientes conclusiones:

- Los valores isotópicos no permiten evaluar el grado de metamorfismo alcanzado por la roca, ya que dependen de otros factores además de la temperatura. En general, para ambas zonas, el proceso de intrusión generó un aumento de $\delta^{13}\text{C}$ en las cercanías del contacto asociado al gradiente de temperatura y a la acción de fluidos hidrotermales. Sin embargo, la relación entre $\delta^{13}\text{C}$ y la temperatura alcanzada por el grafito, en las aureolas estudiadas, no guarda una relación lineal que permita plantear al $\delta^{13}\text{C}$ como geotermómetro
- La caracterización isotópica permite inferir, a modo general, que el material carbonáceo precursor del grafito presente en ambas aureolas es diferente; estando las muestras de la Formación Cerro Azul más enriquecidas en ^{12}C .
- Las técnicas de difracción de rayos -X y espectroscopía Raman, permitieron estimar la temperatura máxima de metamorfismo de contacto en las dos zonas de estudio. Se obtuvieron valores similares de temperatura con ambas técnicas en las dos aureolas estudiadas, dentro del error experimental. ***Este hallazgo proporciona una gran coherencia de conjunto a los resultados obtenidos.***
- A través de las técnicas de DRX y Raman, fue posible evaluar y comparar el gradiente de temperatura presente en cada zona. Además, éste concuerda con las características litológicas presentes.

-
- Ambas técnicas son sensibles a fluctuaciones locales de temperatura y por ende variaciones en el grado de grafitización del material grafitoso.
 - La técnica de DRX requiere que la muestra esté altamente enriquecida en carbono grafitico, para evitar sobreestimar el valor de los parámetros cristalinos asociados, por la influencia de otras señales.
 - La técnica de espectroscopía Raman, por abarcar una pequeña área de la muestra, es menos sensible a la interferencia de las fases minerales presentes. Además permite evaluar la heterogeneidad de la muestra.
 - Ambas técnicas son complementarias ya que a partir de ellas es posible estimar, la variación de los tres parámetros cristalinos asociados al material grafitoso (d , L_c y L_a), al avanzar el proceso de grafitización.
 - La temperatura máxima alcanzada por la Formación Cerro Azul en las inmediaciones de contacto con la Monzonita de La Soledad en la zona de estudio, alcanzó los 528 ± 16 °C. El gradiente térmico en la aureola generada en las filitas, manifestó un enfriamiento de aproximadamente $-2,6$ °C/m en los primeros 7 m del contacto.
 - La temperatura máxima experimentada por el Miembro El Balcón de la Formación El Águila en el contacto con la granodiorita de El Carmen alcanzó los 500 ± 16 °C . A diferencia del caso anterior, el gradiente de enfriamiento fue mucho menor, aproximadamente $-0,2$ °C/m, en los primeros 10 m del contacto
 - La actividad hidrotermal se manifestó como el proceso determinante en la conducción y disipación del calor generado por la intrusión magmática en las

rocas cajas. Ésta a su vez está condicionada por la composición del magma y de la roca caja, en particular por su contenido de filosilicatos.

RECOMENDACIONES

A continuación se expone una serie de recomendaciones que permitirán complementar el estudio de caracterización realizado y las conclusiones reseñadas.

- Ajustar las condiciones de análisis de dispersión Raman sobre muestras de roca, para reforzar el empleo de esta técnica en caracterización de materiales grafitosos, considerando esta forma de medida como una ventaja sobre la técnica de difracción de rayos – X.
- Comparar los parámetros cristalográficos obtenidos por ambas técnicas empleando otras como HRTEM (microscopía electrónica de transmisión de alta resolución), para determinar un margen de error con cada una.
- Optimizar el procedimiento de enriquecimiento de grafito, añadiendo una metodología para separar compuestos pesados, que se encuentren asociados al grafito en granulometría muy fina, tales como pirita.
- Evaluar la variación isotópica en zonas de metamorfismo regional, donde la influencia de fluidos hidrotermales está ausente, y por lo tanto sería posible estimar una correlación directa por la variación con la temperatura.
- Estudiando la relación $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}$ (Morikiyo,1986), la cual disminuye con el incremento en el grado metamórfico, es posible estimar el gradiente de la fugacidad de oxígeno en la zona; esto a su vez podría dar una mejor idea de las especies de carbono que se están liberando por el efecto metamórfico.

BIBLIOGRAFÍA

- **Anderson L.** (2000) Raman Spectroscopy. [http:// carbon. cudenver.edu/ public /chemistry /classes / chem4538/ raman.htm](http://carbon.cudenver.edu/public/chemistry/classes/chem4538/raman.htm)
- **Asbury Carbons** (2003) Inc. World Sales Headquarters. <http://www.asbury.com>
- **Baumgartner, L. y Valley, J.** (2001) Stable isotope transport and contact metamorphic fluid flow. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 43, pp 416-464.
- **Beyssac, O., Goffé, B., Chopin, C., y Rouzaud, N.** (2002) Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. *Journal of Metamorphic Geology*, Vol. 20, N° 9, 859-871.
- **Beyssac, O., Goffé, B., Petitet, J., Froigneux, E., Moreau, M., Rouzaud, N.** (2003) On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A* (Article in press), 00, pp.1-10.
- **Bonijoly, M., Oberlin, M., Oberlin, A.**(1982) A possible mechanism for natural graphite formation. *International Journal of Coal Geology*, Vol. 1, pp. 283-312.
- **Buseck P. Y Bo-Jun H.** (1985) Conversion of carbonaceous material to graphite during metamorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 49, pp. 2003-2016.

-
- **Castro, M. L. y Canto, M. J.** (1992) An ultrasonic method for the separation of carbonaceous material from schists for the determination of graphitization degree by X-ray diffraction. *Chemical Geology*, Vol. 100, pp 191-199.
 - **CecalCULA** (2000) 1^{er} taller de espectroscopía Raman, aplicación en la ciencia de los materiales. *Centro nacional de cálculo científico*, Universidad de Los Andes, 167pp.
 - **Cesare B. y Maineri C.** (1999) Fluid-present anatexis of metapelites at El Joyazo (SE Spain): constraints from Raman spectroscopy of graphite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Vol. 135, pp. 41-52.
 - **Cuesta, A., Dhamelincourt P., Laureyns J., Martínez A., Tascón J.** (1998) Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials. *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 8, pp. 2875-2879.
 - **Dana, J.** (1991) *Manual de mineralogía*. 3era Edición, Retervé, Barcelona.
 - **Féraud, G., Hervé, F., Morata, D., Muñoz, V., Toloza, R.** (2000) El complejo metamórfico de Scotia resumen. www.cec.uchile.cl/~fherve/ant/trabajos/scotia.html
 - **French, B.** (1964). Graphitization of organic material in a progressively metamorphosed Precambrian iron formation. *Science*, 146, 917-918.
 - **González, D., Montes, M., Young, R., Garcia, A.,** (2002) Effect of temperature on the graphitization process of a semianthracite. *Fuel Processing Technology*, Vol. 79, pp. 245-250.

