



Universidad Central de Venezuela

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Departamento de Geoquímica



“Caracterización Morfológica y Química del residuo insoluble asociado al Mármol Dolomítico de Guacuripia, estado Bolívar, mediante técnicas de Difracción de rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido”

Trabajo Especial de Grado presentado ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela por el Br. Luis Alberto Medina Guillén, para aprobar la asignatura Proyecto Geoquímico II y optar al Título de Licenciado en Geoquímica.

Caracas, Marzo de 2011



Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias
Escuela de Química
Departamento de Geoquímica



“Caracterización Morfológica y Química del residuo insoluble asociado al Mármol Dolomítico de Guacuripia, estado Bolívar, mediante técnicas de Difracción de rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido”

Tutor:

Prof. Santiago Marrero

Trabajo Especial de Grado presentado ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela por el Br. Luis Alberto Medina Guillén, para aprobar la asignatura Proyecto Geoquímico II y optar al Título de Licenciado en Geoquímica.

Caracas, Marzo de 2011

DEDICATORIA

A mis padres, Alcira Guillen y Luis Ernesto Medina, mi gran orgullo y el mejor ejemplo a seguir, sin su amor y apoyo incondicional no lo hubiese logrado.

A mi hija Eliana Carolina Medina García, todo por ti mi princesita, te dedico todos mis logros.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por siempre escucharme, acompañarme y ayudarme, por demostrarme constantemente que con fe y empeño se pueden lograr las más grandes metas.

A la Universidad Central de Venezuela, porque en ella me formé, pase momentos muy agradables y aprendí innumerables lecciones, fue un honor estudiar aquí y le estaré eternamente agradecido.

A mis padres, Alcira Guillen y Luis Ernesto Medina, a ellos que siempre han estado allí brindándome un amor y apoyo incondicional, que han sido y seguirán siendo mi gran ejemplo a seguir, que me han enseñado las bases y valores para ser una gran persona, que me han inculcado la importancia de la familia, que me han ayudado a levantarme de mis caídas. Mamá y papá, no me alcanzarán las palabras para agradecerles todo lo que han hecho por mí y para decirles cuanto los quiero.

A mi hija, Eliana Carolina, por ser mi todo, mi vida, mi inspiración, mi alegría, mi fuerza, la lucecita que ilumina todos mis días. Gracias tabaquito por escucharme, por entenderme, por acompañarme y por ayudarme como toda una mujercita, si no fuese por ti no habría logrado esta meta te amo mi princesa bella.

A María Gabriela García, por todo el apoyo, la compañía y el amor que me has dado durante todo este tiempo, por hacerme creer más en mi y porque a tu lado he aprendido muchísimas cosas que me han hecho una persona mejor y más fuerte. Te amo.

Al profesor Santiago Marrero, por ser mucho más que un tutor. Por todo el apoyo, el cariño, la comprensión y la orientación que me ha dado no solo durante la realización del presente trabajo, sino también durante toda la carrera, de verdad lo admiro jefe.

A los profesores Carlos Barrios y José Méndez, por su orientación, asistencia y apoyo en la realización de mi trabajo.

A Ingeomin por prestarme sus instalaciones y el equipo de Microscopía Electrónica de Barrido, a Ander De Abrisqueta por ayudarme con el análisis de mis muestras, así como también a enseñarme a manejar el Microscopio Electrónico.

A mis compañeros quienes han compartido conmigo durante toda la carrera y con los cuales he pasado momentos muy agradables.

A los profesores del Instituto de Ciencias de la Tierra, que han sido los encargados de formarme como profesional transmitiéndome su experiencia y conocimiento.

A los pasantes de rayos x, en especial a Kamal quien siempre estuvo allí al momento de pedirle un favor gracias mi pana.

Finalmente pido disculpas a quienes olvide mencionar y que de alguna u otra manera me ayudaron a alcanzar tan preciada meta.

GRACIAS

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se llevó a cabo un estudio sobre la caracterización morfológica y química del residuo insoluble asociado al mármol dolomítico de Guacuripia edo. Bolívar, mediante técnicas de Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Para ello fueron seleccionadas seis muestras de rocas con la ayuda de 4 criterios de selección, a partir de dichas rocas se elaboraron secciones finas de las mismas. El tratamiento químico de las rocas consistió en el ataque ácido con HCl 12 M para la disolución de los componentes carbonáticos y así obtener el residuo no carbonático el cual es el objeto de este estudio. Cabe destacar que este ataque se realizó de dos maneras diferentes, la primera fue una digestión por pasos y el segundo ataque fue una digestión en un solo paso, con la finalidad de evaluar la alteración del residuo no carbonático por ambas digestiones.

Se tomaron fragmentos de las distintas rocas para realizarle un análisis mineralógico por (DRX), encontrándose en su mayoría minerales como calcita y dolomita y en menor proporción cuarzo, brucita, clinocloro, grafito, tremolita, olivino, cordierita, todorokita, moscovita y montmorillonita.

El porcentaje de residuo no carbonático obtenido para las rocas estudiadas varía desde 6% hasta un 64 %, y en cuanto a su análisis mineralógico por DRX se encontró en su mayoría minerales índices de metamorfismo como se muestran a continuación: forsterita, diópsido, pirita, cordierita, vesuvianita, clinocrisotilo, grafito, tremolita, moscovita, olivino, cuarzo y tridimita.

Los resultados obtenidos por Microscopía Electrónica de Barrido indican que la morfología presente en los granos minerales estudiados del residuo, presentan caras bien definidas indicando que estos se formaron *ínsitu* producto del metamorfismo, además se realizaron análisis químicos puntuales a dichos granos para identificar a que fase mineral pertenecían apoyándonos en los resultados obtenidos por DRX.

INDICE

Introducción.	1
Objetivos.	3
General.	3
Específicos.	3
Revisión Bibliografía.	4
Definición de Carbonatos.	4
Clasificación de carbonatos.	4
Distribución Geografía de los carbonatos.	5
Ambientes de formación para los carbonatos.	8
Modelos de dolomitización.	12
Dolomitización singenética.	12
Dolomitización diagenética.	12
Definición de residuo insoluble.	13
Metamorfismo de rocas carbonáticas.	14
Descripción de la zona de estudio.	17
Geología regional.	17
Provincia de Imataca.	17
Geología local.	18
Formación Guacuripia.	18
Antecedentes.	20
Metodología experimental.	25
Etapa de campo.	25
Etapa de laboratorio.	25
Tratamiento físico.	26

Tratamiento químico.	26
Microscopia Electrónica de Barrido.	27
Difracción de Rayos X.	29
Análisis Petrográficos.	30
Esquema experimental.	31
Resultados y discusión.	32
Descripción de muestras de mano y difracción de rayos X.	32
Obtención del residuo no carbonático.	40
Mineralogía del residuo no carbonático.	45
Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).	56
Conclusiones Generales.	63
Análisis Petrográficos.	65
Conclusiones.	68
Recomendaciones.	69
Bibliografía	70
Apéndices	73
Apéndice # 1 Difractogramas de rocas sin ataque ácido.	73
Apéndice # 2 Difractogramas del residuo insoluble mediante la digestión fraccionada (negro) y la digestión total (rojo).	80
Apéndice # 3 Micrografías obtenidas por MEB del residuo no carbonático de las rocas M-5 y M-6.	84
Apéndice # 4 Difractogramas del residuo insoluble por digestion total.	85

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Clasificación de carbonatos	5
Tabla 2: Distribución de carbonatos	6
Tabla 3: Asociaciones minerales para mármoles dolomíticos y rocas calco-silicatadas.	15
Tabla 4: Digestión Fraccionada para las seis muestras de rocas	40
Tabla 5: Digestión Total para las seis muestras de rocas	41
Tabla 6: Digestión Total para las rocas M-3 y M-4	44
Tabla 7: Digestión Fraccionada para las rocas M-3 y M-4	45

INDICE DE FIGURAS

Figura # 1: Mapa de la zona de estudio.	17
Figura # 2: Filtrado del residuo no carbonático.	27
Figura # 3: Residuo no carbonático de las rocas M-1, M-4 y M-6	27
Figura # 4: Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL	28
Figura # 5: Difractómetro de rayos X, marca Siemens, modelo AXs Broker D8 advance.	29
Figura # 6: Microscopio óptico de luz polarizada.	30
Figura # 7: Esquema experimental.	31
Figura # 8: Foto de la roca M-1.	32
Figura # 9: Difractograma de la roca M-1 sin ataque ácido.	33
Figura # 10: Foto de la roca M-2.	34
Figura # 11: Difractograma de la roca M-2 sin ataque ácido.	34
Figura # 12: Foto de la roca M-3.	35

Figura # 13: Difractograma de la roca M-3 sin ataque ácido.	36
Figura # 14: Foto de la roca M-4.	37
Figura # 15: Difractograma de la roca M-4 sin ataque ácido.	37
Figura # 16: Foto de la roca M-5.	38
Figura # 17: Difractograma de la roca M-5 sin ataque ácido.	39
Figura # 18: Foto de la roca M-6.	39
Figura # 19: Difractograma de la roca M-6 sin ataque ácido.	40
Figura # 20: Difractograma de la superposición del residuo de la roca M-1.	42
Figura # 21: Difractograma de la superposición del residuo de la roca M-4.	44
Figura # 22: Difractograma del residuo para la roca M-1.	46
Figura # 23: Difractograma del residuo para la roca M-2.	47
Figura # 24: Difractograma del residuo para la roca M-3.	48
Figura # 25: Difractograma del residuo para la roca M-4.1.	49
Figura # 26: Difractograma del residuo para la roca M-4.2.	49
Figura # 27: Difractograma del residuo para la roca M-5.	50
Figura # 28: Difractograma del residuo para la roca M-6.	51
Figura # 29: Micrografía y composición química de la tremolita.	56
Figura # 30: Micrografía y composición química del clinocloro.	57
Figura # 31: Micrografía y composición química del grafito.	57
Figura # 32: Micrografía de la tremolita.	58
Figura # 33: Micrografía del clinocloro.	58
Figura # 34: Micrografía y composición química del olivino.	58
Figura # 35: Micrografía de la tremolita.	59
Figura # 36: Micrografía y composición química del clinocristotilo.	59
Figura # 37: Micrografía y composición química de la cristobalita.	59

Figura # 38: Micrografía y composición química del cuarzo.	60
Figura # 39: Micrografía y composición de la montmorrillonita.	60
Figura # 40: Micrografía y composición química del diópsido.	61
Figura # 41: Micrografía y composición química de la biotita.	61
Figura # 42: Micrografía y composición química de la pirita.	62
Figura # 43: Diagrama de presión y temperatura con los campos y ensamblajes mineralógicos para distintos grados metamórficos.	64
Figura # 44: Imagen de la sección fina de cuarzo autigenico.	65
Figura # 45: Imagen de la sección fina de cuarzo autigenico.	66
Figura # 46: Imagen de la sección fina de cuarzo autigenico en forma de fibras. Nícoles paralelos.	66
Figura # 47: Imagen de la sección fina de cuarzo autigenico nícoles cruzados.	66
Figura # 48: Imagen de la sección fina de cuarzo precipitado rodeado de cristales de calcita y dolomita.	67
Figura # 49: Difractograma de la roca M-2 SC sin ataque ácido.	73
Figura # 50: Difractograma de la roca M-2.2 sin ataque ácido.	74
Figura # 51: Difractograma de la roca M-3.2 sin ataque ácido.	75
Figura # 52: Difractograma de la roca M-3.3 sin ataque ácido.	75
Figura # 53: Difractograma de la roca M-3.4 sin ataque ácido.	76
Figura # 54: Difractograma de la roca M-4.2 sin ataque ácido.	77
Figura # 55: Difractograma de la roca M-5.2 sin ataque ácido.	78
Figura # 56: Difractograma de la roca M-5.3 sin ataque ácido.	79
Figura # 57: Difractograma de la superposición del residuo de la roca M-28	80
Figura # 58: Difractograma de la superposición del residuo de la roca M-3.	81
Figura # 59: Difractograma de la superposición del residuo de la roca M-4.1.	82

Figura # 60: Difractograma de la superposición del residuo de la roca M-5.	83
Figura # 61: Micrografía de la dolomita roca M-5.	84
Figura # 62: Micrografía del olivino roca M-5.	84
Figura # 63: Micrografía de la tremolita roca M-6.	84
Figura # 64: Micrografía del olivino roca M-6.	84
Figura # 65: Difractograma del residuo para la roca M-1 por digestión total.	85
Figura # 66: Difractograma del residuo para la roca M-2 por digestión total.	86
Figura # 67: Difractograma del residuo para la roca M-3 por digestión total.	87
Figura # 68: Difractograma del residuo para la roca M-4.1 por digestión total.	88
Figura # 69: Difractograma del residuo para la roca M-4.2 por digestión total.	88
Figura # 70: Difractograma del residuo para la roca M-5 por digestión total.	89



INTRODUCCION

Los sedimentos y 2 rocas más abundantes después de los clásticos terrígenos y rocas silíceas, son las denominadas rocas carbonáticas, estas se forman a partir de procesos químicos, bioquímicos y biológicos. Este tipo de rocas poseen una amplia aplicación en la industria siendo la construcción y la fabricación de cemento las áreas de mayor importancia. Igualmente estas rocas constituyen fuente de materia prima utilizada en la industria siderúrgica, unos de los pilares de la economía de nuestro país, Venezuela. Otros usos que se le pueden atribuir son: como fuente de CaO en la industria química, producción de fertilizantes y en la remediación de suelos (Guerrero, 2001).

Por otro lado, estas rocas revisten importancia académica ya que su estudio permite establecer los procesos y ambientes diagenéticos que podrían afectarlos después de su sedimentación, contienen la mayor parte del registro fósil y por ultimo representan yacimientos minerales no metálicos que son de utilidad para la industria.

Dentro de las rocas carbonáticas las calizas y dolomías son las más representativas por su abundancia, la calcita (CaCO_3), es el mineral más común en las calizas, seguido de la dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) componente principal de las dolomías. En conjunto estos 2 minerales forman más del 90% de los minerales de carbonatos formadores de rocas durante el tiempo geológico (Méndez, 2009). En los carbonatos modernos los minerales de carbonatos más comunes son la calcita, la calcita magnesiana, el aragonito y la dolomita. Los cationes más representativos en estos minerales son el Ca y el Mg y estos a su vez pueden ser sustituidos por elementos como Fe, Sr, Mn, Ba.

En tal sentido Blatt (1992), menciona que las rocas carbonáticas tienden a estar compuestas completamente por calcita o totalmente por dolomita denominándose estas calizas y dolomías respectivamente. Aparentemente, cuales quiera que sean las condiciones de su formación la tendencia es a formar uno u otro mineral pero no una mezcla subsecuente de ambos.



Las calizas y dolomías pueden presentar cantidades variables de cuarzo, feldespatos y minerales de arcillas y en cantidades menores se pueden encontrar minerales autigénicos como chert, yeso, anhidrita y pirita.

En los ambientes sedimentarios de carbonatos modernos el mineral dolomita no es tan común como en el pasado ya que este mineral se forma básicamente por procesos de dolomitización a partir de la calcita con alto contenido de magnesio y el aragonito. Sin embargo, existen ambientes modernos en los cuales se están desarrollando los procesos de dolomitización, como zonas de lagunas hipersalinas, sabkhas, zona de mezcla de aguas meteóricas y marinas, los cuales han permitido comprender los procesos de formación de las dolomías.

Los estudios realizados en rocas carbonáticas, han constituido un gran aporte para tener un mejor conocimiento sobre las condiciones imperantes en el ambiente de formación de estas rocas.

La presente propuesta tiene que ver con el estudio de un cuerpo de mármol dolomítico que aflora en la región de Upata, en el edo. Bolívar, este cuerpo de roca de posible edad Pre-Cámbrica ha sido denominada por Morrison (1960), formación Guacuripia y la incluye como una formación constituyente de la provincia de Imataca.

En la formación Guacuripia se han realizado varios estudios con fines prospectivos, iniciados a partir de los años 60 por autores como (Morrison, 1960; Drovenick, 1967), los cuales se enfocaron en los suelos ricos en manganeso que se encontraban de manera suprayacente al mármol y que fueron explotadas en esa misma década. En años recientes autores como Fernández, 2006; Saavedra, 2007; Godoy, 2008; Guzmán, 2008; Hernández, 2009; Rangel, 2009; han retomado estos estudios, enfocándose ahora en el proceso de alteración del mármol dolomítico, con miras de establecer entre otras cosas la geoquímica del mismo y su relación con las menas de manganeso explotadas en esta región. Para ello han estudiado la distribución de elementos mayoritarios, minoritarios y trazas tanto en el suelo como en la roca, sin embargo, dicha relación aun no ha sido establecida de manera concreta.



La meteorización de rocas carbonáticas involucra una serie de procesos entre los cuales se encuentra la disolución como mecanismo predominante, sin embargo, una fracción minoritaria de estas rocas es resistente a dicho proceso y aporta información valiosa en el estudio de la composición y utilidad de las mismas. Esta fracción se conoce como residuo insoluble y está compuesta principalmente por minerales de arcillas, cuarzo y feldespatos en rocas no metamorfoseadas. En el mármol de Guacuripia se han reportados minerales como: forsterita, diópsido, rutilo, actinolita, greenalita, goethita, y pirolusita.

Enmarcado dentro de esta línea de investigación en el presente proyecto se plantea la caracterización morfológica y química del residuo insoluble asociado al mármol dolomítico de dicha zona, entendiendo como residuo insoluble la fracción de minerales no carbonáticos presente en el mármol por tanto en este trabajo estos términos se entienden como equivalentes. Esto a fin de obtener nuevos datos que pueden ser utilizados para establecer la geoquímica del mármol dolomítico de Guacuripia, la correlación suelo-roca, y la homogeneidad de este cuerpo de roca. Se plantean entonces los siguientes objetivos:

Objetivo General:

- ✓ Caracterizar química y morfológicamente los constituyentes de la fracción insoluble del mármol dolomítico de Guacuripia.

Objetivos Específicos:

- ✓ Obtener el residuo insoluble mediante digestión ácida, a partir de muestras de roca fresca y parcialmente meteorizadas.
- ✓ Establecer la morfología de los granos constituyentes.
- ✓ Determinar la concentración de elementos mayoritarios mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido en los granos del residuo insoluble.
- ✓ Identificar la mineralogía presente mediante el uso de Difracción de rayos X y secciones finas.



REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Definición de Carbonatos

Los carbonatos representan una clase de minerales, cuya característica fundamental es la presencia del ion CO_3^{2-} en donde tres átomos de oxígeno, dispuestos en los extremos de un triángulo equilátero, están ligados a un átomo de carbono situado en el centro.

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



Esta inestabilidad es la causa de su conocida efervescencia con los ácidos, prueba tan empleada para reconocer los carbonatos (Klein y Hurlbut, 2002).

Clasificación de los carbonatos

Los carbonatos se dividen en anhidros e hidratados, los anhidros pertenecen a tres grupos isoestructurales, y los hidratados solo tienen importancia los carbonatos básicos de cobre, en la tabla 1 se muestra dicha clasificación:



Tabla 1: Clasificación de carbonatos (tomado de Klein y Hurlbult, 2002)

Carbonatos	Grupo y Sistema Cristalino	Nombre del mineral	Formula química
Anhidros	Calcita (Hexagonal; R3c)	Calcita	CaCO_3
		Magnesita	MgCO_3
		Siderita	FeCO_3
		Rodocrosita	MnCO_3
		Smithsonita	ZnCO_3
	Aragonito (Ortorrombico; Pmcn)	Aragonito	CaCO_3
		Witherita	BaCO_3
		Estroncianita	SrCO_3
		Cerusita	PbCO_3
	Dolomita (Hexagonal; R3c)	Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
		Ankerita	$\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$
Hidratados		Malaquita	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$
		Azurita	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$

Distribución geográfica de carbonatos en el pre-cámbrico

En la tabla 2 se presenta la distribución geográfica a nivel mundial de los carbonatos en el pre-Cámbrico:



Tabla 2: Distribución de carbonatos

Unidad estratigráfica	Localización	Edad (Ma)	Referencia
Norte América			
Grupo Belcher	Hudson Bay	1570	Ricketts and Donaldson, 1976
Super grupo Golbum	Westem Artic	1900	Campbell y Cecile, 1976
Super Grupo Belt Purcel	Cordillera Central	1440 – 1550	Smith, 1968
Super grupo Wemecke	Cordillera del Norte	1200 – 1700	Delaney, 1981
Grupo Dismal Lakes	Westem Artic	1200 – 1700	Donalson, 1973
Grupo Tindir	Cordillera Norte	800 - 1200	Young, 1982
Norte América			
Grupo Eleonor Bay	Este de Groenlandia	Neoproterozoico	Bertrand, 1976
Formación Victor Bay	Nor este de Canadá	1200	James et al., 1998
Formación Wabigoon	Notario, Canadá	3001- 2928	Timothy et al., 1998



Europa Formación Batsfjord	Norte de Noruega	Neoproterozoico	Siedlecka, 1976
África Grupo Altar Dolomita Transvaal	Mauritania Sur África	750 – 900 2505	Bertrand, 1998 Borming y Simonson, 1994
China Formación Wimishan Formación Gaoyuzhuang	Norte de China	Neoproterozoico	Song et.al., 1991 Seong L, y Golubic S., 1999
India Sin Nombre	Sur de la India	Neoproterozoico	Sarkar, 1992
Australia Grupo Rocky Cape Formación Bitter Springs Grupo Warrawoona	Tasmania Cuenca Amadeus Oeste de Australia	Neoproterozoico Neoproterozoico 3200	Calver, 1990 Southgate, 1991 Hofmann et al., 1999



Rusia				
Sin Nombre		Plataforma de Siberia	Mesoproterozoico	Akulshina et al., 1973
Formación Miroedikha		Plataforma de Siberia	Neoproterozoico	Petrov and Semikhatov, 1997
Sur América				
Super Minas	Grupo	Sur este de Brasil	2100	Babinski., 1994

Ambientes de formación para los carbonatos

El origen de los sedimentos y rocas carbonáticas está relacionado con procesos biológicos, bioquímicos y químicos. En los carbonatos marinos estos tres procesos interactúan constantemente, aun cuando en la etapa inicial de formación de los sedimentos, el origen biológico de los organismos es predominante (Méndez, 2006).

La formación de carbonatos terrestres depende mucho de los procesos químicos que inducen la precipitación de los minerales de carbonatos. En ambientes lacustrinos la acción biológica actúa como modificador de los parámetros químicos para que ocurra la precipitación de carbonatos (Méndez, 2006).

A continuación se presentan de manera resumida las condiciones necesarias para la formación y acumulación de carbonatos:

- Aguas cálidas en mares tropicales.
- Ausencia de turbidez generada por sedimentos terrígenos aportados por los ríos y deltas.



- Saturación o sobresaturación de carbonato de calcio en las aguas.
- Los grandes depósitos de carbonatos se depositan en arrecifes y plataformas marinas en aguas someras situadas en la plataforma continental.
- En las cuencas oceánicas tropicales el carbonato de calcio se deriva de organismos flotadores como los foraminíferos planctónicos y pterópodos.
- El pH y las presiones parciales de CO_2 son determinantes para la formación de los carbonatos, pH iguales o mayores a 8.4 y presiones bajas de CO_2 favorecen la precipitación.

La diagénesis de los carbonatos involucra todos los procesos de disolución, solución, cementación, litificación y alteración de los sedimentos durante el intervalo entre la depositación y el metamorfismo. Estos factores diagenéticos permiten preservar la porosidad inicial o modificarla en su totalidad, creando una porosidad secundaria completamente diferente a la original (Méndez, 2009).

La calcita, el principal mineral en cuanto a abundancia presente en rocas carbonáticas, se forma por cambios fisicoquímicos o procesos vitales de los organismos, el aragonito segregado en las conchas de los organismos es una de las formas en la cual puede precipitar el carbonato de calcio, pero en general no llega a perdurar ya que no es muy estable y se transforma a calcita.

La formación de la dolomita es un tema muy discutido y no esta tan claro, sin embargo observaciones geológicas indican que se forma a partir de calizas por la acción de aguas con alto contenido de magnesio (Mason, 1960). Este proceso ha sido denominado dolomitización.

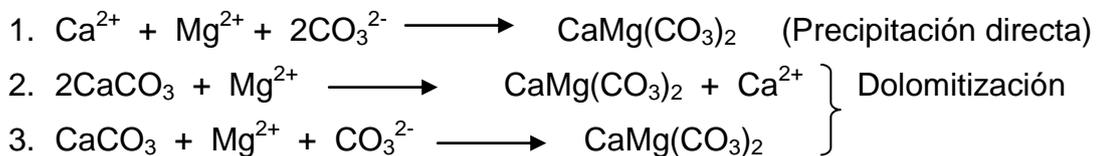
La dolomitización es la conversión de calcita (CaCO_3) en dolomitas $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, debido al reemplazo de Ca por Mg en la red cristalina o por la formación directa del $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ debido a soluciones ricas en Mg (que circulan en los poros de la roca con disolución de calcita) con respecto al Ca.



La formación de dolomita es favorecida por una relación baja de $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$, $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$, $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$, y por altas temperaturas. Cuando ciertas condiciones termodinámicas y cinéticas son combinadas se puede favorecer la dolomitización en determinados ambientes que son nombrados a continuación:

- Ambientes de salinidad variable pero que respecto a los parámetros cinéticos y termodinámicos existe saturación con respecto a la dolomita (Zona de mezcla entre agua meteórica y agua de mar, ambientes inframareales de salinidad normal a hipersalina, ambientes supramareales hipersalinos).
- Ambientes alcalinos (procesos de reducción o fermentación por acción bacterial, aguas subterráneas alcalinas).
- Ambientes con temperaturas mayores de 50 °C (ambientes del subsuelo o con la presencia de aguas hidrotermales).

A continuación se presentan las reacciones químicas comunes para indicar la formación de dolomita:



La primera reacción indica una dolomita primaria formada por precipitación directa, la segunda y tercera reacción es la conversión de calcita a dolomita.

La formación de la dolomita puede ocurrir durante la diagénesis temprana llevándose a cabo tan pronto como el sedimento es depositado, esta dolomitización se le conoce como singenética. Cuando la dolomitización se efectúa un largo tiempo después de la depositación, usualmente posterior a la cementación se le denomina dolomitización de diagénesis tardía o epigenética.

Diversos autores han utilizado terminologías diferentes para clasificar el proceso de dolomitización, por lo tanto su origen difiere dependiendo del autor, Fairbridge (1967) clasificó la dolomitización como sindiagénesis (enterramiento



temprano e inicial), anadiagénesis (estados de compactación y maduración donde ocurre litificación), y epidiagénesis (fase emergente o post- orogénica).

Freeman (1972) considera dos tipos básicos de dolomitización, uno es la singenética la cual resulta de soluciones generadas predominantemente en la superficie y ocurre durante el estado depositacional, y el otro es la epigenética donde las soluciones dolomitizantes operan por procesos que ocurren principalmente debajo de la superficie.

Larsen y Chillingar (1979) citado por Méndez (2009), consideran tres tipos esenciales de dolomitas, excluyendo la que se origina por metamorfismo:

1. Primaria: formada en la interfase agua-sedimento por precipitación directa de una solución.
2. Diagenética: formada por reemplazo del carbonato de calcio en los sedimentos post-depositacionales, pero antes de la litificación.
3. Epigenética o catagenética: formada esencialmente por reemplazo de carbonato de calcio en sedimentos litificados o rocas.

El principal problema en la clasificación de las dolomitas en su aspecto genético radica en el tipo de frontera o marcador que ha de separar los tipos de dolomitas. En la dolomita primaria, podemos considerar exclusivamente las que provienen de soluciones muy ricas en Mg^{2+} en relación al Ca^{2+} , y en el caso de las dolomitas derivadas de procesos diagenéticos, la división es complicada, puesto que algunos autores pueden considerar una cementación temprana o la litificación del sedimento como marcador. Sin embargo estos procesos son graduales, por lo tanto la variación entre una dolomita proveniente de una diagénesis temprana y una proveniente de la diagénesis tardía puede ser difícil de diferenciar (Méndez, 2009).



Modelos de dolomitización

Se han desarrollado diversos modelos para explicar la formación y origen de la dolomita, los estudios de dolomitización se iniciaron hace 200 años y tuvieron un gran auge en década de los años 60 y 70. Muchos de los modelos propuestos inicialmente han sido revisados por autores como Graham (1979), Land (1980), Zenger et al. (1980), Machel y Mountjoy (1986,1987), entre otros.

- **Dolomitización singenética**

La formación de dolomita singenética ocurre en los ambientes restringidos donde la evaporación, acompañada generalmente de la formación de evaporatos como el sulfato de calcio, eleva el contenido de Mg^{2+} en las aguas propiciando la formación de dolomita. La formación de yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) o de la anhidrita ($CaSO_4$), incrementa la relación de Mg^{2+}/Ca^{2+} , la cual es normalmente de 3/1 en el agua de mar, y puede subir incluso a valores de 10/1, favoreciendo la formación de dolomita.

- **Dolomitización Diagenética**

En este modelo se presentan varios procesos generalizados: uno de ellos es el que ocurre en la zona de mezcla, donde se da una interacción entre un lente de agua fresca (bajo Mg^{2+}), con masas de agua salada intersticiales (principalmente fuente de Mg^{2+}), la solución que se produce es sub-saturada con respecto a la calcita, pero todavía super-saturada para la dolomita.

Otro modelo explica que las aguas meteóricas penetran en el subsuelo y se enriquecen en Mg^{2+} al moverse a través de la zona de sabkha, y estas a su vez pueden dolomitizar los sedimentos y las rocas debido a una múltiple nucleación en las zonas de mayor concentración, y de nucleación aislada en áreas de menor concentración (Méndez,2009).



Residuo insoluble

Aunque los minerales presentes en las calizas y dolomías son como ya se dijo calcita y dolomita y rara vez siderita, generalmente los carbonatos pueden presentar también arenas, limos y arcillas de origen terrígeno en concentraciones variables y cuando el contenido es relativamente importante, algunos autores los denominan carbonatos de mezcla (Méndez, 2009). Los carbonatos desarrollados en las plataformas y rampas contienen cantidades variables de constituyentes de origen terrígeno, principalmente en las facies relacionadas con la línea de costa. La caracterización de estos minerales puede aportar información útil acerca de los procesos de formación y de la historia de las rocas que lo contienen.

Entre los que se puede denominar como residuos insolubles se encuentran las arcillas terrígenas, granos de cuarzo cristalino, feldespatos, fragmentos de roca (principalmente chert), glauconita, fosfatos y pirita. Se indican como residuos insolubles puesto que no se disuelven con HCl.

En el mármol dolomítico de Guacuripia se ha encontrado que el residuo insoluble presente en algunas muestras puede alcanzar hasta un 10%, la mineralogía según autores como Godoy, (2008), González, (2009), Hernández, (2009), es la siguiente: forsterita, rutilo, actinolita, greenalita, goethita, pirolusita, caolinita, y diópsido.

Este hecho ha llamado la atención puesto que la caracterización de estos minerales desde el punto de vista morfológico (indicarían si han sufrido algún tipo de transporte o se han formado in situ) y químico podría aportar información acerca de la historia del mármol de Guacuripia, vista en función de los procesos que han operado en el mismo a través de la observación de las características y cambios morfológicos y químicos en este material (residuo insoluble).



Metamorfismo de Rocas Carbonáticas

El metamorfismo puede definirse como el conjunto de cambios mineralógicos y estructurales en las rocas solidas por las condiciones químicas y físicas a las cuales han sido impuestas en profundidades, donde difieren de los procesos de meteorización y diagénesis (Méndez, 2006). Dichos cambios son producidos por la acción de tres factores principales: Temperatura, Presión y Fluidos químicamente activos. El incremento de la temperatura puede estar relacionado con el aumento en la profundidad o a magmas contiguos, las presiones pueden actuar de dos modos: presión hidrostática, que ocasiona un cambio en el volumen y presión de cizallamiento, que conduce a un cambio de forma; y, por último, la acción de fluidos promueve a la reacción por solución.

El metamorfismo de rocas carbonáticas completamente puras no lleva a la formación de rocas calcosilicatadas, sino a su recristalización y aumento en el tamaño de grano, solo en casos extremos de metamorfismo a muy altas temperaturas y bajas presiones, o viceversa, es posible su descarbonatación, formación de óxidos por ejemplo (CaO, MgO) o la transformación de calcita en aragonito. Sin embargo, dichas formaciones carbonáticas son poco comunes en la naturaleza, por lo general suelen tratarse de estratos puntuales en un contexto mineralógico variado.

Los carbonatos sedimentarios son a menudo dolomíticos, y suelen contener cantidades variables de minerales detríticos, arcillas, fosfatos, etc., los cuales al ser sometidos junto con el resto de la roca a condiciones físico-químicas diferentes a las de su formación, reaccionan con el fin de alcanzar un nuevo estado de equilibrio (Melgarejo, 1997).

El mármol es una roca metamórfica rica en calcita y dolomita, algunos de ellos están compuestos en su totalidad por carbonatos, y en la mayoría de los casos contienen minerales de silicatos y óxidos derivados de las calizas y dolomías originales. En el metamorfismo de bajo grado los minerales no carbonaticos están dominados por especies hídricas como brucita, flogopita, clorita, y tremolita; y en condiciones de metamorfismo de alto grado, los minerales son anhídridos como diópsido, forsterita, wollastonita, entre otros. Otra



característica resaltante de los mármoles es que son granoblásticos, y reflejan el aumento en el grado de metamorfismo a través del incremento del tamaño de granos (Méndez, 2006).

En este orden de ideas el mármol de Guacuripia presenta algunos minerales característicos de metamorfismo de alto grado como la forsterita y el diópsido, sin embargo también han sido reportadas arcillas y clorita minerales característicos de metamorfismo de bajo a medio. Los análisis petrográficos y la microscopía de barrido, podrían ayudar a esclarecer la coexistencia de estos minerales (González, 2009).

En La tabla 3 se presenta las asociaciones minerales para mármoles dolomíticos y rocas calco-silicatadas a medida que el grado de metamorfismo se va incrementando:

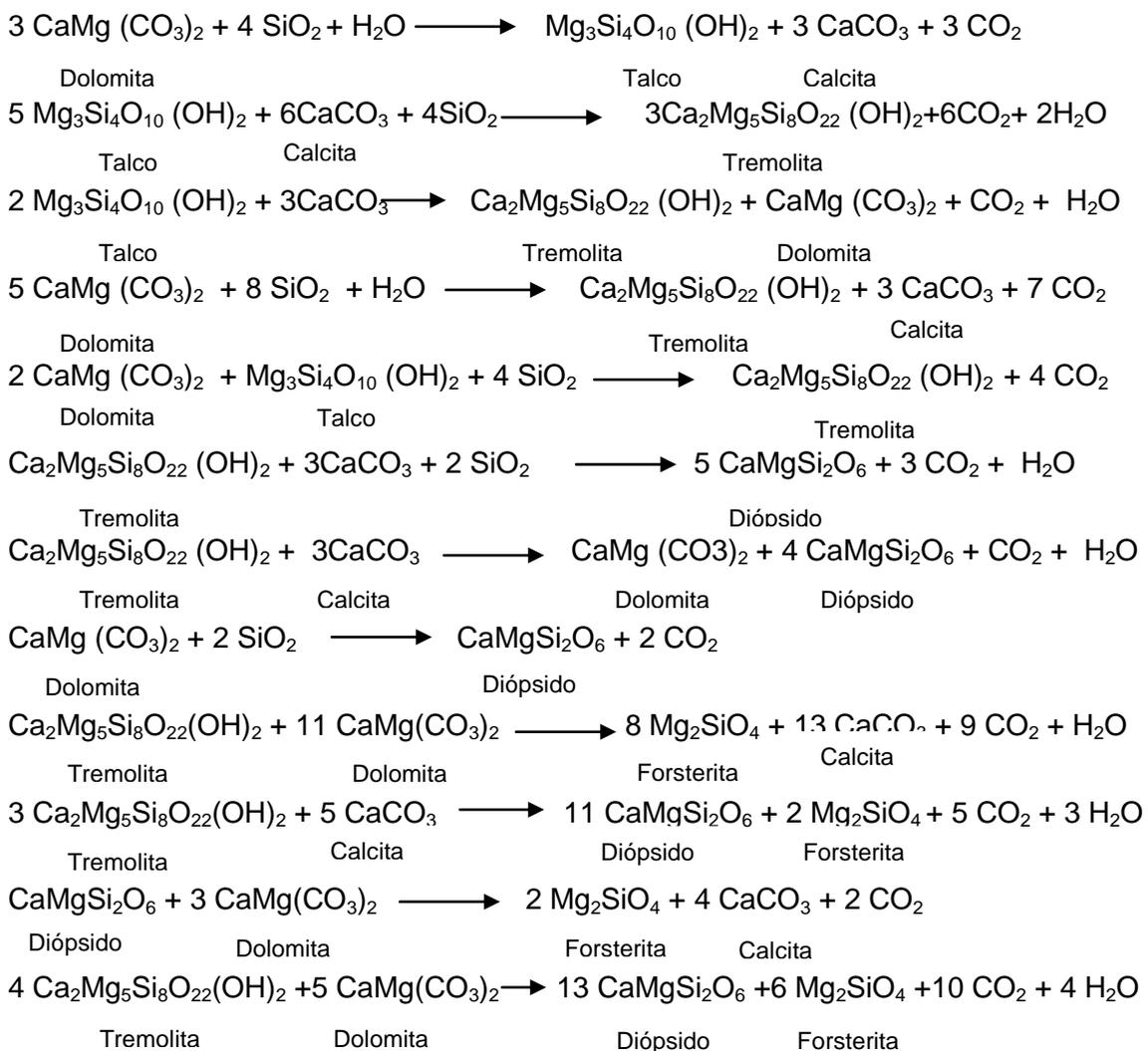
Tabla 3: Asociaciones minerales para mármoles dolomíticos y rocas calco-silicatadas. (Modificada por Méndez, 2006, de Blatt y Tracy, 1999)

Grado de metamorfismo	Mármol Dolomítico	Roca calco-silicatada
Muy bajo	Calcita, dolomita, cuarzo	Calcita, ankerita, arcillas, clorita, cuarzo, albita, rutilo/ilmenita
Bajo	Calcita, dolomita, cuarzo, talco	Calcita, ankerita, clorita, moscovita, albita, cuarzo, rutilo/ilmenita, ± biotita
Medio	Calcita, dolomita, cuarzo, tremolita, ± diópsido	Calcita, biotita, plagioclasa, anfíbol Ca, titanita, ± cuarzo, ± epidota, ± dolomita
Alto	Calcita, diópsido, forsterita, ± wollastonita	Anfíbol Ca, epidota/zeolita, diópsido, plagioclasa Ca, titanita, feld- K, ± cuarzo, ± calcita



Muy alto	Calcita, diópsido, forsterita, ±monticelita, ± wollastonita	Granate Ca, plag Ca, diópsido, titanita, ± cuarzo, ± feld- K, ± vesuvianita.
----------	---	---

Las siguientes reacciones representan como los minerales de carbonatos reaccionan con los minerales silicatados durante el proceso de metamorfismo, el orden en que se presentan las mismas van desde un metamorfismo de grado bajo hasta un metamorfismo de grado alto (Melgarejo, 1997).





Descripción de la zona de estudio

La formación Guacuripia se encuentra ubicada en el edo. Bolívar, específicamente en la región de Upata, dicha región se ubica a 355 metros sobre el nivel del mar, su clima es tropical lluvioso de montaña con una precipitación anual de aproximadamente 900mm por año, la temperatura medias anuales es de 26 °C con temperaturas máximas entre 38 a 41 °C; es totalmente accesible por tierra utilizando la carretera asfaltada que une la ciudad de Puerto Ordaz con Ciudad Piar–Guri–Ciudad Bolívar-Upata. (Figura 1)

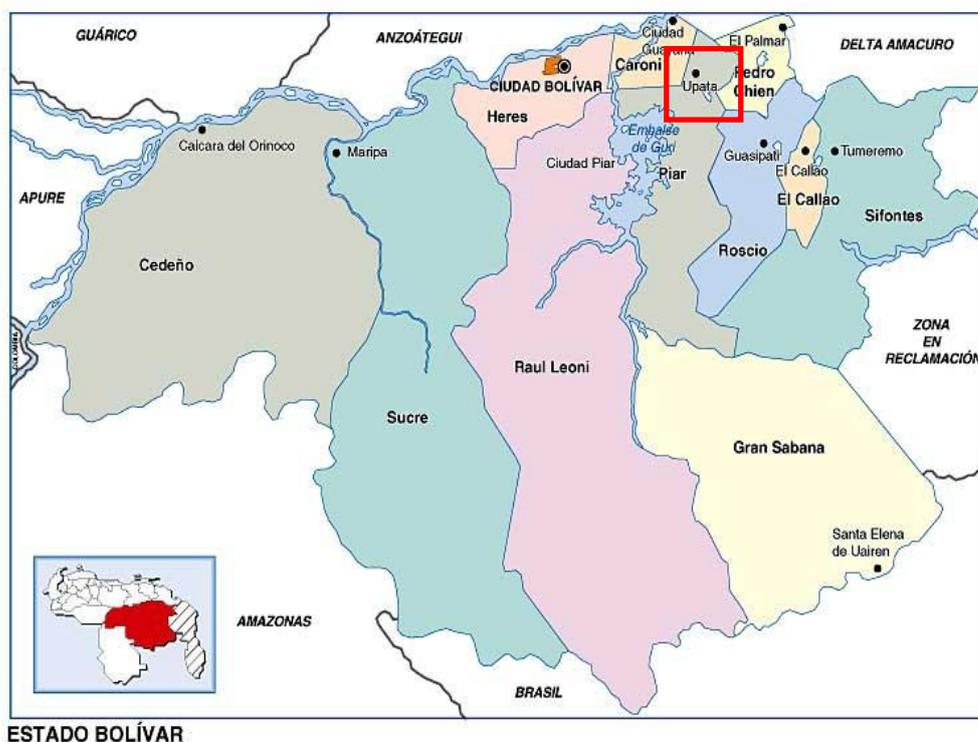


Fig.1 Mapa de la zona de estudio

Geología regional:

Provincia de Imataca.

La provincia de Imataca, según la define Menéndez (1968), citado por Gonzales et al. (1980), está situada en el extremo norte de la Guayana Venezolana y ocupa una faja angosta entre el río Caura al oeste y el territorio Delta Amacuro al este.



Esta provincia está representada por un conjunto de metasedimentos y gneis graníticos plegados en forma compleja, así como intrusiones graníticas posteriores. Las edades más antiguas de las rocas pertenecientes a esta provincia están entre 3500 a 3600 m.a (Gonzales et al., 1980).

La idea más difundida considera a las rocas de la Provincia de Imataca como un conjunto original de rocas silíceas de composición calco-alcalina, con algunos episodios máficos y asociaciones menores de rocas sedimentarias entre las que se encuentran itabiritas o las formaciones de hierro (Gonzales et al., 1980).

Las rocas que componen el Complejo de Imataca afloran en la parte norte del edo. Bolívar, al este del río Caura y paralelamente al río Orinoco hasta penetrar en el territorio Delta Amacuro, el área antes mencionada forma un cinturón en sentido NE-SO de unos 510 Km de longitud.

La litología características de este complejo son gneises félsicos y máficos intercalados con capas de cuarcitas ferruginosas, granulitas y cuerpos delgados interestratificados de rocas graníticas, en todo el complejo las rocas leucráticas predominan y constituyen aproximadamente el 80 % de la unidad, los gneises máficos constituyen el 10 % de la secuencia y el resto lo componen los gneises graníticos y anfibolitas (Gonzales et al., 1980).

Geología Local:

Formación Guacuripia.

Esta unidad fue descrita originalmente por Morrison (1953) con el nombre de "Mármol Dolomítico" y considerada como miembro del "Grupo Imataca". Más tarde, el mismo autor (1956), utiliza el nombre de Formación Guacuripia para designar la unidad de mármol dolomítico expuesta en las colinas con rumbo este-oeste, que incluyen los cerros Pando, Lindero, Jiménez, Hacha y Guacuripia, estado Bolívar.

La formación consiste de mármol dolomítico de color, textura y composición muy uniformes en toda su zona conocida de afloramientos, característica que



indica la pureza de la roca. Según Martín Bellizzia (1953), la roca, totalmente recristalizada, es de color gris azulado claro a medio y brillo perlino; al microscopio exhibe textura granoblástica gruesa, bien definida, con cristales de calcita en agregados gruesos (10%) y dolomita como mineral dominante (85%), en cristales anhedrales y subhedrales con lamelas de maclación bien desarrolladas; como minerales accesorios se presentan forsterita, flogopita, actinolita, tremolita y muscovita (3%); la forsterita y tremolita-actinolita, no obstante su carácter accesorio, en algunas secciones sobrepasan el 10%. La meteorización produce óxidos de hierro y manganeso.

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

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

Los afloramientos y yacimientos manganesíferos estudiados en Cerro Guacuripia se distribuyen en una angosta zona de 500 metros de anchura y 20 km de longitud.

Según Morrison (1953), la sección mejor expuesta aflora en el extremo este del cerro Hacha en un farallón de 60 metros; sin embargo, en el río Guanaraparo se han medido unos 85 metros de espesor.



ANTECEDENTES

En la bibliografía consultada, se han encontrado numerosos artículos que tratan sobre el estudio de rocas carbonáticas, y todos los procesos que estas pueden sufrir.

En la zona de estudio comenzaron a realizarse trabajos a partir de los años 50 con fines prospectivos iniciados por **Morrinson, (1953)**; quien realizó un informe sobre la zona manganesífera de Guacuripia en el estado Bolívar, indicando que los depósitos de dolomita están asociados al Complejo de Imataca y afloran extensamente desde el río Curipiama hasta las inmediaciones del cerro Peluca, región de Guacuripia. Al realizar análisis petrográficos a las muestras de rocas obtuvo una notable uniformidad en cuanto al color (tonalidad gris azulado), y la textura (cristalinidad de grano medio a fino).

Respecto a los análisis químicos, estos arrojaron un alto contenido de óxidos de calcio (29,32 %), magnesio (19,80 %), y bajo contenido de hierro (2,9 %), y manganeso (1,34 %). Adicionalmente elaboró un mapa donde describió las diferentes asociaciones litológicas presentes en la región, una de esas asociaciones corresponde al mármol dolomítico, planteando que el posible origen del mármol pertenecía a una secuencia sedimentaria que posteriormente fue sujeta a un moderado metamorfismo termal.

Drovenick et al (1967) En su estudio sobre las menas manganesíferas de la región de Upata, tuvo como finalidad estimar el valor comercial, y la relación que puedan tener estas menas con las rocas presentes en dicha área, así como también describirla estructuralmente.

Dicha relación no pudo establecerse de manera concreta, pero lograron clasificar la zona de estudio en dos tipo de protomenas: rocas manganeso-silicatadas y la otra como rocas cuarcitas ferruginosas y mármol dolomítico.



Ahora bien, los siguientes autores a citar se han enfocado en el estudio de rocas carbonáticas

Polikreti y Maniatis (2004) Estudiaron los cambios en la distribución de Mn^{+2} y Fe^{+3} en superficies erosionadas de un mármol por las técnicas de Resonancia Paramagnética Nuclear y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), obteniendo que el Mn^{+2} y Fe^{+3} sustituyen al Ca^{+2} en el $CaCO_3$.

El Mn^{+2} no posee una tendencia clara, mientras que el Fe^{+3} disminuye y esto puede ser explicado por disolución y re-cristalización de la calcita, y la reducción de Fe^{3+} a Fe^{+2} mediante la actividad microbiana. La técnica Microscopía Electrónica de Barrido, estima la alteración y los cambios en la distribución de los iones Mn^{+2} y Fe^{+3} en la superficie del mármol. Este antecedente es importante ya que para el momento los estudios realizados indican la presencia la Fe y Mn asociado a la fase carbonática en el mármol de Guacuripia (Fernández, (2006), Saavedra, (2007), Godoy, (2008), por lo tanto la aplicación de esta técnica permitiría establecer si estos elementos están asociados a la dolomita o a otro carbonato presente en la roca.

F.K Nyame (2008) Estudió mediante petrografía y geoquímica, los depósitos de carbonatos manganesíferos intraclásticos de la región de Nsuta en Ghana, utilizando muestras que fueron recolectadas en afloramientos y núcleos de perforación, analizándolas mediante técnicas de Difracción de Rayos X (DRX) y MEB. Para el análisis de elementos trazas utilizaron Fluorescencia de Rayos X y para los elementos de tierras raras utilizaron un equipo de plasma acoplado a un espectrómetro de masa, obteniendo que los clastos son de origen intraformacionales, ahora bien la textura, mineralogía, y composición de los carbonatos intraclásticos sugieren que las rocas son petrográficamente intermedias entre rocas carbonáticas y siliciclásticas. Estos resultados permitieron concluir que la composición de los carbonatos intraclásticos, es producto de sedimentos retrabajados, los datos obtenidos son insuficientes para apoyar que las condiciones del ambiente de depositación son reductoras



debido a la presencia de pirita. Para los elementos trazas obtuvieron un ligero enriquecimiento en V, Cr, Co, Ni, Cu y Ba en los carbonatos intraclásticos y filitas magnésicas que en las rocas carbonáticas, mientras que los elementos de tierras raras son muchos más abundantes en carbonatos intraclásticos. Este trabajo apoya la idea de que un análisis petrográfico más exhaustivo del mármol de Guacuripia podría permitir hacer inferencias acerca del origen del mismo, su clasificación textural y constituyentes.

Bourdon, B et al (2009) Estudiaron la tasa de meteorización en un ambiente de carbonatos, con el fin de investigar los procesos de meteorización en el suelo, zona saturada y zona no saturada del acuífero, apoyados en el análisis de la serie de U, isótopos de Sr, elementos mayoritarios y trazas.

La serie de U es muy útil para calcular la tasa de erosión, debido a la movilidad relativa de los isótopos de U y Th que pueden medirse con precisión, ellos calcularon la tasa de meteorización en la superficie y en la profundidad, y observaron que la tasa de meteorización en superficie es de 10 a 100 veces más rápido que en la profundidad.

Shangin Ni et al (2009) Estudiaron el enriquecimiento y la adsorción de metales pesados en óxidos de Fe durante los procesos de meteorización de carbonatos, observando que la absorción de Cr, Zn, Cd y Pb en Fe_2O_3 es mayor que en FeO en el suelo, sin embargo el FeO por ser componente principal de minerales de arcillas, es un mejor adsorbente de Cr, Zn, Cd y Pb, que el Fe_2O_3 en la rocas carbonáticas.

Se han encontrado pocos estudios que traten sobre el análisis de los residuos insolubles en rocas carbonáticas, a continuación se citan algunos trabajos que se encuentran de una manera u otra relacionados con los residuos insolubles.



Godoy (2008) Realizó un estudio sobre la distribución vertical de un conjunto de elementos químicos y la mineralogía en un horizonte laterítico desarrollado sobre el mármol de Guacuripia, utilizando 31 muestras de suelo y 5 muestras de roca, obtuvo que la composición química del suelo está dominada por elementos como Fe, Mn, Al y Si y una baja proporción de Ti y Co. Las fases minerales presentes son la caolinita, cuarzo, goethita y pirolusita.

González (2008) Estudio la fracción de arcilla y minerales pesados, asociados al residuo insoluble del mármol de Guacuripia y suelos suprayacentes, utilizando técnicas de DRX y Microscopía Electrónica de Barrido. Obtuvo en el residuo insoluble de la roca minerales pesados como: forsterita, rutilo, actinolita y greenalita, y en el suelo minerales como goethita, pirolusita, pirita, cuarzo, barita, clorita y groutita.

En cuanto al residuo insoluble de la fracción tamaño arcilla del suelo se encontraron minerales como halita y yeso y para la roca minerales como, montmorillonita, tephorita y manganolagbeirita.

La morfología de los granos presente en la roca, posee caras bien definidas, mientras que los encontrados en el suelo son angulares, pocos redondeados y granos esféricos, pero en general corresponden a masas amorfas porosas.

Rangel (2009) En su estudio sobre la caracterización geoquímica de una sección de rocas carbonáticas de Guacuripia, utilizó cinco muestras para realizarle análisis petrográfico, mineralógico y químico de los elementos Ca, Mg, Mn, Al, Fe, Si, Ni, Ti, Cu, Zn, Co, Rb, Sr, Pb y Ba, obteniendo que para tres muestras hubo un incremento de Ca, Mg, Mn y Fe, explicando este incremento mediante procesos de dolomitización y de-dolomitización, para otra muestra obtuvo que la composición mineralógica es granítica con alto contenido de Si y Al, y está asociada a una intrusión tipo dique pegmatítico, y para la última muestra la mineralogía es del tipo silicatado, para las 2 últimas muestras su presencia dentro del afloramiento obedece a la interacción de fluidos con la roca que se consolidaron rellenoando cavidades y fracturas.



Stastna y Prikryl (2009) En su estudio sobre mármoles decorativos de 2 zonas del macizo de Bohemian, Republica Checa, analizaron el residuo insoluble mediante técnicas de DRX y Microscopía de Catodoluminiscencia acoplado a Microscopía Óptica LEICA DMLP. Observaron que la mineralogía del residuo insoluble es muy variable encontrando minerales como: clinocloro, serpentina, tremolita, dióxido, pirita y magnetita para la zona Raspenava , y para la zona de Jested minerales como: clinocloro, moscovita, cuarzo, pirita, rutilo y hematita.

Logrando obtener información importante en cuanto a la mineralogía del residuo aislado, En el presente trabajo se plantea la DRX como una de las técnicas a utilizar y que a su vez esta sea un complemento de la MEB y petrografía a fin de caracterizar el residuo no carbonático del mármol de Guacuripia.



METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En esta sección se presenta la metodología experimental que se va emplear para poder cumplir con los objetivos planteados en el presente trabajo.

Etapa de Campo

La recolección de muestras se realizó en años anteriores, con la ayuda del Prof. Santiago Marrero del Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, UCV.

Etapa de laboratorio

Para poder llevar a cabo esta etapa, se establecieron cuatro criterios para la selección de los especímenes que se van analizar, a continuación se presentan dichos criterios:

- Grado de alteración de la roca: la información que nos suministra una roca fresca puede relacionarse con la composición química y mineralógica al inicio del metamorfismo o después del metamorfismo, y una muestra de roca meteorizada nos da información sobre los procesos de meteorización que han ocurrido en la roca.
- Ubicación donde fue tomada la muestra: permite establecer variación espacial dentro del cuerpo de roca y ayuda a evaluar o establecer la homogeneidad de la misma.
- Porcentaje de residuo Insoluble: permite evaluar el grado de heterogeneidad a lo largo del afloramiento.
- Diferencias texturales: Se encuentra relacionado con la ubicación donde fue tomada la muestra en el afloramiento, y permite establecer las diferencias en el material de partida o en el proceso de metamorfismo.