-
- **González de Juana, C.** (1980) Geología de Venezuela y de sus cuencas petrolíferas. Tomo 1, 1era Edición, Foninves, Caracas. 407 pp.
 - **Hoefs, J.** (1987) *Stable isotope geochemistry, minerals and rocks*. 3^{era} Edición, Springer – Verlag, Berlin – Heidelberg, pp.241
 - **Hoefs J. y Frey M.** (1976) The isotopic composition of carbonaceous matter in a metamorphic profile from the Swiss Alps. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 40, pp. 945-951.
 - **Itaya T.** (1981) Carbonaceous material in pelitic schists of the Sanbagawa metamorphic belt in central Shikoku, Japan. *Lithos*, Vol. 14, pp. 215-224.
 - **IUPAC** (1995) Compendium of chemical terminology. 2nd Edition, Vol. 67, p. 491. www.iupac.org/dhtml/home.html
 - **Landis, C.** (1971). Graphitization of dispersed carbonaceous materials in metamorphic rocks. *Lithos*, 14, 215-224.
 - **Leech M. y Ernst W.** (1998) Graphite pseudomorphs after diamond? A carbon isotope and spectroscopic study of graphite cuboids from the Maksyutov Complex, south Ural Mountains, Russia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 62, N° 12 pp. 2143-2158.
 - **Léxico Estratigráfico de Venezuela, (LEV)** (1999). Código Estratigráfico de Venezuela: Petróleos de Venezuela, S.A. <http://www.pdv.com/lexico>
 - **Luque F., Barrenechea J., Rodas M.** (1993) Graphite geothermometry in low and high temperature regimes: two case studies. *Geological Magazine*, Vol. 130 N° 4, pp. 501-511.

-
- **Michel-Levy M. y Lautie A.** (1981) Microanalysis by Raman spectroscopy of carbon in the Tieschitz chondrite. *Nature*, Vol. 292, pp. 321-322.
 - **Morikiyo T.** (1986) Hidrogen and carbon isotope studies on the graphite-bearing metapelites in the northern Kiso district of central Japan. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Vol. 94, pp. 165-177.
 - **Nabelek P., Huff T., Wilke M.** (2002) Carbonic fluid production during regional and contact metamorphism in the Black Hills, USA. *Goldschmidt Conference Abstracts*, p. A543.
 - **Nittler, L. y McCoy, T.** (2000) Carbon isotopes in graphite from lodranite graves nunataks 95209. *Meteoritics and Planetary Science*. Vol. 35, N° 5, Supplement, A120-A121pp.
 - **Oberlin, A.** (1984). Carbonization and graphitization. *Carbon*, 22, 247-277.
 - **Pasteris J. y Wopenka B.** (1991) Raman spectra of graphite as indicators of degree of metamorphism. *Canadian Mineralogist*, Vol. 29, pp.1-9.
 - **Ramírez C., García R., Campos V.** (1969) Guía de la excursión geológica Santo Domingo-Timotes – Valera. *IV Congreso Geológico Venezolano*, pp291-305
 - **Rakovan J. y Jaszczak J.** (2002) Multiple length scale growth spirals on metamorphic graphite (001) surfaces studied by atomic force microscopy. *American Mineralogist*, Vol. 87, pp. 17-24.
 - **Rodas M., Luque F., Barrenechea J., Fernández J., Miras A., Fernández C.** (2000) Graphite occurrences in the low-pressure/high-temperature metamorphic

-
- belt of the Sierra de Aracena (southern Iberian Massif). *Mineralogical Magazine*, Vol. 64 N° 5, pp. 801-814
- **Schubert C.** (1969) Guía de la excursión geológica, región Barinitas-Santo Domingo. *IV Congreso Geológico Venezolano*, pp. 272-290.
 - **Spry, A.** (1979) *Metamorphic Textures*. Pergamon Press, Great Britain, Capítulo 11
 - **Tagiri M.** (1981) A measurement of the graphitizing-degree by the X-ray powder diffractometer. *Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists*, Vol. 76, pp.345-352.
 - **Tagiri M., y Oba T.** (1986) Hydrothermal syntheses of graphite from bituminous coal at 0,5-5 kbar water vapor pressure and 300-600 °C. *Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists*, Vol. 81, pp. 260-271.
 - **Tagiri M., Yago Y., Tanaka A.** (2000) Shuffled-cards structure and different P/T conditions in the Sanbagawa metamorphic belt, Sakuma-Tenryu area, central Japan. *The Island Arc*, Vol. 9, pp. 188-203.
 - **Török, K.** (1992) Cordierit andalusite-beaaring micaschist from the Garbonc-1 borehole (Centraal Trnsdanubia, W. Hungary) Geothermo-barometry and fluid inclusion study. *European Journal of Mineralogy*, Vol. 4, pp. 1125-1136.
 - **Tuinstra F., y Koenig J.** (1970) Raman Spectrum of Graphite. *The journal of chemical physics*, Vol. 53, N° 3, pp.1126-1130.
 - **Turner, F.** (1968) *Metamorphic petrology*. Mc Graw – Hill Book Company. United States of America.

-
- **Wada H. Y Suzuki K.** (1983) Carbon isotopic thermometry calibrated by dolomite-calcite solvus temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 47, pp.697-706.
 - **Wada H., Tomita T., Matsuura K., Iuchi K., Ito M., Morikiyo T.** (1994) Graphitization of carbonaceous matter during metamorphism with references to carbonate and pelitic rocks of contact and regional metamorphisms, Japan. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Vol. 118, pp. 217-228.
 - **Williams Q.**(1995) *Infrared, Raman and Optical Spectroscopy of Earth Materials*. Mineral Physics and Crystallography A Handbook of Physical Constants. American Geophysical Union. [http:// www. Agu.org/reference/minphys/18_williams.pdf](http://www.Agu.org/reference/minphys/18_williams.pdf)
 - **Winkler H.** (1976) *Petrogenesis of metamorphic rocks*. Springer Verlag, 5th Edition, New York, 348 p.
 - **Wopenka B. y Pasteris J.** (1993) Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy. *American Mineralogist*, Vol. 78, pp. 533-557.
 - **Yui, T., Huang, E., Xu, J.,** (1996) Raman spectrum of carbonaceous material: a possible metamorphic grade indicator for low-grade metamorphic rocks. *Journal of Metamorphic Geology*, Vol. 14, 115-124 pp.