Tratamiento Físico

Las muestras de rocas seleccionadas se redujeron en fragmentos pequeños de 1 a 2 cm³ con el uso de piquetas o martillos, no fueron pulverizadas a fin de no alterar la morfología de los minerales, posteriormente se pesaron aproximadamente 20 gramos de dichas rocas para luego ser tratadas con ácido.

Tratamiento Químico

Se tomaron 20 gramos de los fragmentos de roca y se sometieron a una digestión con 40 ml de HCl 12 M, la cantidad de ácido a utilizar para lograr la disolución total de la fase carbonática se determinó por cálculos estequiométricos, asumiendo que todo el material era dolomita.

Es importante mencionar que para la obtención del residuo insoluble en HCl, el cual es objetivo de este estudio, se realizó el ataque con este ácido de 2 maneras diferentes, esto con la finalidad de observar posibles cambios en las fases minerales o variación del porcentaje del residuo.

La primera manera fue realizando una digestión fraccionada en donde se pesaron 20 g de roca y se colocaron en una fiola, posterior a esto se agregó una alícuota de 10 ml del ácido, una vez hubo cesado la efervescencia, se filtró el residuo haciendo uso de un embudo buchner y papel de filtro Advantec N° 5B, el residuo fue trasvasado nuevamente a la fiola y se procedió a agregar nuevamente 10 ml del mismo ácido a la fiola para continuar atacando la roca y al terminar la efervescencia se vuelve a filtrar el residuo y este procedimiento se realiza hasta completar los 40 ml del ácido. Este ataque que se realiza por etapas es para minimizar el tiempo en que el residuo este en contacto con el ácido. El tiempo de ataque para la disolución de la fase carbonática fue de 8 horas.

El otro ataque a la roca fue realizado con el mismo ácido y con la misma cantidad de muestra, pero en un solo paso. Se agregó una alícuota de 40 ml y se dejó reaccionar con el peso total de la muestra hasta culminada la efervescencia, el tiempo para lograr la disolución carbonática en este ataque fue de 5 horas aproximadamente.



Fig. 2 Filtrado del residuo



Fig. 3 Residuos de las rocas M-1,4 y 6

Después de obtener el residuo insoluble el cual es objeto de estudio del presente trabajo, se emplearon las siguientes técnicas instrumentales, para caracterizar al residuo.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM):

En un microscopio electrónico de barrido se realizará un rastreo programado a la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada. Como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. Esta técnica suministra información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos (Skoog et al., 2001).



Ventajas de MEB:

- Es una técnica no destructiva.
- Permite determinar las características morfológicas y texturales de la muestra.
- Permite determinar la composición química de la muestra.
- A partir de los mapeos elementales permite asociar elementos a fases minerales presente en la muestra.
- Permite localizar elementos dentro de la muestra en una región específica.
- Los espectrómetros de rayos x que posee el EPMA nos permite, identificar y cuantificar con buena resolución los elementos desde el boro hasta el uranio.
- El tiempo para el análisis es razonablemente corto (entre 1 a 5 min) para análisis puntual.

La figura 4 muestra el microscopio que será utilizado para realizar dicho análisis:

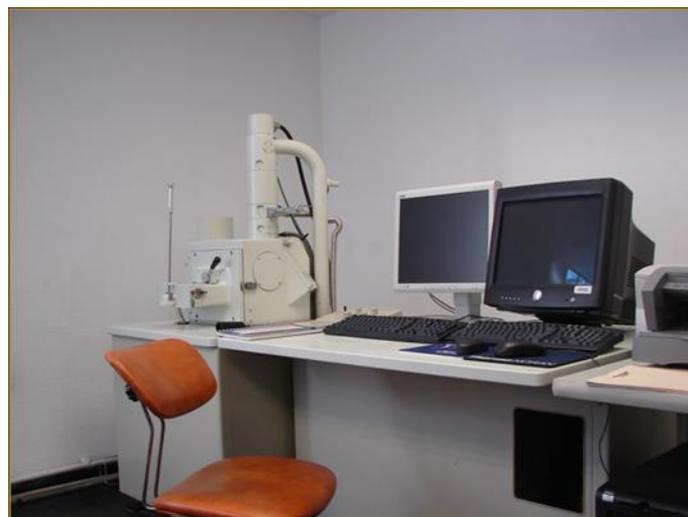


Fig. 4 Microscopio electrónico de barrido, marca JEOL, modelo JSM-5910LV.

Difracción de Rayos X (DRX):

La interacción entre el vector electromagnético de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto destructivas como constructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, el resultado es la difracción (Skoog et al., 2001).

Esta técnica permite determinar la composición mineralógica de la muestra, así como también deducir la ordenación y espaciamiento de los átomos en los materiales cristalinos.

El método de difracción de rayos X de polvo cristalino, es el único método analítico capaz de proveer información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos presentes en una muestra sólida. Este método se basa en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un espectro de difracción único. Así, si se encuentra una igualdad entre los diagramas de las muestras y del patrón, se da por sentada su identidad química.

El difractómetro Bruker AXS, está equipado con un tubo de cobre ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) y un monocromador secundario de grafito.

La figura 5 presenta el equipo que será utilizado para dicho análisis:



Fig. 5 Difractómetro de rayos X, marca Siemens, modelo AXs Broker D8 advance.



Análisis petrográficos: Se realizaran a través de un microscopio de luz polarizada, el cual permite determinar las propiedades ópticas y relaciones texturales de los cristales a través del uso de secciones, la figura 6 muestra un microscopio petrográfico para analizar las secciones finas:



Fig.6 Microscopio óptico de luz polarizada.

En la figura 7 se presenta de manera resumida un diagrama de la metodología experimental:

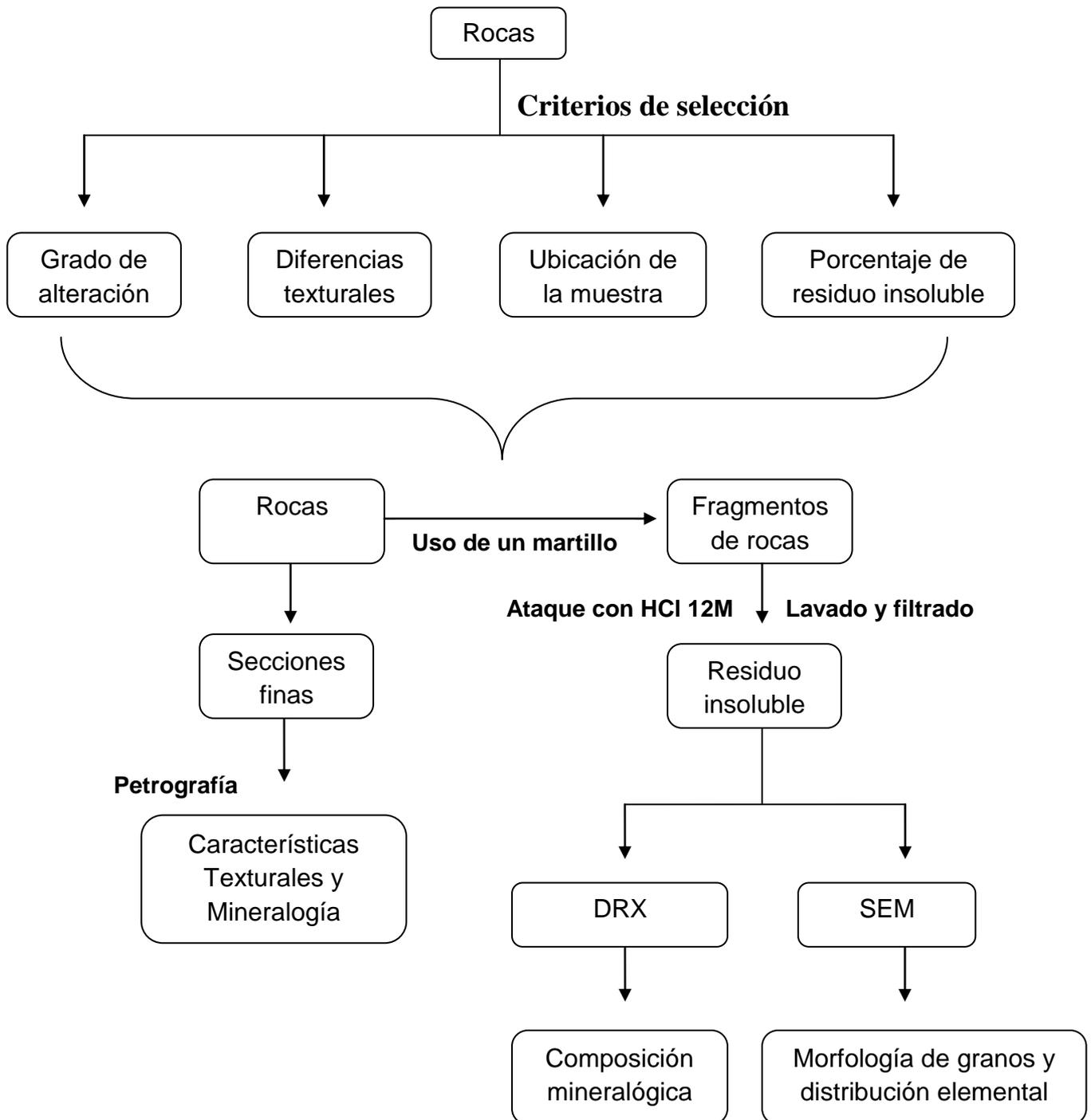


Fig.7 Esquema experimental

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la etapa experimental del presente trabajo de investigación, basados en el análisis físico, químico y mineralógico del residuo insoluble de 6 muestras de rocas, así como también en secciones finas de dichas rocas.

Descripción de muestras de mano y Difracción de rayos X.

Cerro Hacha M-1: El color fresco de la roca es gris plomo y el color meteorizado rojizo, se observa un mineral de color verde, el brillo presente en la muestra es sedoso en la zona gris de la roca, se observa un bandeamiento en la roca el cual presenta plegamiento, su reacción con HCl al 10% es positiva.



Fig.8 Imagen de la roca M-1.

Según el difractograma obtenido para esta roca se identificaron los siguientes minerales: Dolomita, cuarzo, brucita y clinocloro.

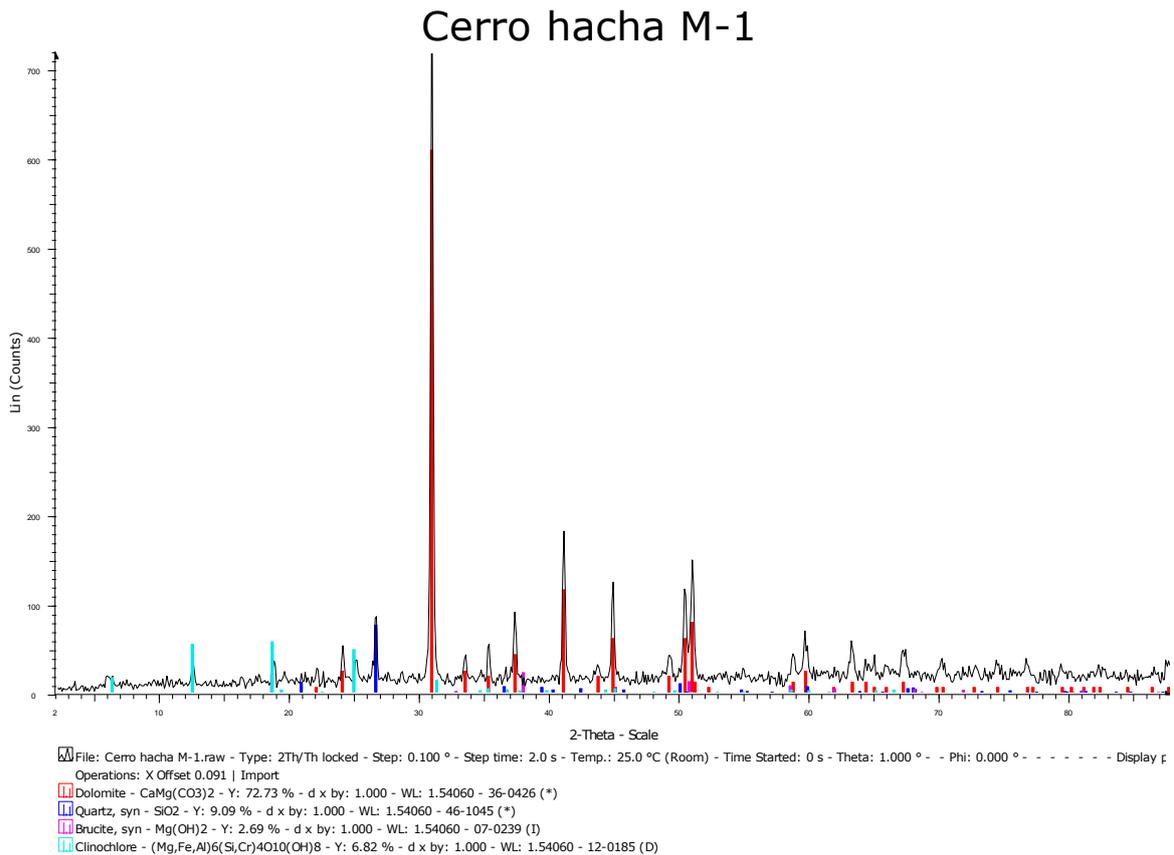


Fig. 9 Difractograma de la roca M-1 sin ataque ácido.

Cerro Hacha M-2: Esta roca se dividió en dos muestras debido a sus diferencias, ya que una zona de la roca se observa una costra y en otra no, esto con la finalidad de facilitar la elucidación de los espectros de rayos x. (ver apéndice 1.1)

M-2: El color fresco de la roca es gris plomo y el color meteorizado rojizo, se observa unos puntos en la roca representado por un mineral de color verde oscuro, la roca presenta cierto grado de foliación además de un brillo sedoso, su reacción con HCl al 10% es positiva.

M-2.2: El color fresco de la roca es gris plomo y el color meteorizado rojizo, la roca es masiva, no posee brillo sedoso en las zonas grises, parte de la roca se encuentra cubierta por una costra de color gris claro con algunos minerales claros, se observan 2 zonas de la roca muy meteorizadas por su color rojizo en

dicha zona pero con algún mineral de color amarillo, positivo HCl al 10%. Esta roca se dividió en 2 muestras M-2 con costra y M-2.2 sin costra.



Fig. 10 Imagen de la roca M-2.

Para la roca M-2 se identificaron los siguientes minerales: Dolomita, calcita, clinocloro, grafito y tremolita (ver apéndice 1.1 y 1.2)

Cerro hacha M-2

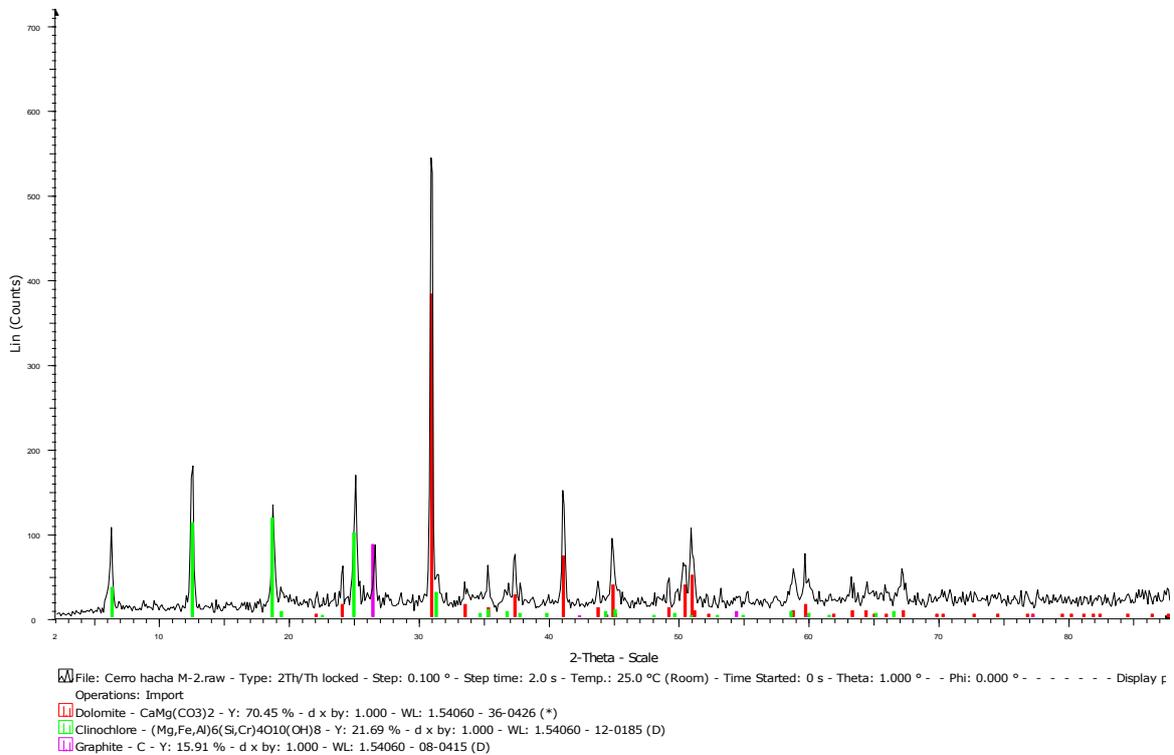


Fig. 11 Difractograma de la roca M-2 sin ataque ácido.

Cerro Hacha M-3: Esta roca fue dividida en 4 muestras, ya que posee diferencias en cuanto a tonalidades de color, y a su vez para que facilite la elucidación de los espectros de rayos x.

El color fresco de la roca es gris plomo y el color meteorizado es rojizo pero en zonas muy localizadas, también se observan algunas vetas de un mineral de color crema el cual reacciona con HCl al 10% pero observando poca efervescencia, no se observa ningún tipo de foliación en la roca, pero esta posee una cara de color marrón a negro en donde se observa presencia de raíces (posible formación de suelo), en esta zona fue negativa la reacción con HCl.



Fig. 12 Imagen de la roca M-3.

En la roca identificada como M-3 se logró identificar los siguientes minerales: Cuarzo, olivino, dolomita, calcita, todorokita, tremolita (ver apéndices 1.3-1.5)

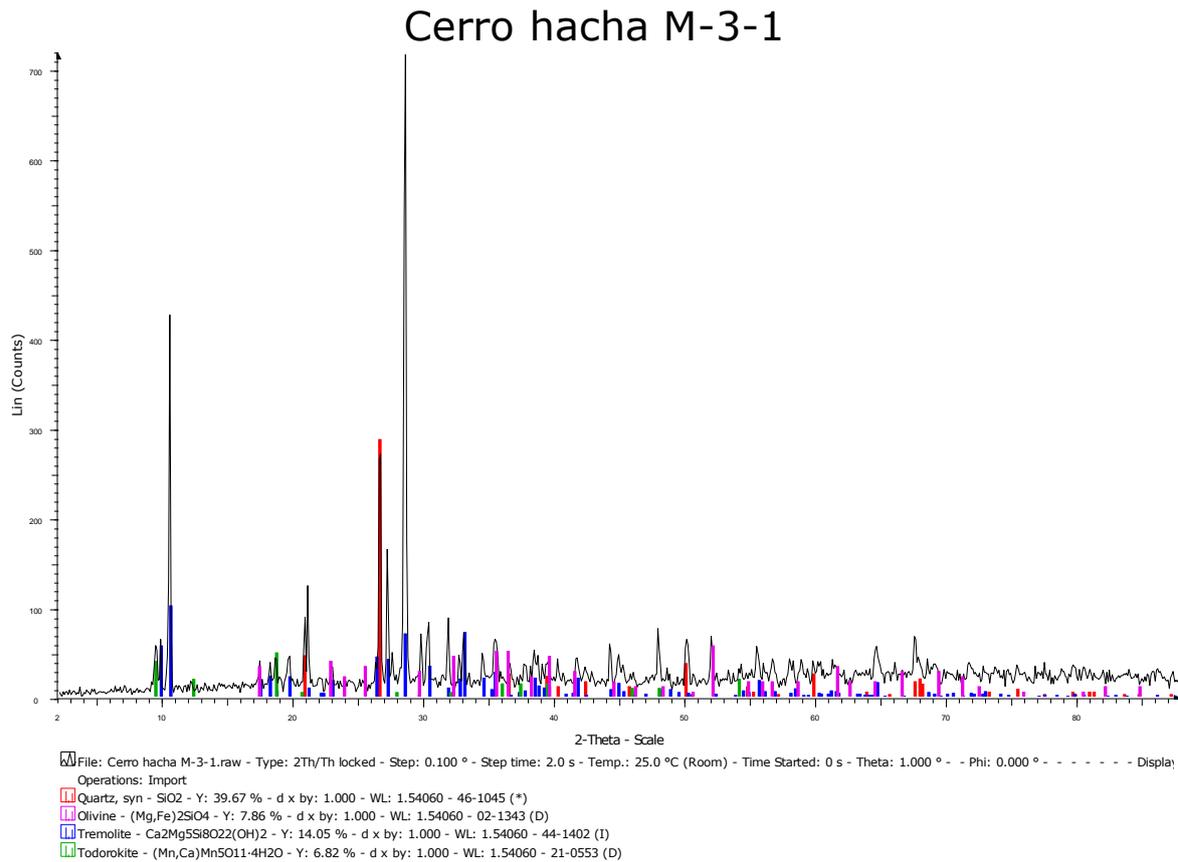


Fig.13 Difractograma de la roca M-3 sin ataque ácido.

Bo-Gu-Ch- 23 M-4: No se distingue el color fresco de la roca, la roca posee un color rojizo con una veta de color crema de aproximadamente 3 cm de espesor acompañada de un mineral con habito dendrítico que resulto ser pirolusita. Esta roca se dividió en 2 muestras M-4.1 correspondiente a la veta y M-4.2 representada por la roca.



Fig.14 Imagen de la roca M-4

Para la roca M-4 se identificaron las siguientes fases minerales: calcita, dolomita, cuarzo, cordierita y montmorillonita. (ver apéndice 1.6)

M-4.1

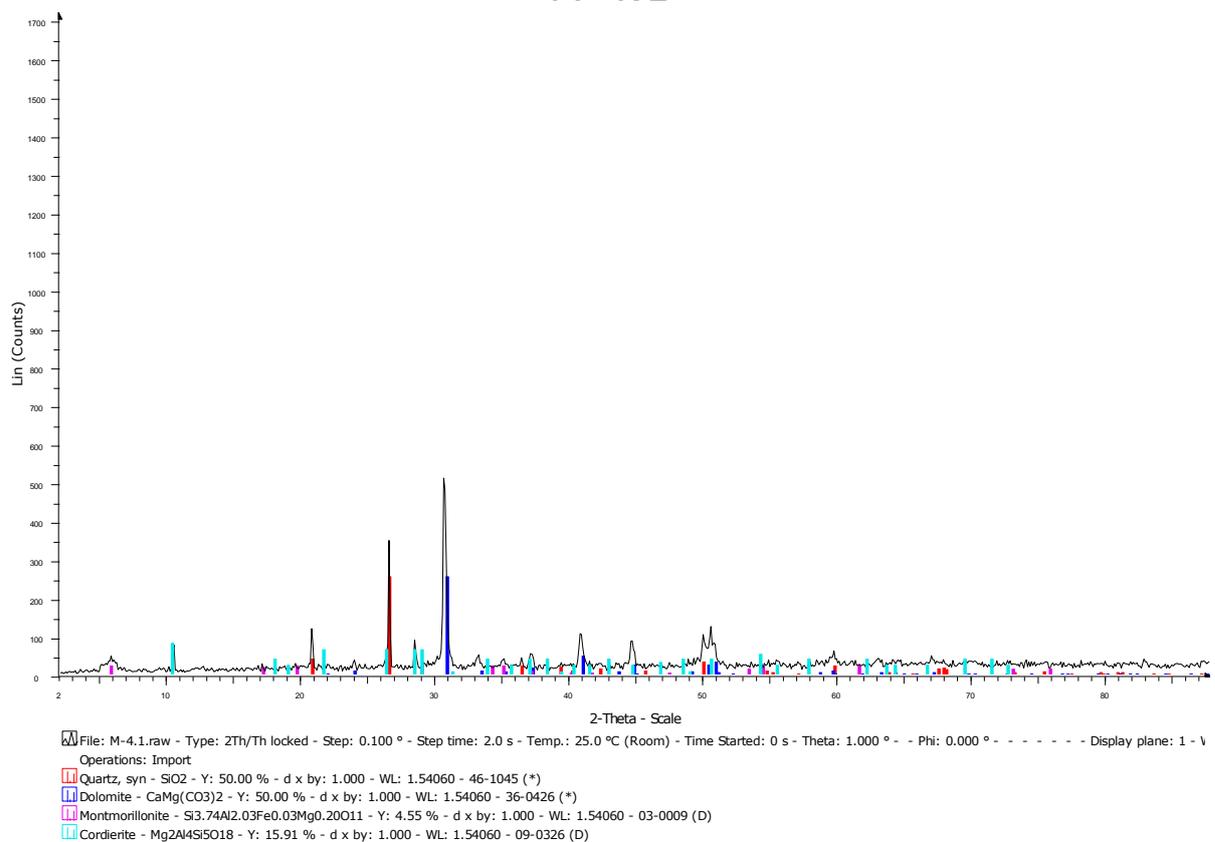


Fig.15 Difractograma de la roca M-4 sin ataque ácido.

Ju-0104 M-5: La roca se encuentra muy meteorizada, posible color fresco gris y meteorizado rojizo. Se observa que la roca está bandeada en donde se identifica una capa de un mineral gris azulado y otra capa de un mineral de color marrón-rojizo ambas capas dan positivo a la prueba con HCl 10%, también se observa una capa que tiene muchas cavidades y es de color blanco-rojizo y también es positiva a la prueba con HCl. Esta roca se dividió en 3 muestras que se identificaron de la siguiente manera: M-5.1: Capa blanca con cavidades, M-5.2: Capa alterada con color rojizo y M-5.3: Capa de mineral de color gris.



Fig. 16 Imagen de la roca M-5.

La roca identificada como M-5, se logro observar las siguientes fases minerales: dolomita, calcita y muscovita.

Las muestras M-5.1 y M-5.2 poseen las mismas fases minerales (ver apéndice 1.7)

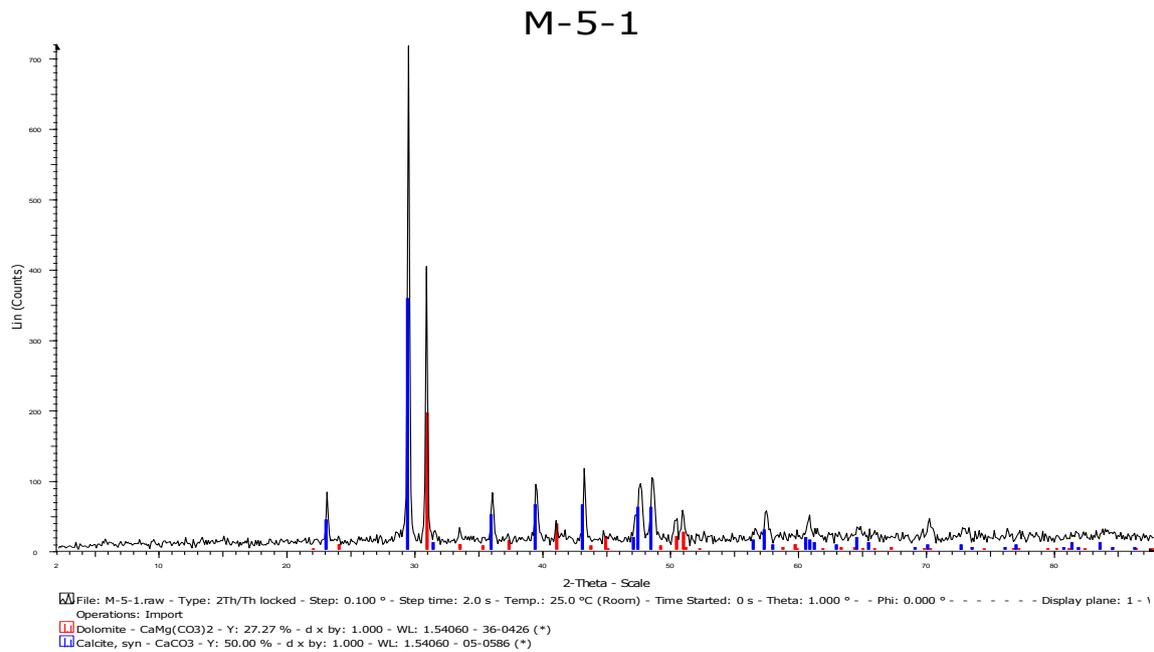


Fig.17 Difractograma de la roca M-5 sin ataque ácido.

Bo-Gu-Ab-22 M-6: Color fresco de la roca gris claro, color meteorizado rojizo y pardo, reacciona muy poco con HCl al 10%, la roca posee pocos sitios alterados, es masiva y con buen desarrollo de cristales.



Fig.18 Imagen de la roca M-6.

Por último para la roca M-6 se identifico 2 fases minerales dolomita y tremolita.

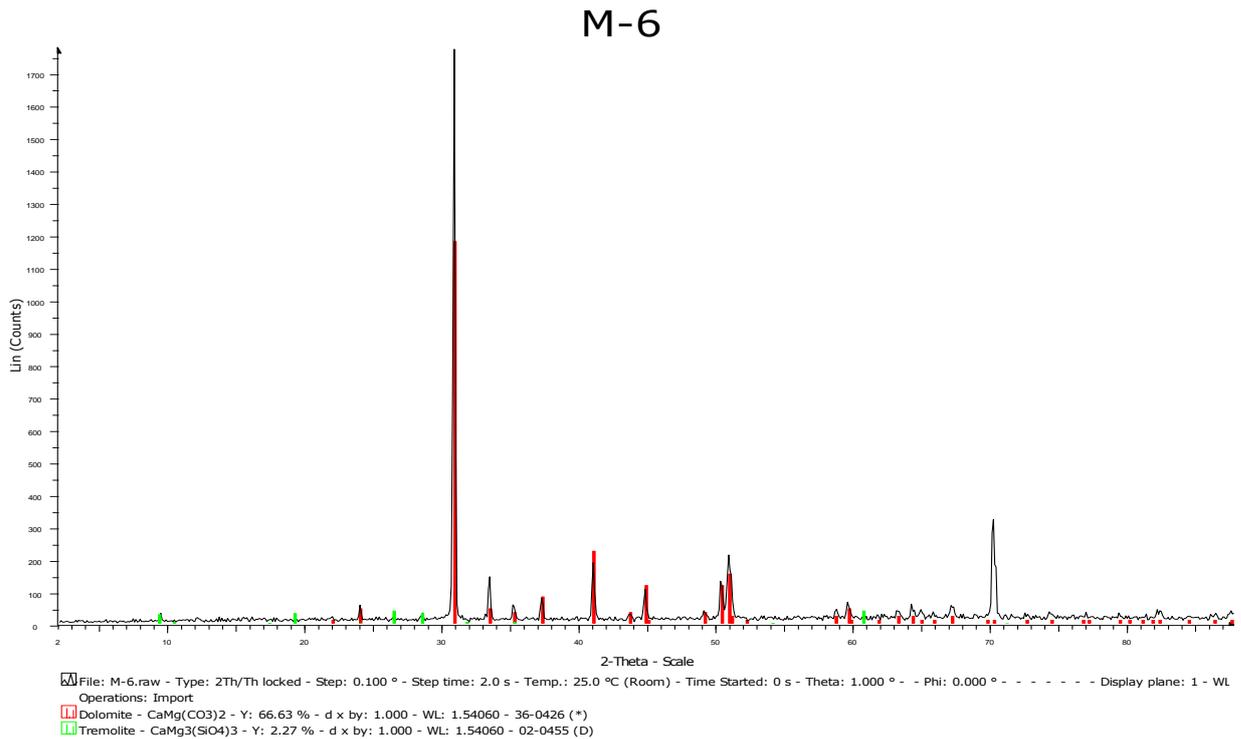


Fig.19 Difractograma de la roca M-6 sin ataque ácido.

Obtencion del Residuo.

Una vez establecida la composicion mineralogica de los especimenes de roca, se procedio a la obtencion de los residuos no carbonáticos, siguiendo el protocolo descrito en el apartado de tratamiento químico. Los resultados obtenidos para cada metodología de digestión se presentan en las tablas enumeradas como 4 y 5, con los porcentajes de residuos insolubles obtenidos por ambas digestiones para cada roca seleccionada.

Tabla. 4 Digestión Fraccionada

Muestra	Peso de la roca (g)	1		2		% RI
		Peso papel de filtro (g)	Peso del envase (g)	Peso 1+2+RI	Peso RI (g)	
M-1	20,7	0,75	9,74	12,6	2,09	10,1
M-2	20,42	0,82	9,89	13,13	2,42	11,9
M-3	20,81	0,78	9,77	13,41	2,86	13,74
M-4	20,45	0,74	9,66	23,44	13,04	63,7
M-5	20,51	0,75	9,85	14,7	4,1	19,9
M-6	20,57	0,76	9,71	11,63	1,16	5,63



En la tabla 4 se observa que el porcentaje de residuo insoluble obtenido es variable comparando entre los diversos especímenes de roca, estas diferencias en el porcentaje permiten deducir que la composición del mármol dolomítico en la zona de estudio no es uniforme.

Tabla. 5 Digestión total

Muestra	Peso de la roca (g)			Peso 1+2+RI	Peso RI (g)	% RI
		1	2			
	Peso papel de filtro (g)	Peso del envase (g)				
M-1 (7)	20,1	0,77	9,54	11,69	1,38	6,86
M-2 (10)	20,3	0,75	7,04	9,54	1,75	8,62
M-3 (11)	20,03	0,69	17,54	21,79	3,56	17,77
M-4 (8)	20,26	0,71	9,77	21,36	10,88	53,7
M-5 (12)	20,42	0,69	9,67	11,99	1,63	7,98
M-6 (9)	20,15	0,71	9,57	10,75	0,47	2,33

Por otra parte, a partir de los resultados obtenidos para la digestión en un solo paso (Tabla 5), se observa que el porcentaje de residuo no carbonático obtenido es inferior para la mayoría de los casos que el obtenido en la digestión por etapas (tabla 4).

Esto podría deberse al hecho de que el residuo se está alterando por medio de la digestión total, ya que al observar los espectros obtenidos por difracción de rayos X hay fases minerales que desaparecen o en su defecto disminuyen la intensidad de sus picos característicos, la figura 20 muestra esta situación: el difractograma en rojo representa la digestión total y el de color negro muestra la digestión por pasos, como característica resaltante se observa que el pico de mayor intensidad que corresponde al grafito disminuye aproximadamente a la mitad, este resultado no es atribuible al ácido dada la estabilidad del grafito, asignando esta causa a una posible adhesión al papel de filtro o las paredes del embudo dicho mineral, sin embargo los picos característicos de los otros minerales disminuyen y se hacen más anchos y

esto si es claramente atribuible a la alteración de dichos minerales por estar más tiempo en contacto con el ácido.

Es por ello que fue seleccionado para el análisis de microscopía electrónica de barrido el residuo que se obtuvo por medio de la digestión fraccionada, ya que según la superposición de los espectros de rayos X para cada residuo no presenta alteración en comparación con el obtenido por la digestión total.