APÉNDICES**Apéndice N°1: Errores en %C y DRX:**

- Error asociado al % grafito

<i>ensayo</i>	<i>%C</i>	<i>desv (%)</i>
1	0,56	0,10
2	0,36	
3	0,53	
4	0,35	
5	0,37	

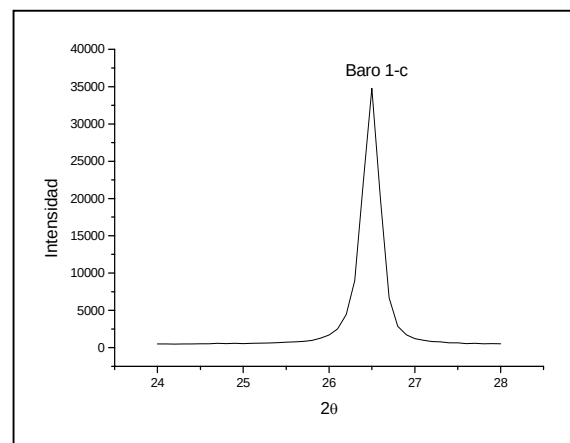
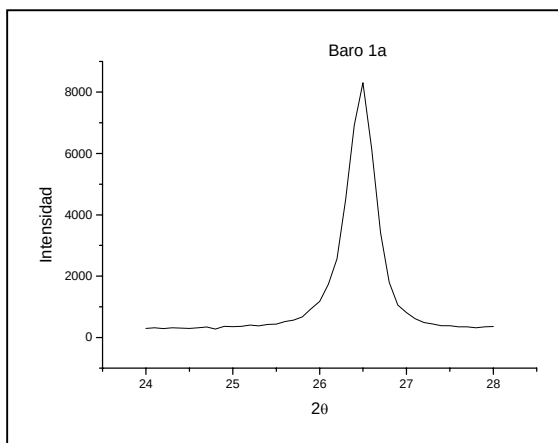
- Propagación de errores en DRX:

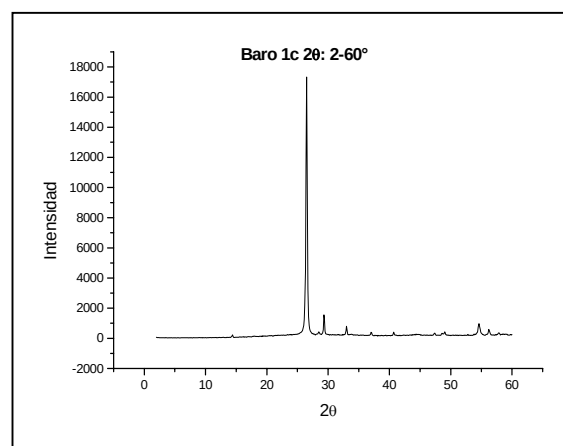
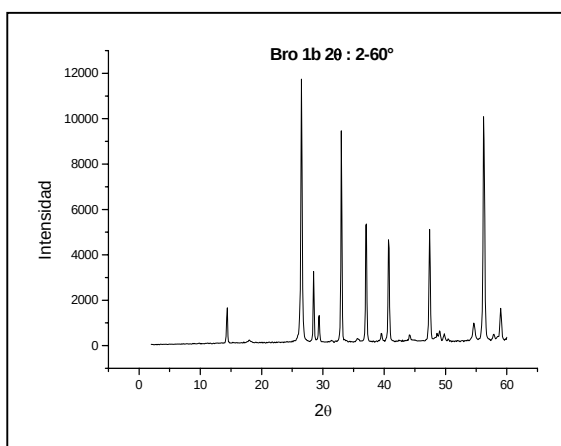
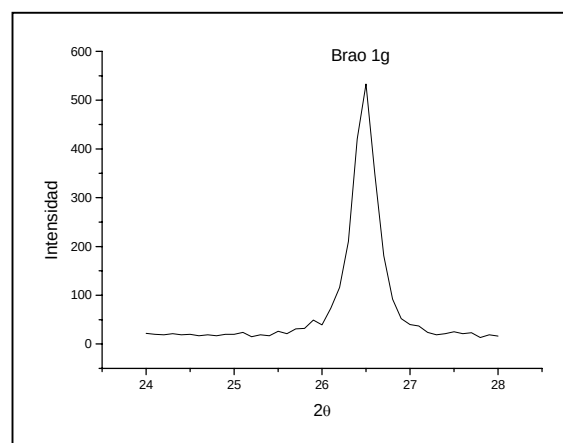
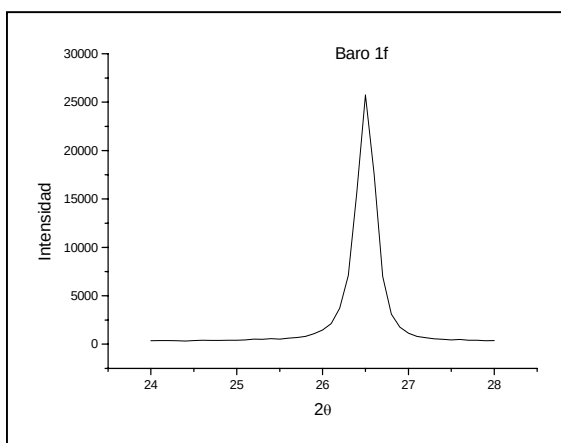
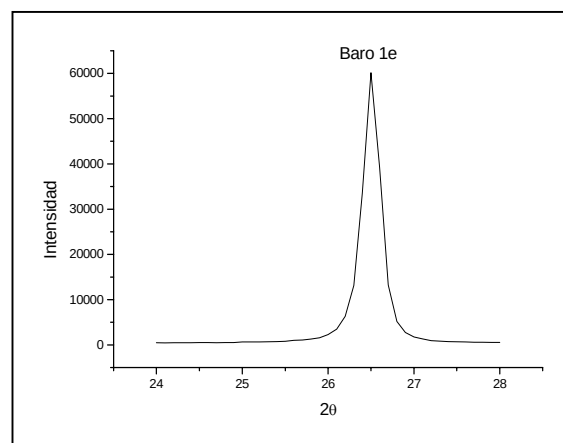
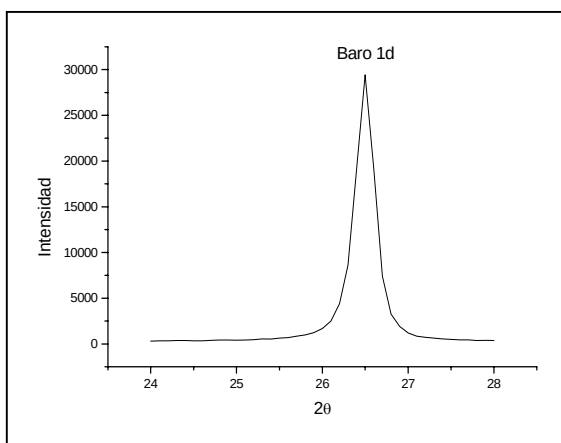
$$\Delta d = (\Delta \sin \theta) / \sin \theta \times d ; \quad \Delta \sin \theta = \sin (\theta + \delta \theta) - \sin \theta$$