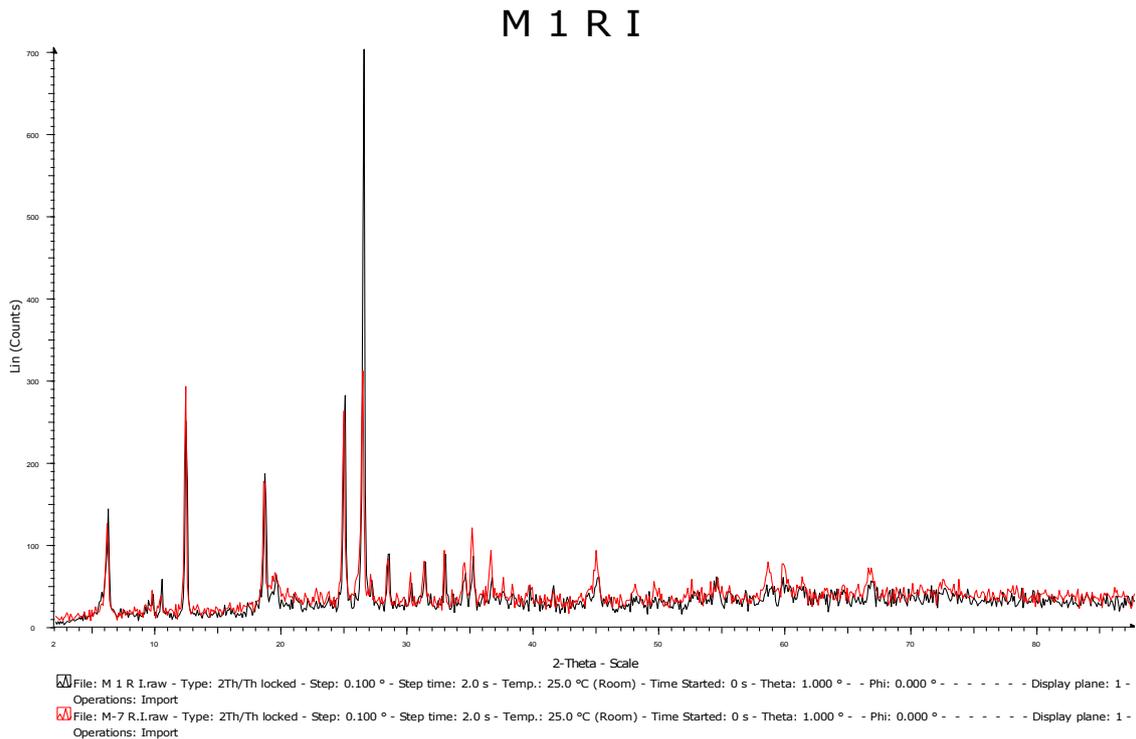


Fig.20 Difractograma del residuo insoluble de la roca M-1, en negro digestión fraccionada y rojo digestión total.

La variabilidad en cuanto a la cantidad de residuo obtenido por ambas digestiones para la misma roca, puede deberse a que en la digestión total no solo se disolvió la fracción carbonática sino que también se pudo estar alterando parte del residuo no carbonático, esto ocurre a modo general sin embargo para las rocas M-3 y M-4 el porcentaje de residuo es mayor en la digestión total, esto puede asignarse a que las rocas son muy heterogéneas o están meteorizadas y al momento de tomar los fragmentos de la roca no se tomaron del mismo lugar de la roca o en el sitio donde se tomaron los



fragmentos para las digestiones algunos estaban más meteorizados que otros por ello su variabilidad en cuanto al porcentaje.

En las tablas enumeradas como 6 y 7 se muestra el error asociado a la obtención del residuo por ambos ataques. Para esto se tomaron alícuotas de dos especímenes de roca (M-3 y M-4). A cada una de ellas se le realizaron mediciones por triplicado con la finalidad de evaluar la exactitud de la técnica. De estos resultados se desprenden 2 observaciones: 1) al observar los datos obtenidos estos presentan dispersión, este resultado puede atribuirse a que la roca es poco homogénea y 2) el error calculado y la cantidad de residuo obtenido para ambas rocas son comparables, sin embargo, la diferencia que se encuentra entre estas dos digestiones es que al ver los espectros de rayos X el grado de cristalinidad disminuye al utilizar la digestión en un solo paso, en la figura 21 el difractograma en rojo representa la digestión total y el de color negro muestra la digestión por pasos, observándose que en el ataque en un solo paso los picos correspondientes a los siguientes minerales: cordierita, montmorillonita y cuarzo disminuyen su intensidad y se hacen un poco más anchos, adicionalmente puede distinguirse la presencia de un nivel mayor de ruido dificultando su elucidación (ver apéndices 2.1- 2.4).



M 4.2 Ri Rp

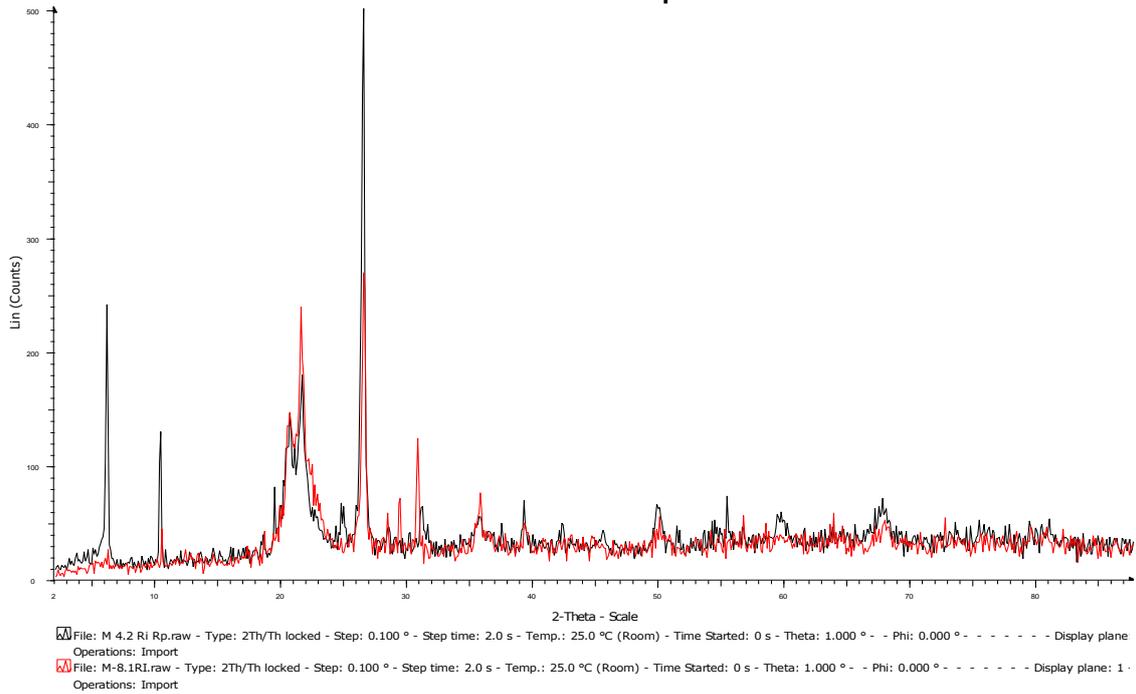


Fig.21 Difractograma de la superposición del residuo insoluble para la muestra M-4, en negro digestión fraccionada y rojo digestión total.

Tabla. 6 Digestión total para las rocas M-3 y M-4.

Muestra	Peso de la roca (g)	1		2		Peso RI (g)	% RI	Promedio	Desv. Estándar
		Peso papel de filtro (g)	Peso del envase (g)	Peso 1+2+RI	Peso RI (g)				
M-3	20,16	0,43	8,46	10,03	1,14	5,65	9,92	3,72	
M-3	20,08	0,45	7,92	10,88	2,51	12,5			
M-3	20,08	0,44	8,6	11,37	2,33	11,6			
M-4	20,01	0,75	7,85	15,64	7,04	35,18	45,47	8,91	
M-4	20,21	0,67	7,95	18,87	10,25	50,72			
M-4	20,03	0,77	8,31	19,2	10,12	50,52			



Tabla. 7 Digestión fraccionada para las rocas M-3 y M-4.

Muestra	Peso de la roca (g)	1		2		Peso RI (g)	% RI	Promedio	Desv. Estándar
		Peso papel de filtro (g)	Peso del envase (g)	Peso 1+2+RI	Peso RI (g)				
M-3	20,03	0,4	8,56	11,63	2,67	13,33	11,9	5,92	
M-3	20,19	0,43	7,13	10,98	3,42	16,94			
M-3	20,12	0,45	6,99	8,52	1,08	5,37			
M-4	20,02	0,74	8,57	18,9	9,59	47,9	44,7	3	
M-4	20,04	0,74	8,07	17,68	8,87	44,26			
M-4	20,1	0,73	8,44	17,6	8,43	41,94			

Mineralogía del residuo insoluble.

Una vez obtenido el residuo de cada roca, se procedió a identificar su mineralogía con la finalidad de cumplir con uno de los objetivos del presente trabajo.

Es importante destacar que las fases minerales que no se observaron en los espectros de rayos x de las rocas pero si en sus respectivos residuos, se debe a un posible solapamiento de los picos pertenecientes a las fases minerales carbonáticas las cuales son mayoritarias en la roca, teniendo esto también como consecuencia que para los demás minerales disminuyan sus intensidades relativas a la escala del espectro dificultando su elucidación; a continuación se presentan los difractogramas obtenidos para el residuo insoluble sometido a la digestión fraccionada.

Como se observa en el difractograma del residuo no carbonático de la roca M-1 está constituido por grafito, clinocloro y tremolita, ninguno de estos minerales fueron identificados en la roca total, llama la atención la desaparición de las señales para brucita y cuarzo. La señal de brucita es fácilmente explicable ya que este mineral pudiese haber sido atacado por el ácido. Sin

embargo la desaparición de cuarzo es inesperada, una explicación posible es que esta señal sea originada por cuarzo criptocristalino.

La presencia de clinocloro y tremolita indica que esta roca alcanzó la facies de esquistos verdes, por otro lado la presencia de grafito apoya este hecho, en tal sentido (Guzmán 2008), determinó la cristalinidad del grafito asociado a la formación Guacuripia estableciendo temperaturas de formación de 600°C para el mismo.

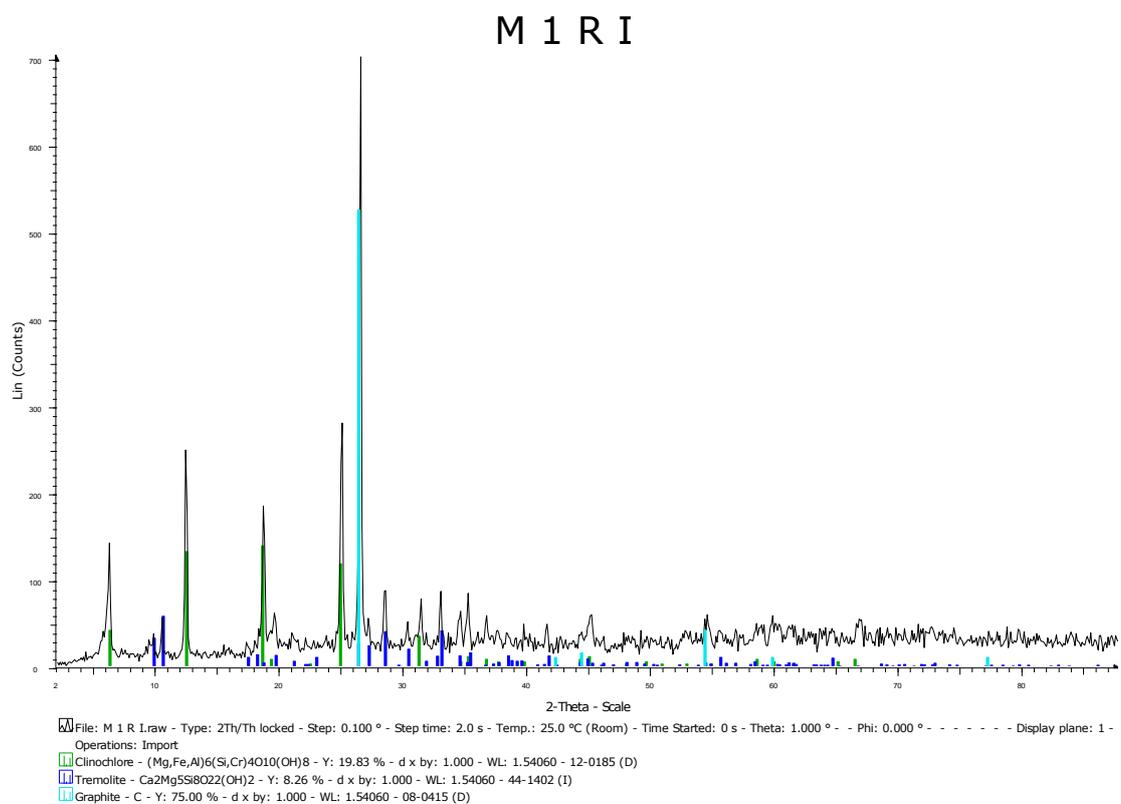


Fig.22 Difractograma del residuo insoluble de la roca M-1.

El difractograma obtenido para el residuo no carbonático de la roca M-2, muestra minerales identificados en la roca, además se identifican los minerales grafito, muscovita, tremolita y clinocloro, las señales de clorita al igual que el caso de la muestra M-1 desaparecen en el residuo insoluble. De nuevo la coexistencia de tremolita y clinocloro indican metamorfismo que alcanzó la

facies de los esquistos verdes, sin embargo la moscovita indica un grado de metamorfismo un poco mayor.

M 2 R I

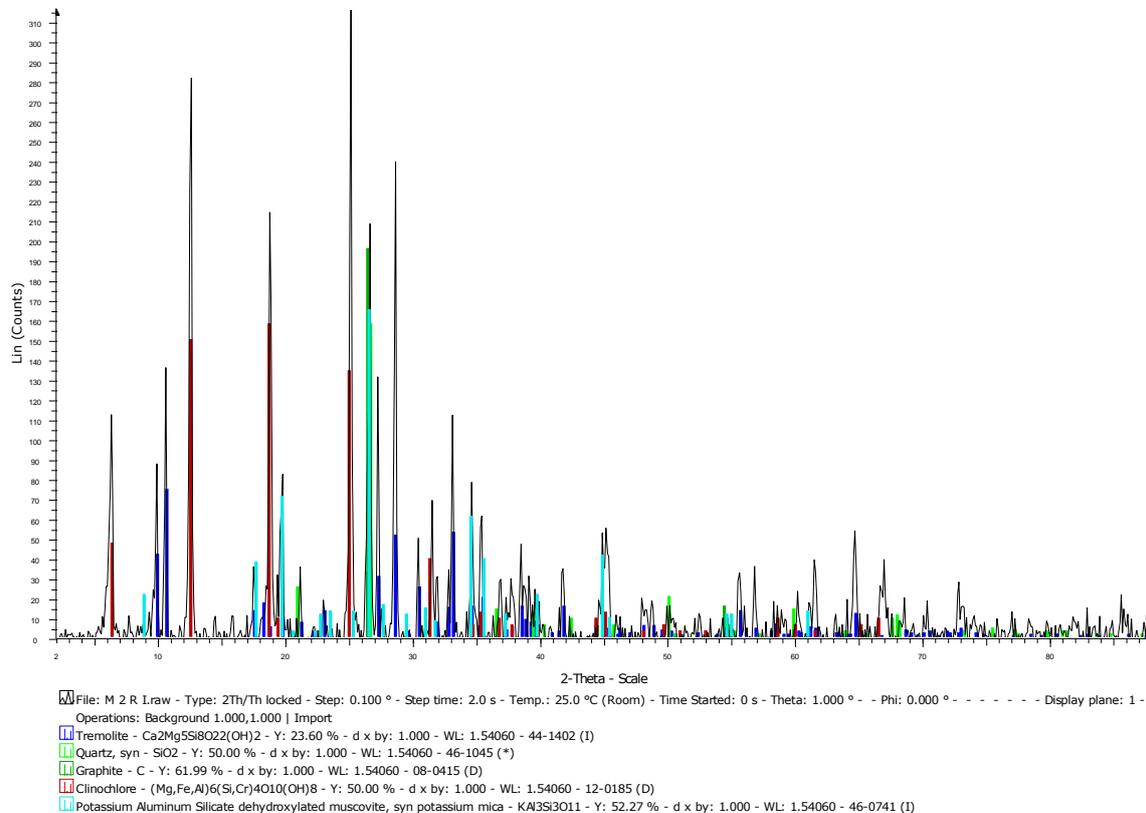


Fig.23 Difractograma del residuo insoluble de la roca M-2.

En el residuo no carbonático de la muestra 3 se observaron fases no identificadas en el espécimen de roca sin tratar. Se identificaron minerales como tremolita observados en M-1 y M-2, el cual indica un metamorfismo de grado medio, sin embargo la presencia de olivino y clinocristolito en este espécimen parece apuntar hacia un metamorfismo de contacto de más alta temperatura (mayor a 600 °C). También se observa el mineral todorokita el cual es reportado antes en suelos desarrollados sobre el mármol (Godoy, 2008), y el mineral cordierita un mineral índice de metamorfismo regional.

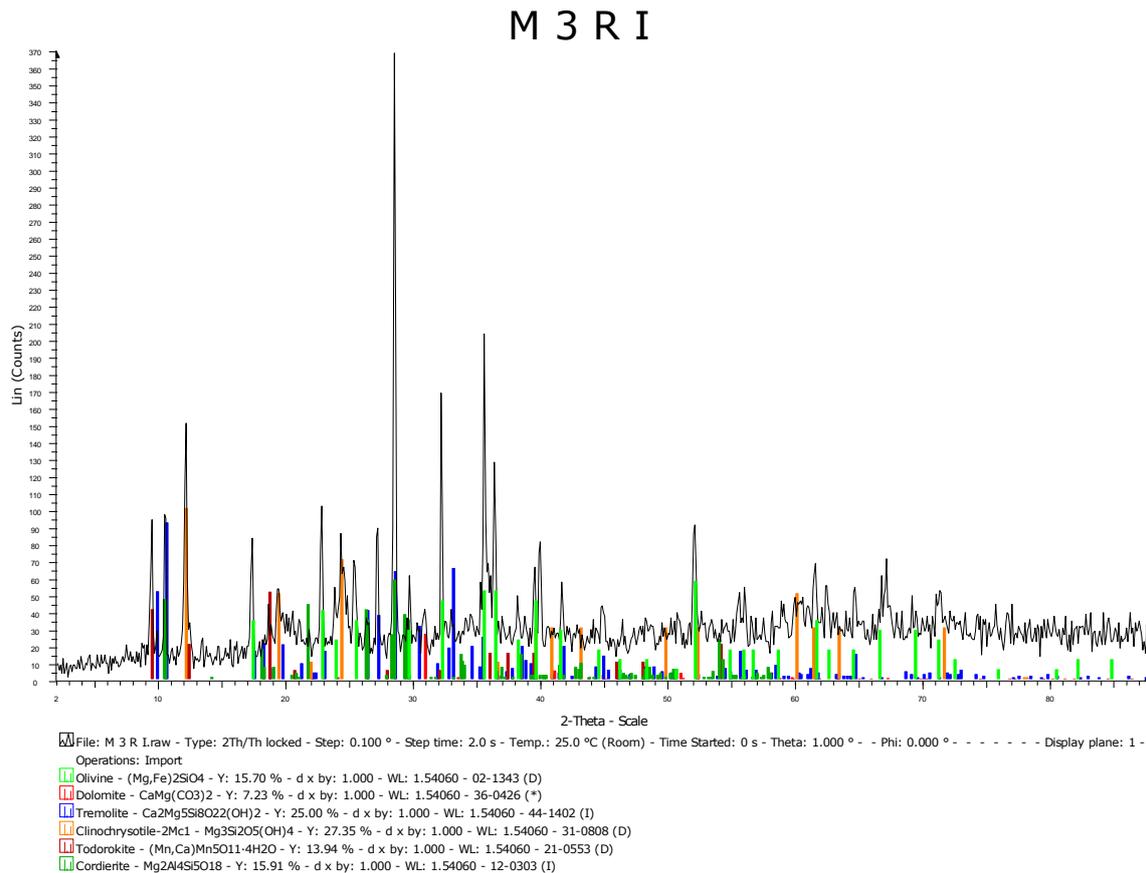


Fig.24 Difractograma del residuo insoluble de la roca M-3.

M-4: Los minerales encontrados en este residuo son los siguientes: cuarzo, tridimita, calcita, dolomita, montomorillonita, cordierita y pirolusita. La parte oscura y la parte clara presente en el espécimen de roca M-4, difieren solo por la presencia de pirolusita el cual es más abundante en la porción oscura. Esta observación es importante puesto que la porción oscura es la parte carbonática lo cual implica que la fuente de Mn es el material calcáreo, por lo que las dendritas de pirolusita en el material silíceo se forman a partir del Mn presente en el mármol durante un evento intrusivo en el cual hay intercambio de calor y materia desde y hacia la intrusión (Melgarejo, 1997).



M 4.1 R I rp

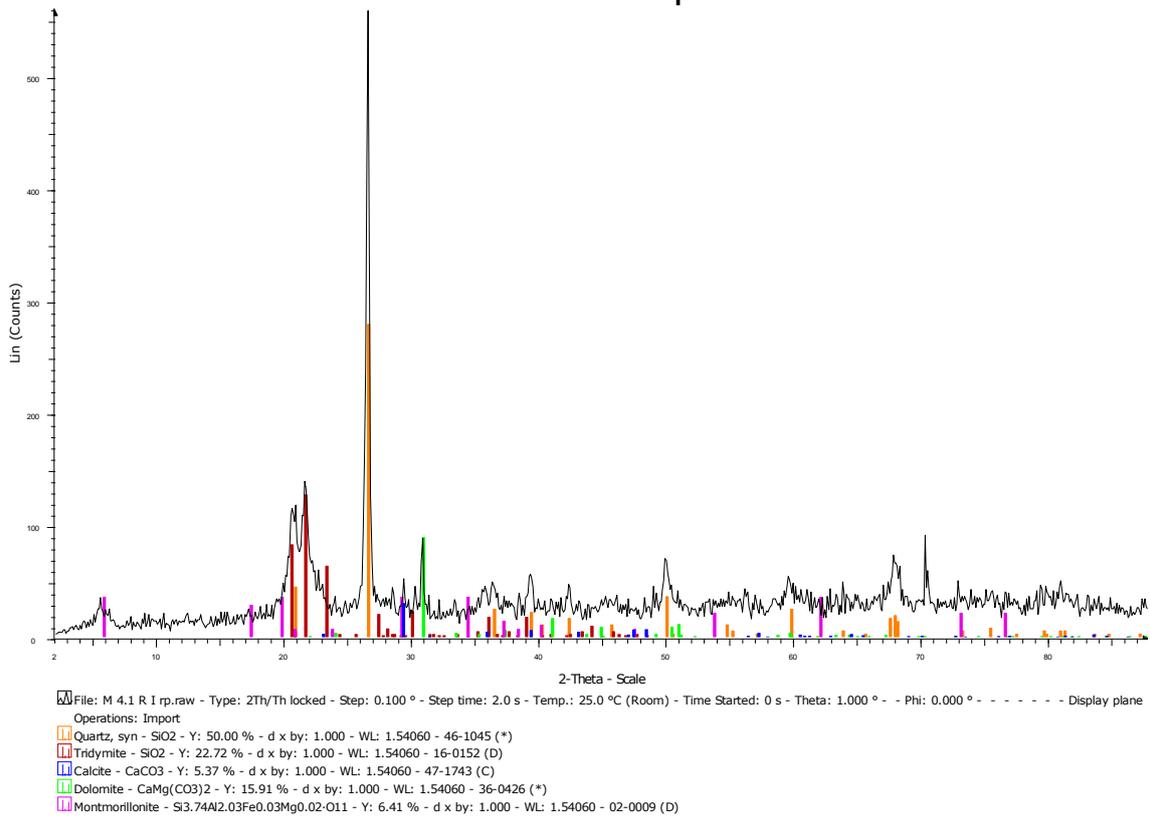


Fig.25 Difractograma del residuo insoluble M-4.1.

M 4.2 Ri Rp

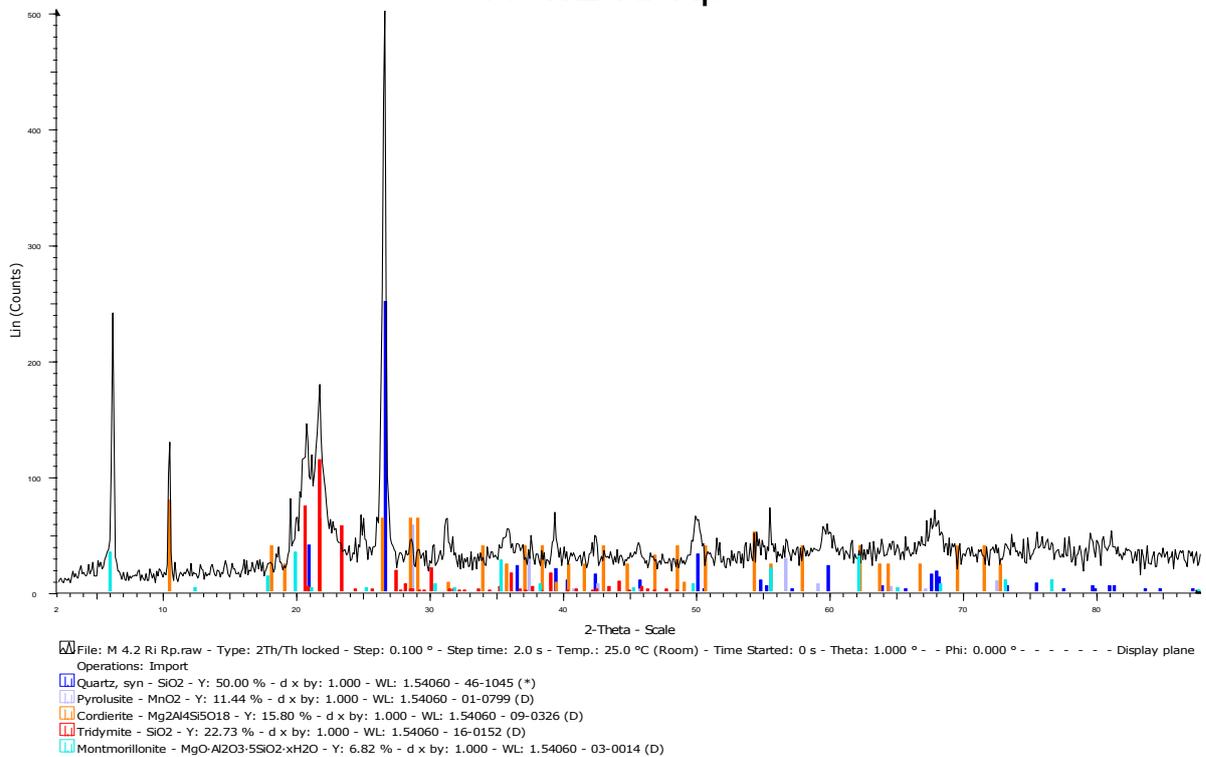


Fig.26 Difractograma del residuo insoluble M-4.2.

En el difractograma obtenido para el residuo no carbonático de la muestra M-5 se identificaron las fases minerales: diópsido, olivino, dolomita, muscovita y vesuvianita. Ninguna de estas fases fueron identificadas en la roca excepto por los minerales muscovita y dolomita, donde la presencia del mismo se debe a que una pequeña parte de la fracción carbonática sobrevivió al ataque ácido.

La ausencia de los demás minerales en la roca se debe a que los minerales carbonáticos por presentarse en mayor proporción frente a dichos minerales, solapan los picos característicos de los minerales encontrados en residuo no carbonático. La muscovita y el olivino han sido reportados en las rocas M-2 y M-3 respectivamente y estos indican un metamorfismo de grado medio a grado alto, la asociación de dichos minerales junto con el diópsido y la vesuvianita apuntan al hecho de que esta roca ha sufrido un evento metamorfismo de contacto.

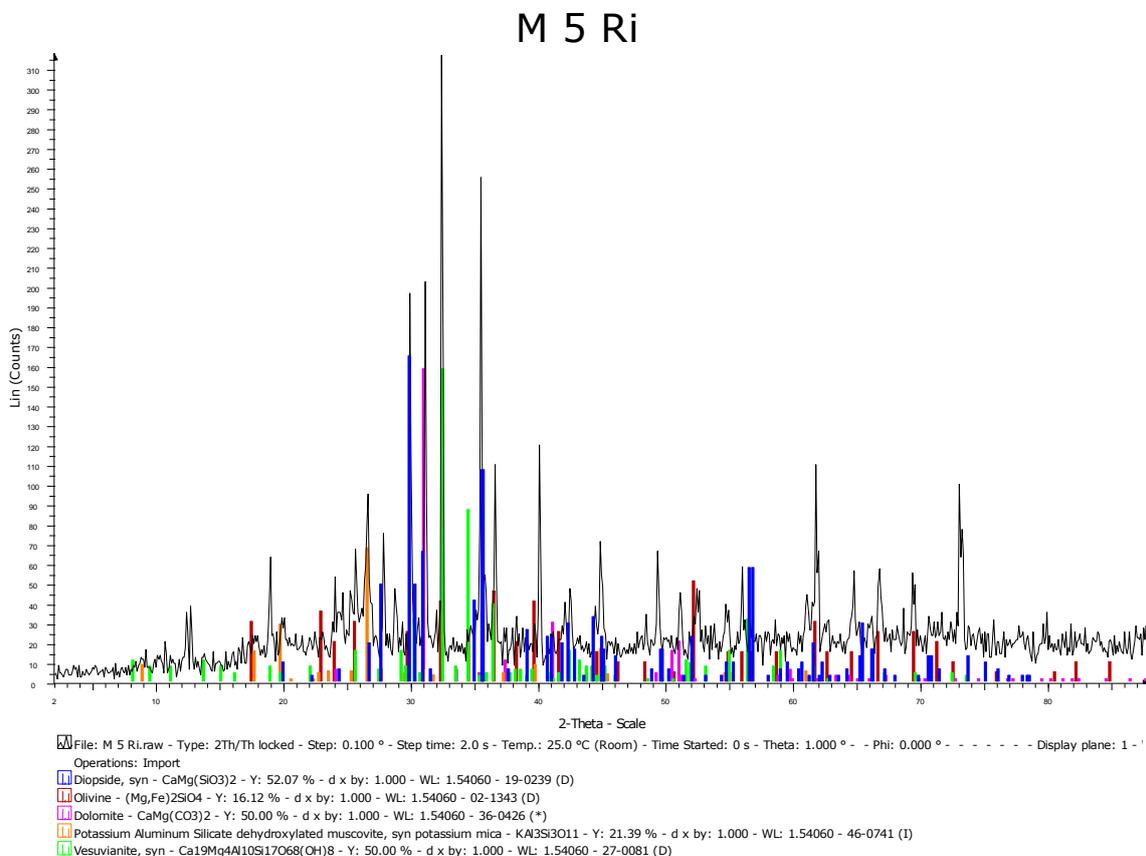


Fig.27 Difractograma del residuo insoluble para la roca M-5.

Por último en el difractograma del residuo no carbonático se identificaron en los siguientes minerales: olivino, pirita, grafito, clinocrisotilo y tremolita, siendo este último mineral fase común encontrado en la roca M-6 sin ataque.

La tremolita es un mineral característico de las facies de esquistos verdes indicando un metamorfismo de grado medio, en cambio el clinocrisotilo y olivino indican un metamorfismo de mayor grado pudiendo establecerse que esta roca ha estado sujeta a más de un evento metamórfico.

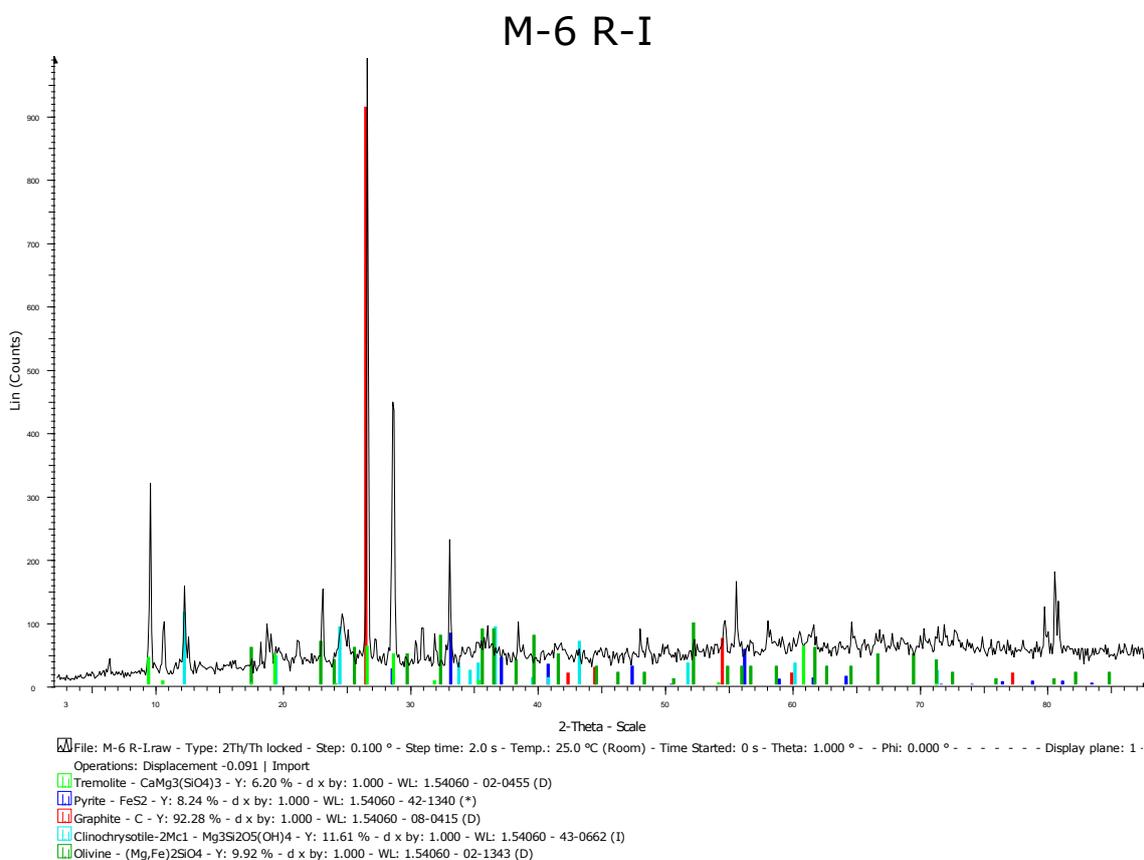


Fig.28 Difractograma del residuo insoluble de la roca M-6.

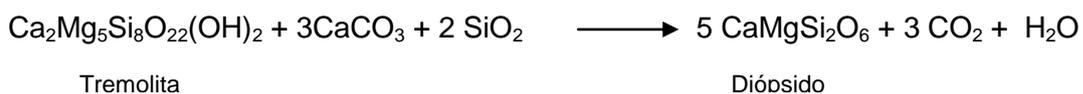
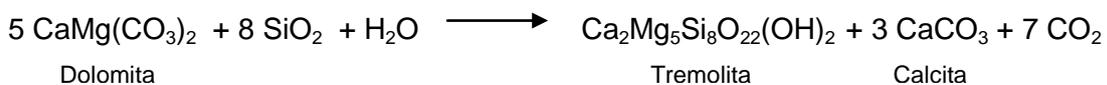
Como se observó en los difractogramas presentados la mineralogía encontrada en el residuo insoluble de cada roca es variada. Debido a esto discutiremos sobre la génesis de cada mineral encontrado tratando de explicar su presencia, para al final concluir acerca de algunos aspectos genéticos



relacionado al mármol de Guacuripia. A continuación se presentan los siguientes minerales:

El clinocloro es un filosilicato que pertenece al grupo de las cloritas, y se utiliza como diagnostico de las facies de los esquistos verdes, también resulta de la alteración de silicatos de Mg- Fe tales como piroxenos, anfíboles, biotita y granate (Klein y Hurlbut, 2002).

La tremolita es un anfíbol el cual se encuentra asociado a calizas dolomíticas metamórficas siendo este el caso de la litología que se ubica en la zona de estudio, también este mineral se asocia a las facies de los esquistos verdes (Klein y Hurlbut, 2002); la tremolita y actinolita son minerales metamórficos y se encuentran en rocas que han sufrido metamorfismo regional y de contacto. En las dolomitas impuras que han sufrido metamorfismo de contacto la tremolita se forma mediante la reacción entre la dolomita y el cuarzo, a mayor grado de metamorfismo la tremolita es inestable y si el SiO₂ está disponible la tremolita reacciona junto con la calcita para formar dióxido (Deer, W et al., 1992):



El dióxido es un mineral asociado a rocas metamórficas, característico en sedimentos ricos en calcio afectados por metamorfismo de contacto (Deer, W et al., 1992), también ha sido reportado por (Godoy, 2008), la reacción mostrada nos indica que este se forma a partir de la tremolita, calcita y cuarzo.