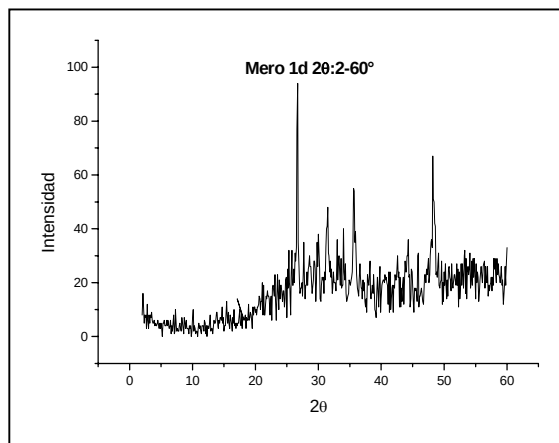
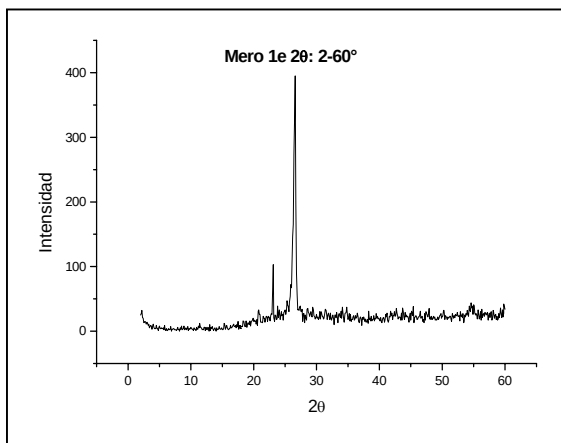
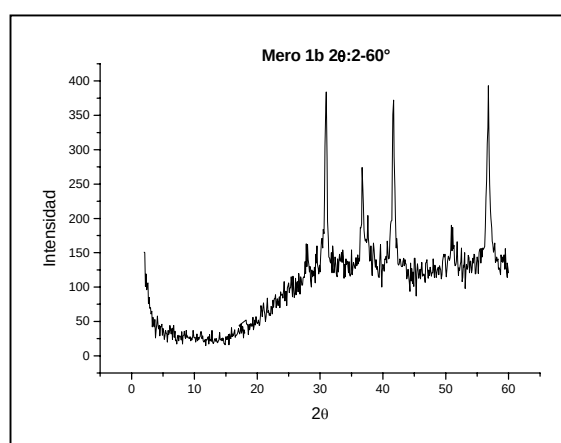
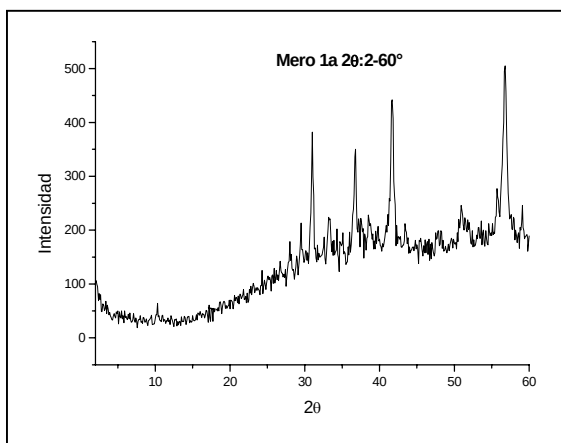
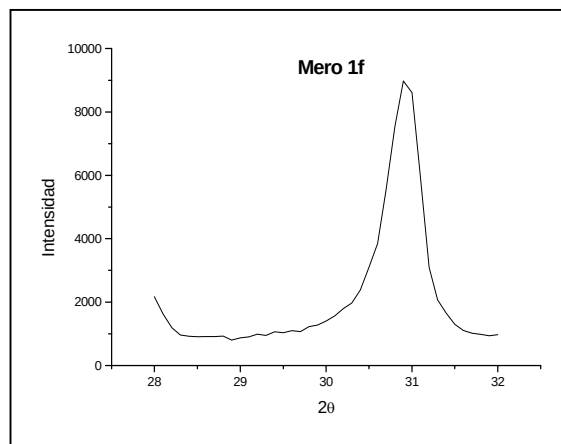
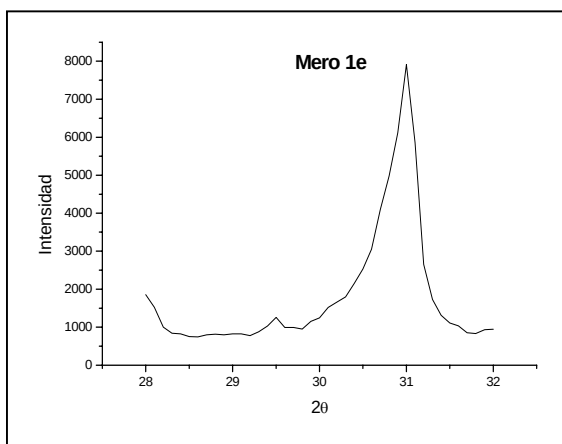
$$\Delta L_c = ((\Delta W_{1/2} / W_{1/2}) + \Delta \cos \theta / \cos \theta) \times L_c ; \quad \Delta \cos \theta = \cos (\theta + \delta \theta) - \cos \theta$$

$$\Delta GD = (\Delta d / d) + (\Delta L_c / L_c) \times GD$$

$$\Delta T = (\Delta GD / GD) \times T$$

Apéndice N° 2 : Gráficas de DRX





Apéndice N°3: Parámetros cristalográficos extraídos de DRX:

Contacto La Soledad – Cerro Azul

<i>distancia (m)</i>	<i>muestra</i>	$2\theta(^{\circ})$	$\Delta 2\theta(^{\circ})$	$W_{1/2} (^{\circ})$	$\Delta W_{1/2} (^{\circ})$
0	baro1a	26,480	0,002	0,351	0,008
0,4	baro1b	26,514	0,002	0,217	0,004
0,6	baro1c	26,491	0,002	0,224	0,005
0,8	baro1d	26,498	0,002	0,249	0,005
1,4	baro1e	26,508	0,002	0,223	0,005
4	baro1f	26,506	0,002	0,247	0,005
7	baro1g	26,484	0,002	0,285	0,005

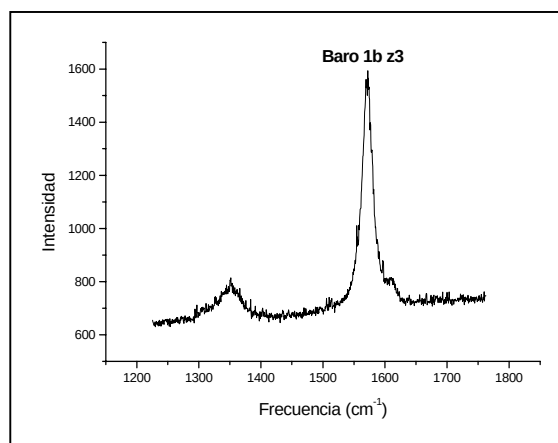
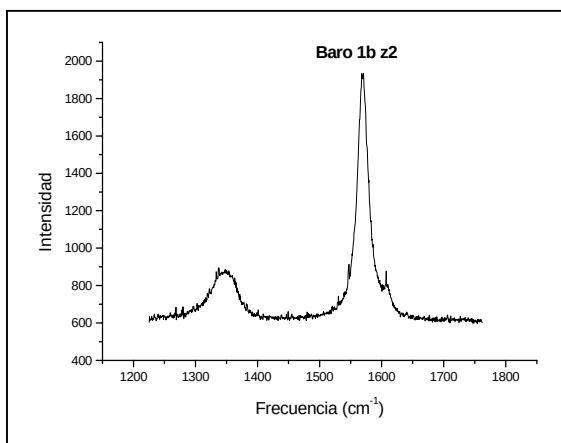
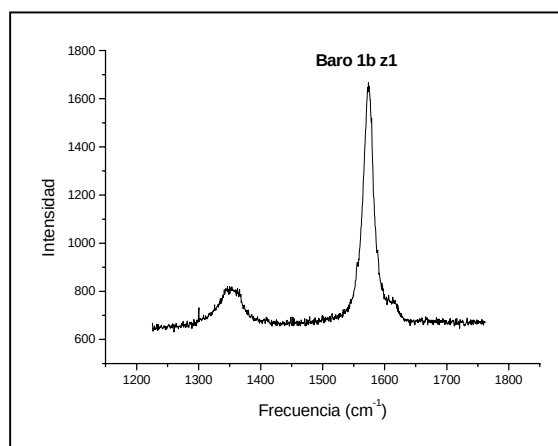
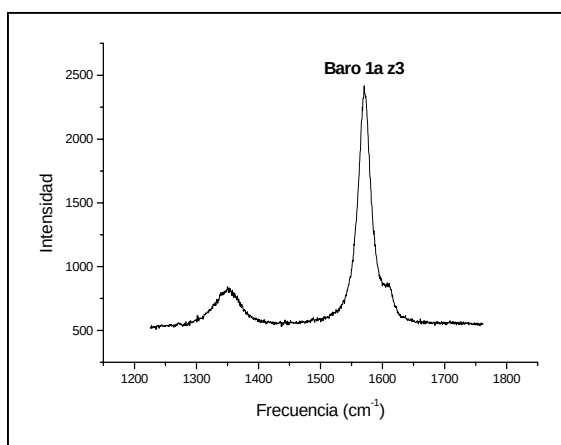
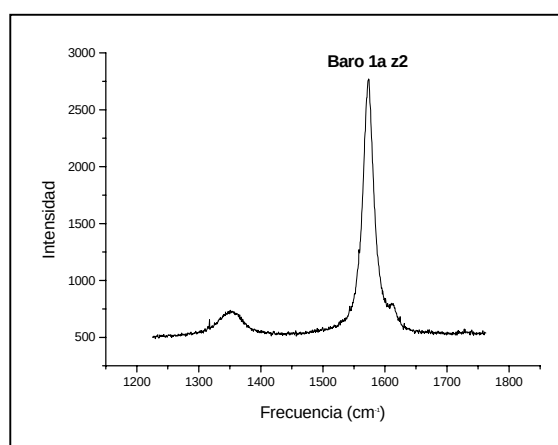
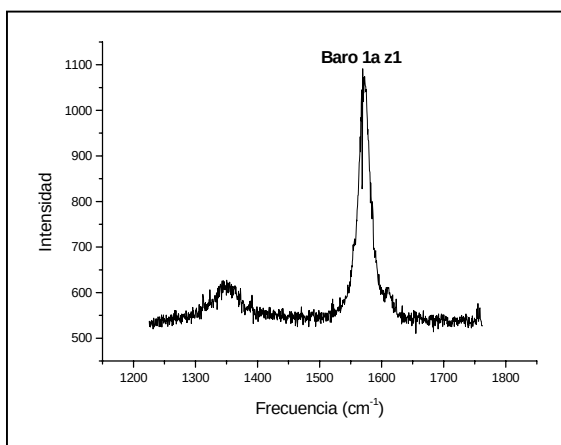
$d(A^{\circ})$	$\Delta d(A^{\circ})$	$Lc(A^{\circ})$	$\Delta Lc(A^{\circ})$	GD	ΔGD	$T(^{\circ}C)$	$\Delta T(^{\circ}C)$
3,36640	0,00058	232,98	4,99	53	1	449	9,7
3,36212	0,00038	376,22	6,85	80	1	535	9,8
3,36504	0,00048	364,96	7,98	77	2	525	11,5
3,36415	0,00045	328,06	6,48	69	1	502	10,0
3,36282	0,00050	366,72	8,33	77	2	528	12,1
3,36312	0,00043	331,38	6,21	70	1	505	9,5
3,36582	0,00045	286,94	5,48	62	1	477	9,2

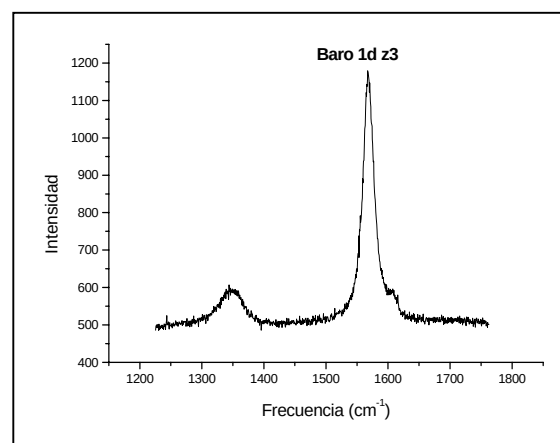
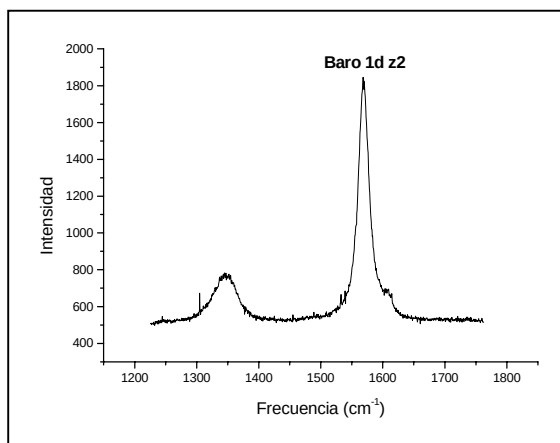
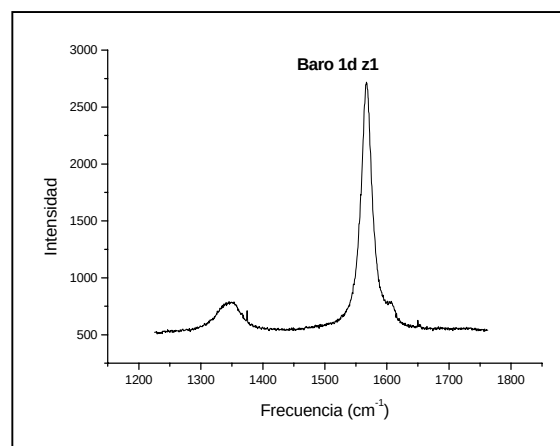
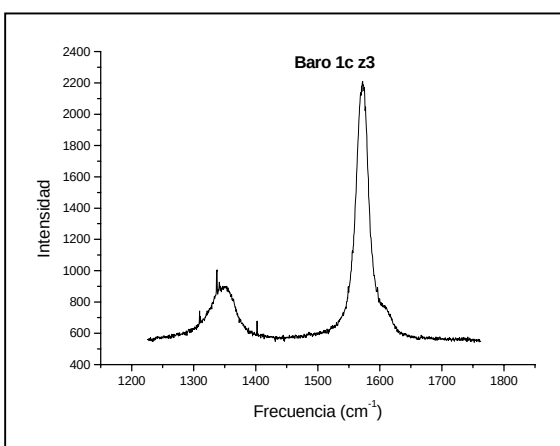
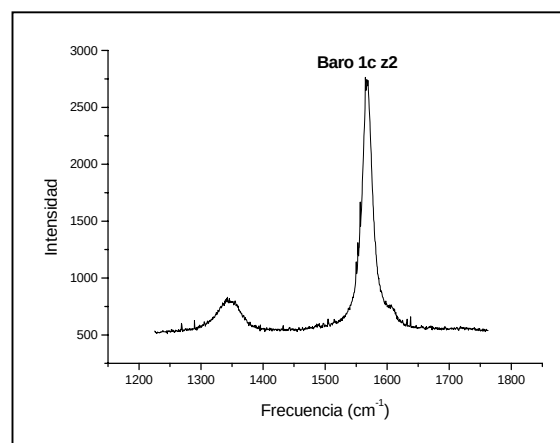
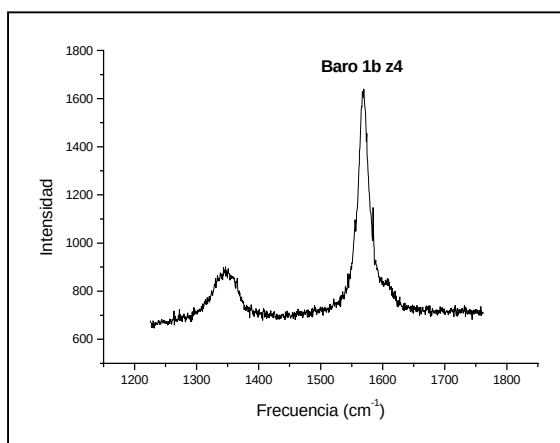
Contacto El Carmen – Miembro El Balcón:

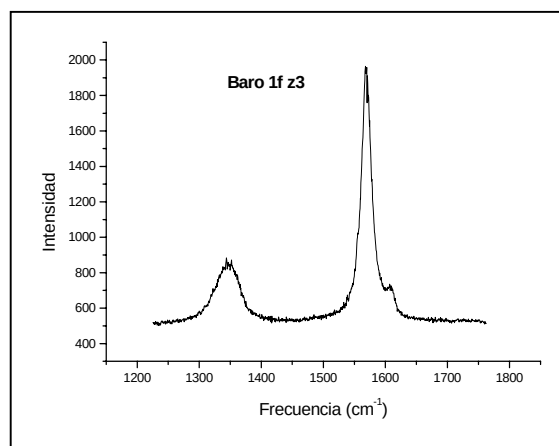
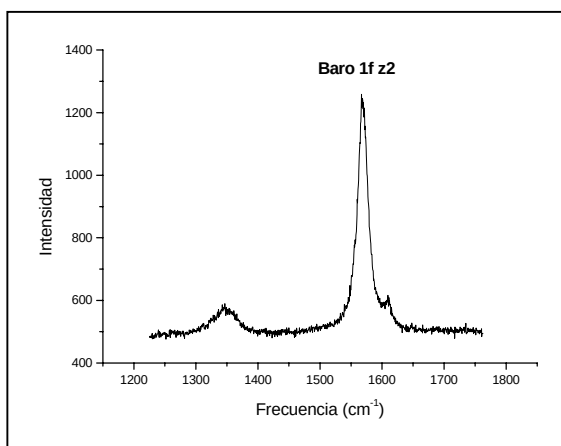
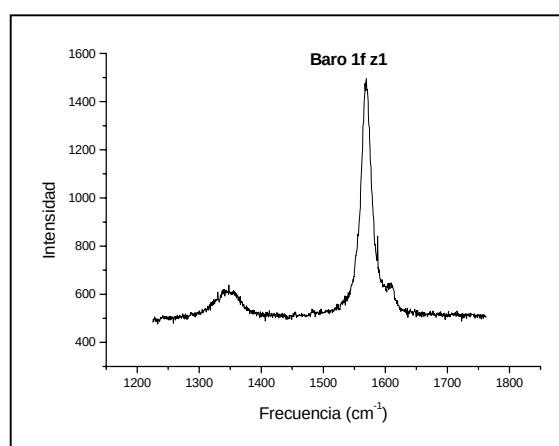
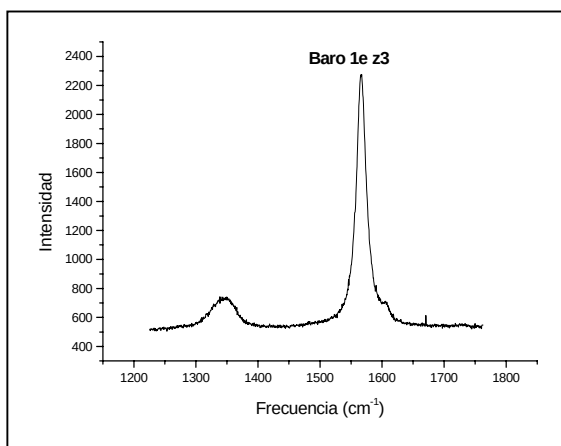
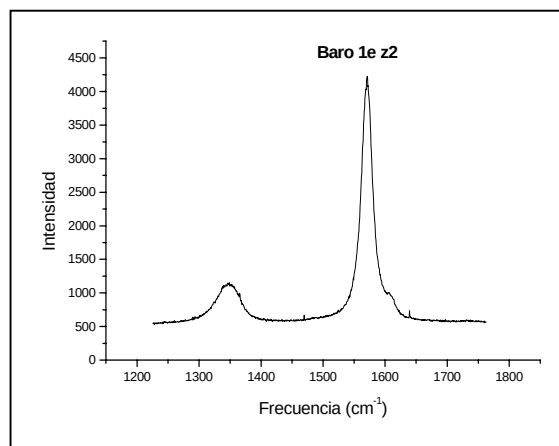
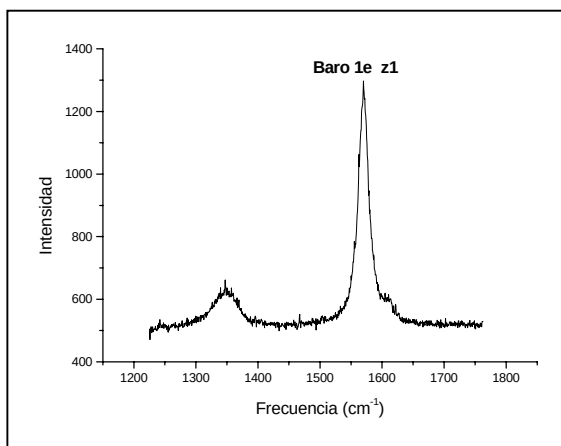
<i>distancia (m)</i>	<i>muestra</i>	2θ	$\Delta 2\theta$	$W_{1/2}$	$\Delta W_{1/2}$
0	mero1a	31,014	0,010	0,294	0,030
0,5	mero1b	30,957	0,013	0,454	0,049
0,8	mero1c	31,055	0,003	0,160	0,016
1,3	mero1d	31,057	0,004	0,170	0,019
3,3	mero1e	30,955	0,011	0,402	0,037
10,3	mero1f	30,904	0,007	0,418	0,025

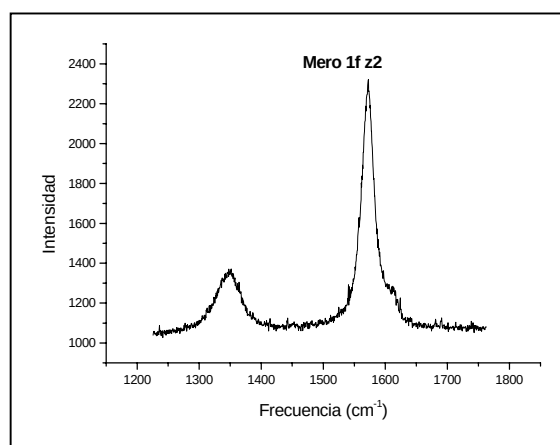
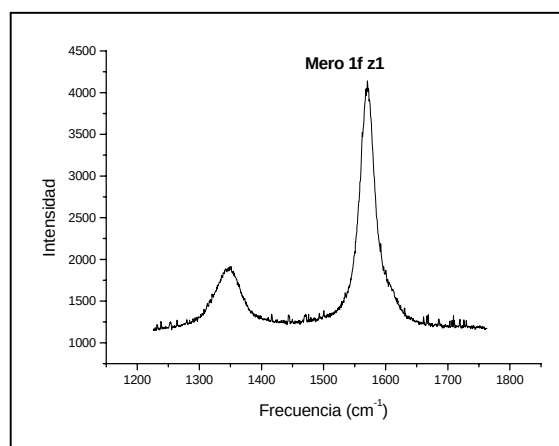
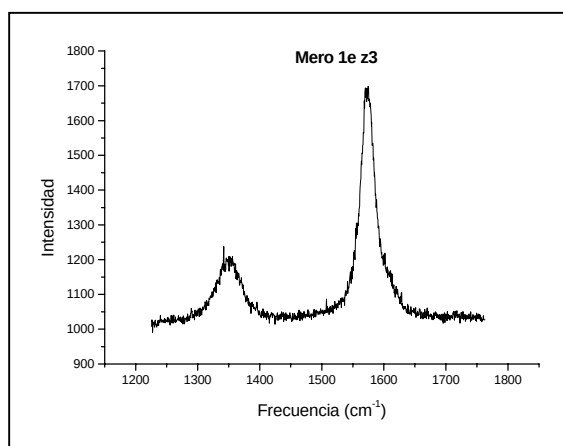
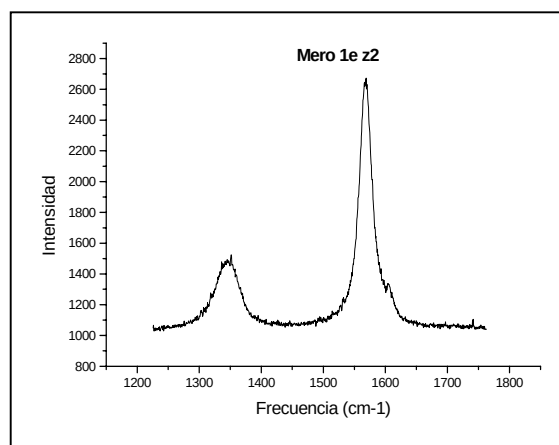
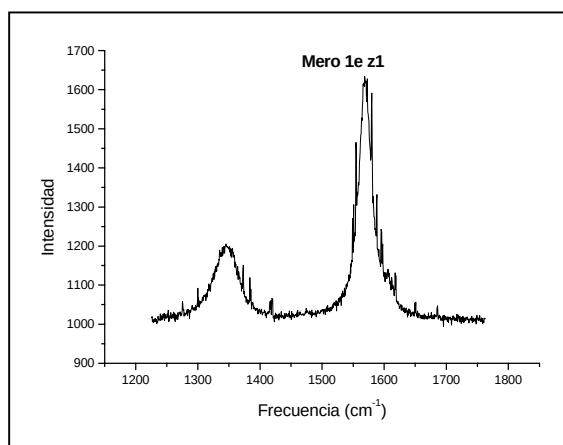
<i>distancia (m)</i>	$d(A^{\circ})$	$\Delta d(A^{\circ})$	$Lc(A^{\circ})$	$\Delta Lc(A^{\circ})$	GD	ΔGD	$T(^{\circ}C)$	$\Delta T(^{\circ}C)$
0	3,3476	0,0021	280,97	29,01	64	7	485	50
0,5	3,3536	0,0027	181,67	19,70	47	5	430	47
0,8	3,3433	0,0006	516,44	51,46	124	12	678	68
1,3	3,3431	0,0008	486,00	55,36	114	13	644	74
3,3	3,3539	0,0024	205,43	18,82	50	5	441	41
10,3	3,3592	0,0016	197,53	11,61	48	3	435	26

Apéndice N°4:- Espectros obtenidos por espectroscopía Raman









Apéndice 5: Valores obtenidos de los espectros Raman

<i>muestra</i>	<i>Área G</i>	<i>ΔÁreaG</i>	<i>wG</i>	<i>IG</i>	<i>Área D1</i>	<i>ΔÁreaD1</i>	<i>wD1</i>	<i>ID1</i>	<i>Área D2</i>	<i>ΔÁrea D2</i>
baro1a1	17815	999,1	19,21	2818,1	7204,6	343,9	40,90	348,1	5504,7	12133,8
baro1a2	70828	243,2	20,73	2290,2	17293,0	280,7	36,25	289,8	3486,4	186,2
baro1a3	69901	245,3	21,96	516,5	24052,0	326,8	59,51	77,1	4835,3	173,1
baro1b1	30424	200,0	20,13	2240,6	12338,0	258,4	49,24	223,6	1163,1	140,4
baro1b2	43077	234,6	24,11	1845,6	21268,0	380,5	50,94	300,6	2462,3	164,6
baro1b3	27290	355,6	19,19	1009,3	10389,0	362,2	47,21	166,4	4721,4	855,6
baro1b4	26348	669,6	19,96	870,2	16950,0	379,3	51,05	129,6	18253,0	8644,9
baro1c1	39807	183,7	19,24	871,7	17065,0	242,2	49,60	217,6	2309,7	159,4
baro1c2	65938	407,1	19,07	2134,8	20560,0	306,6	51,23	294,4	2840,6	380,2
baro1c3	61734	418,7	21,07	1202,5	27188,0	439,7	46,05	235,9	2728,1	318,3
baro1d1	68874	215,0	18,88	2223,3	20300,0	282,7	44,84	291,9	3144,3	166,8
baro1d2	42361	202,4	22,87	1718,3	19520,0	268,2	47,54	364,1	2717,6	184,0
baro1d3	22247	149,4	20,06	2186,3	7304,8	170,9	46,87	275,7	1593,0	151,5
baro1e1	23633	155,4	20,50	1315,5	9439,2	218,7	45,57	272,7	1564,2	152,3
baro1e2	121390	431,7	21,12	670,5	43995,0	444,0	46,94	99,1	4900,6	325,2
baro1e3	51837	178,6	20,02	751,5	16758,0	260,9	49,49	121,4	2302,1	175,3
baro1f1	29615	191,9	20,96	3686,2	9757,6	225,8	45,05	621,8	2098,7	156,0
baro1f2	23105	147,3	18,85	1750,9	6175,7	177,2	46,97	227,2	1491,9	109,9
baro1f3	43786	259,8	19,22	980,8	25867,0	299,7	51,74	120,1	3261,4	219,2
baro1g1	40569	275,6	19,71	746,5	17684,0	299,6	46,35	84,8	1839,6	170,2
baro1g2	30347	255,4	19,61	1421,5	14071,0	306,9	45,96	358,3	1834,6	253,5
baro1g3	132360	685,1	21,80	1185,0	57215,0	986,4	48,79	230,8	12284,0	772,9
mero1a1	19141	562,3	21,74	888,5	14106,0	443,7	47,05	190,4	17584,0	5939,9
mero1a2	61333	415,9	21,14	3986,8	26322,0	490,2	53,23	684,3	4066,2	288,3
mero1a3	27667	1466,8	23,22	524,8	13676,0	444,6	60,27	149,0	7773,7	8356,0
mero1b1	48756	258,3	26,45	1476,0	22205,0	355,3	53,81	311,4	3402,6	234,8
mero1b2	61493	364,9	24,13	729,9	33982,0	753,2	55,42	157,1	3653,9	338,5
mero1c1	131770	1915,8	22,46	1141,4	90896,0	4625,7	46,00	280,0	43421,0	1977,0
mero1c2	255090	2623,8	22,77	1549,6	206550,0	4864,7	47,01	253,9	27690,0	2146,5
mero1c3	105570	1213,5	59,85	2799,3	29905,0	1365,9	84,80	682,4	0,0	0,0
mero1d1	22167	2458,6	75,17	2160,2	13387,0	659,5	154,27	852,4	12728,0	9047,8
mero1d2	94220	1142,0	44,88	1497,6	64647,0	1642,4	53,25	357,5	19720,0	1127,2
mero1e1	23332	1642,6	27,37	515,6	14770,0	362,0	52,46	162,5	5094,1	2040,0
mero1e2	62975	373,1	31,24	1920,3	33601,0	373,8	69,07	567,4	2758,6	298,5
mero1e3	27051	1688,3	25,48	583,0	14030,0	253,5	47,99	195,9	7607,0	5078,9
mero1f1	129140	728,0	24,39	1643,9	57787,0	793,8	45,80	467,1	8594,4	723,3
mero1f2	46117	199,3	26,42	651,7	23567,0	373,8	47,96	186,3	3457,9	181,9

Apéndice N°6: Valores promedios de los parámetros calculados de Raman

Contacto La Soledad- Cerro Azul:

<i>muestra</i>	I_{D1}/I_G	$desv(I_{D1}/I_G)$	<i>R2</i>	<i>R2 desv</i>	<i>T(°C)</i>	<i>T desv(°C)</i>
baro 1a	0,137	0,033	0,223	0,030	542	13
baro 1b	0,175	0,051	0,280	0,030	516	13
baro 1c	0,180	0,043	0,272	0,036	520	16
baro 1d	0,160	0,042	0,252	0,044	529	20
baro 1e	0,153	0,021	0,256	0,018	527	8
baro 1f	0,163	0,077	0,264	0,081	524	36
baro 1g	0,194	0,021	0,294	0,010	510	5

Contacto El Carmen – Miembro El Balcón:

<i>muestra</i>	I_{D1}/I_G	$desv(I_{D1}/I_G)$	<i>R2</i>	<i>R2 desv</i>	<i>T(°C)</i>	<i>T desv(°C)</i>
mero 1a	0,237	0,041	0,281	0,005	516	2
mero 1b	0,205	0,058	0,321	0,031	498	14
mero 1c	0,292	0,089	0,328	0,101	495	45
mero 1d	0,305	0,014	0,288	0,015	513	7
mero 1e	0,302	0,030	0,323	0,030	497	13
mero 1f	0,254	0,002	0,309	0,019	504	8