Otro mineral que se encontró fue **el grafito**, este hecho llamo mucha la atención ya que en trabajos anteriores realizados en la zona de estudio se reporto este mineral (Godoy, 2008) reporta grafito en el mármol cerro abanico, este es característico en rocas metamórficas como calizas cristalinas, esquistos y gneis. Una posible interpretación para explicar la presencia de este mineral es la desproporción termal del mineral siderita a magnetita (FeO.Fe₂O₃; Fe₃O₄),



implicando una reducción del ion carbonato. De acuerdo con la siguiente reacción:



La producción de CO_2 : CO es 2:1, dicha relación es metaestable respecto al grafito en intervalos de temperatura entre 400 y 600 °C, por lo tanto la descomposición de la siderita induce a la precipitación de grafito por medio de la fase gaseosa ilustrándose en la siguiente reacción:

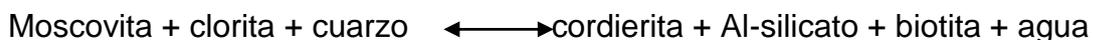


Ahora bien con estas 2 reacciones en conjunto se puede reescribir el sistema quedando de la siguiente manera (Zuilen, M et al 2003):



(Gonzales, 1989) reporta que en algunos afloramientos de la formación Guacuripia se presenta un proceso de sustitución isomórfica en la cual la dolomita fue reemplazada de manera parcial o total por siderita (FeCO_3), esto podría ser otra prueba en conjunto con las reacciones explicadas anteriormente que pudiesen explicar la presencia de grafito en la zona de estudio. El punto débil de esta explicación es que no se encontró en este estudio magnetita.

La cordierita es un ciclosilicato, el cual está presente en rocas que han sufrido metamorfismo de contacto o regional; este puede formarse a partir de la clorita lo cual lo ilustra la siguiente reacción (Deer, W et al., 1992):



Este mineral también es común en rocas que han sufrido un metamorfismo de grado medio a grado alto, se asocia a minerales como clorita, moscovita, biotita y cloritoides (Ness, W. 2000).

La moscovita es un filosilicato perteneciente al grupo de las micas, está asociado a un amplio rango metamórfico desde la facies de los esquistos verdes hasta mayor grado de metamorfismo correspondiente a la facies de la anfibolita (Deer, W et al., 1992), cabe destacar que la presencia de este mineral junto con la clorita, apoyan la idea de que se haya reportado cordierita en el



residuo insoluble, ya que según la reacción mostrada anteriormente los reactantes presentes son la moscovita, el cuarzo y la clorita para dar como producto cordierita.

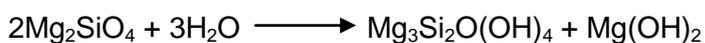
El olivino es un nesosilicato el cual puede estar asociado a rocas de composición ultramáficas, carbonatos impuros y sedimentos ricos en hierro, la formación de este mineral en sedimentos carbonáticos impuros metamorfoseados bajo condiciones anhidras se ilustra en la siguiente reacción (Deer, W et al., 1992):



Rocas carbonáticas metamorfoseadas contienen forsterita en asociación con calcita, dolomita, diópsido y tremolita (Ness, W. 2000); los minerales antes mencionados han sido reportados en el residuo lo que explica la presencia del olivino en el mármol dolomítico de la zona de estudio.

La dolomita y la calcita que se encuentra en el residuo insoluble de las rocas etiquetadas como M-4 y M-5, es posible que al someter la roca a una digestión ácida la disolución de la fase carbonática no fue total quedando algunos remanentes de estos dos minerales.

El clinocrisotilo es un polimorfo del crisotilo, generalmente está presente como producto de alteración en ciertos silicatos magnésicos, especialmente olivino, piroxenos y anfíboles (Klein y Hurlbut, 2002). A partir de la forsterita puede formarse este mineral, y es posible su presencia ya que se ha reportado este mineral en el residuo, según la siguiente reacción:



Aunque este mineral no es de origen metamórfico, podría deberse a la entrada subsecuente de fluidos acuoso en eventos hidrotermales, posterior al evento metamórfico regional.

El cuarzo y la tridimita son polimorfos, el cuarzo es estable a presión atmosférica y hasta un rango de temperatura de 870 °C, la tridimita es la forma estable del SiO₂ a temperaturas entre 870 y 1470 °C, la coexistencia de ambos minerales puede estar relacionado con los eventos metamórficos que ha



sufrido el mármol, ya que como se ha visto hasta ahora, la mayoría de los minerales encontrados en el residuo insoluble en HCl, corresponden a minerales metamórficos. Existen dos posibilidades: 1) puede ser que el cuarzo por un incremento de la temperatura asociado al metamorfismo se transforme en tridimita, y 2) que la tridimita se haya formado en evento metamórfico diferente al cuarzo y luego este al ser sometido a otro evento metamórfico de baja temperatura se haya convertido en cuarzo.

La montmorillonita es un mineral de arcilla, el cual puede formarse a partir de la alteración de algún aluminosilicato en este caso podría ser alteración del clinocloro mineral reportado en el residuo insoluble.

La pirolusita pertenece al grupo del rutilo y es la mena más importante manganeso, se forma a partir de alteración de minerales que contenga manganeso en su estructura, en trabajos realizados por Saavedra (2006), Fernández (2006) y Godoy (2008), indican que los elementos como Mn y Fe están asociados a la fase carbonática y una vez expuesto al ambiente exógeno son alterados liberando estos 2 elementos para que luego formen sus respectivos óxidos, por otro lado también pudo identificarse la **todoroquita**, mineral de manganeso hidratado el cual aparece junto a otros óxidos de manganeso lo que permite explicar su presencia ya que se reporto en el residuo el mineral pirolusita (Godoy, 2008).

La vesuvianita o idocrasa es un mineral que se halla generalmente en calizas impuras como resultado de metamorfismo de contacto (Klein y Hurlbut, 2002); también se encuentra en calizas impuras regional metamorfoseadas y parece ser estable en un amplio rango de temperaturas metamórficas (Deer, W et al., 1992).

La pirita es un sulfuro de hierro su ocurrencia puede estar asociado a depósitos metamórficos de contacto y en filones hidrotermales (Klein y Hurlbut, 2002), también este mineral puede estar asociado a rocas arcillosas o carbonáticas presentándose como mineral primario o secundario (Deer, W et al., 1992).

Microscopía Electrónica de Barrido

La mayoría de las fases identificadas en las difracciones realizadas en el residuo fueron también identificadas en los análisis por Microscopía Electrónica, los residuos que fueron seleccionados para realizarle estudio mediante esta técnica fueron los que se obtuvieron de la digestión fraccionada por ser los menos alterados en comparación con los residuos obtenidos en la digestión total.

Los análisis realizados a estos residuos se basaron en la morfología de los granos minerales y análisis químico en estos granos con el fin de conocer su composición química y con la ayuda de los espectros de rayos X identificar el mineral, el mapeo químico de dichas muestras no pudo realizarse por la falta de disponibilidad y tiempo del equipo. Para la composición química se utilizó un espectrómetro de rayos x por dispersión de energía acoplado a un microscopio electrónico de barrido.

A continuación se muestra los resultados obtenidos mediante esta técnica, para algunos minerales las imágenes presentadas ilustran la morfología de los minerales presentes en el residuo insoluble de cada roca y los espectros que las acompañan su composición química semi-cuantitativa.

La figuras 29, 30, 31 representan la mineralogía encontrada en el residuo no carbonático de la roca M-1, estas fases minerales pudieron ser identificadas por DRX, en estas imágenes se puede apreciar el hábito característico de cada mineral indicando que estos han sido formados in situ ya que no tienen evidencia de algún tipo de transporte, esto es válido para todas las imágenes obtenidas por MEB.

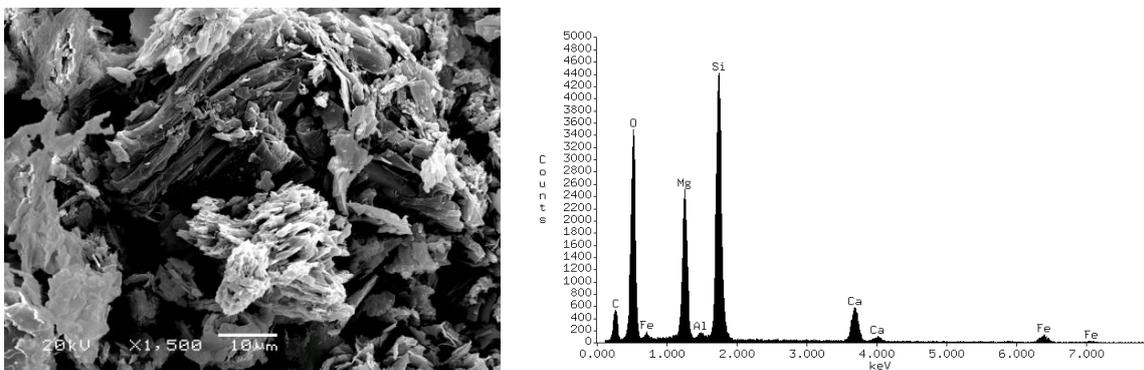


Fig. 29 Imagen y composición química de la tremolita.

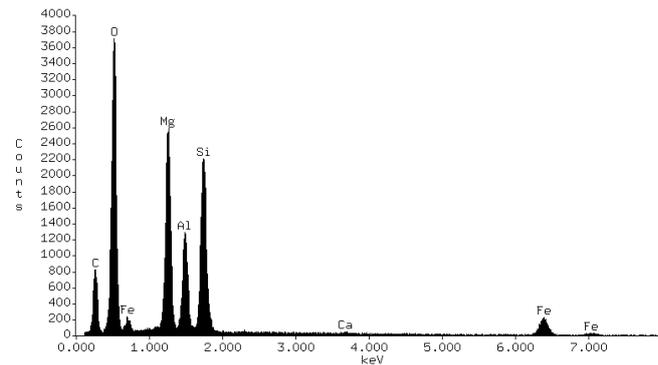
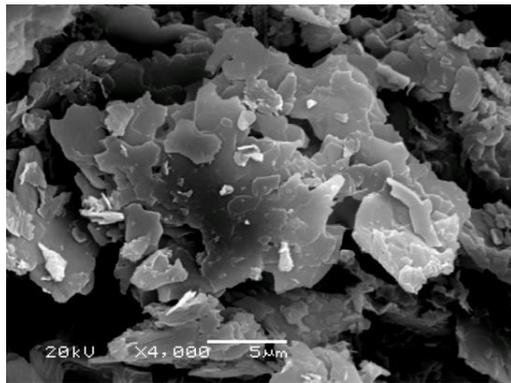


Fig. 30 Imagen y composición química del clinocloro.

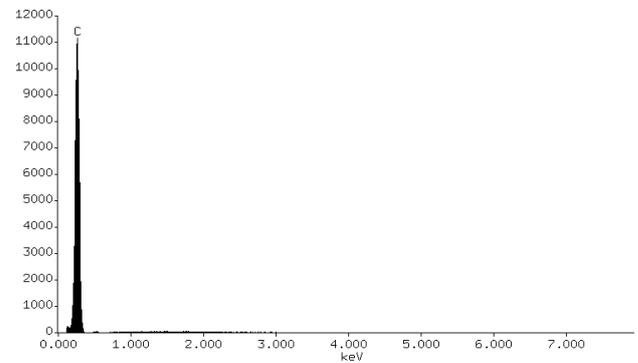
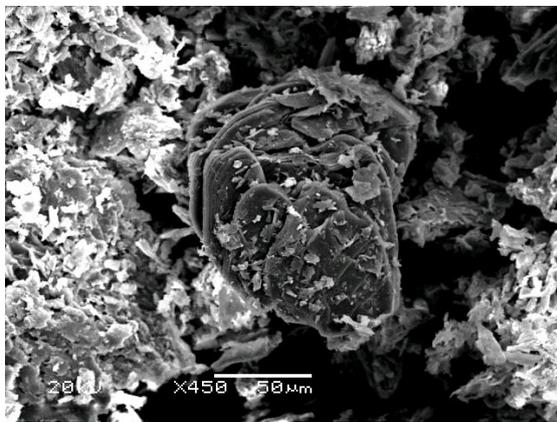


Fig. 31 Imagen y composición química del grafito.

Para el residuo no carbonático de la roca M-2, solo se observó por medio de esta técnica tremolita y clinocloro los cuales corresponden a las figuras 32 y 33 respectivamente, el hecho de que solo se observaron estas 2 fases minerales por esta técnica y no hayan sido identificadas todas las que se observaron por DRX (ver figura 23), es posiblemente debido a que estos se encuentren en menor proporción en comparación con la tremolita y el clinocloro dificultando su observación en MEB. El hecho resaltante en estas micrografías es nuevamente el perfecto desarrollo de caras en los cristales, lo cual reafirma la tesis de formación in situ a partir del evento metamórfico involucrado.

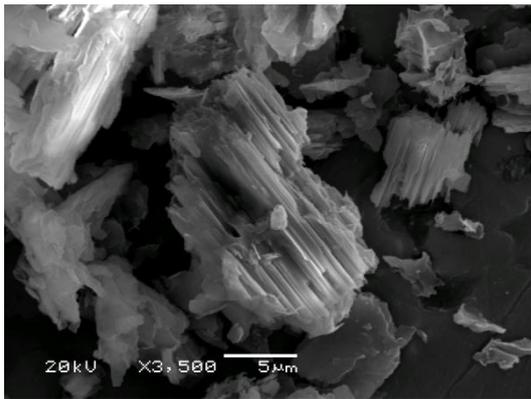


Fig. 32 Imagen de Tremolita

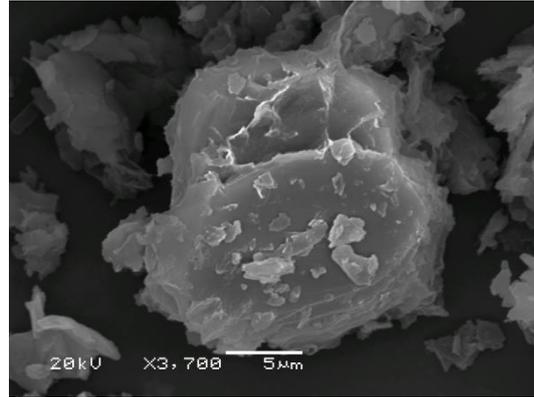


Fig. 33 Imagen del clinoclora

En el residuo de la roca M-3, se identificaron cuatro fases minerales representadas por las figuras 34, 35, 36 y 37, estas mismos minerales fueron identificados por DRX, la fig. 34 Correspondiente al mineral olivino muestra un agregado de granos redondeados pudiendo ser mal interpretado como un posible transporte sufrido por dicho mineral, pero al aumentar el zoom al momento del análisis se observaron pequeñas capas y estas al superponerse unas con otras dan esta forma engañosa del habito del mineral (ver apéndice 3.2 fig. 63), esto hecho puede ser apoyado con que este mineral frente a procesos erosivos es inestable lo que se considera como un mineral que no es resistato.

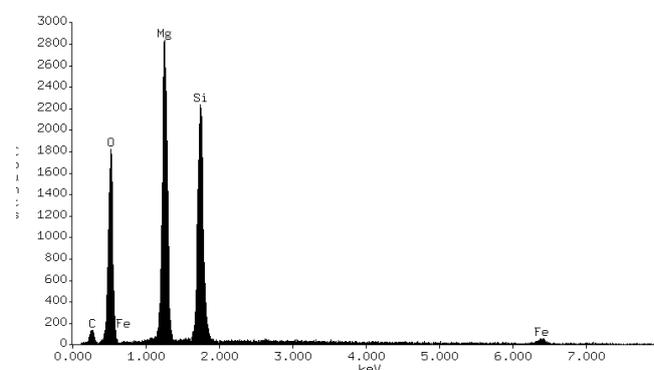


Fig. 34 Imagen y composición química del Olivino.

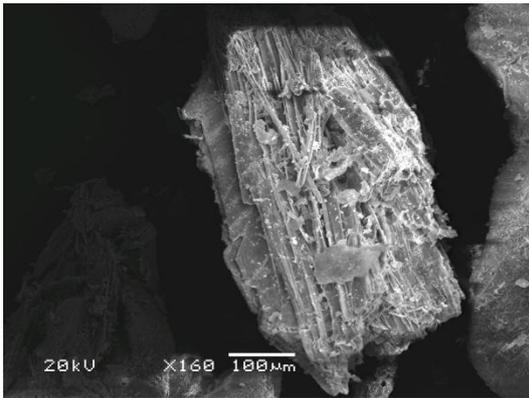


Fig. 35 Imagen de la Tremolita.

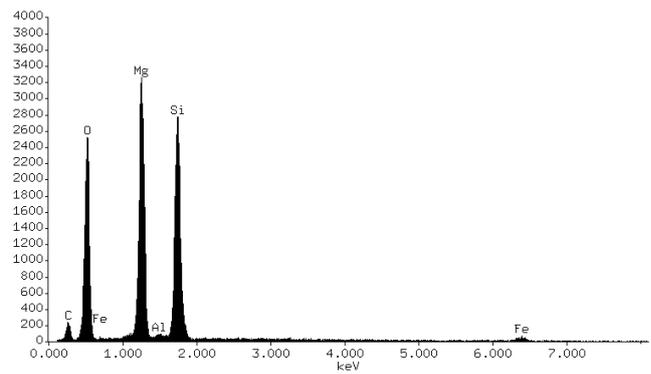
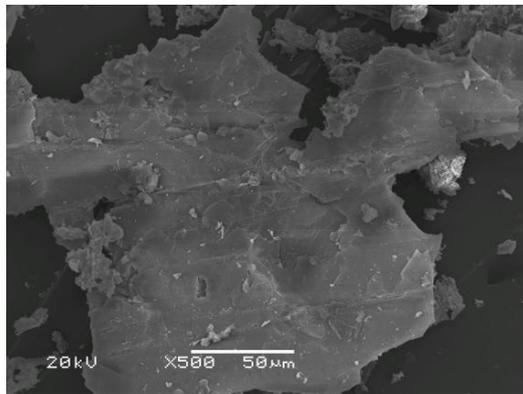


Fig. 36 Imagen y composición química del Clinocristotilo.

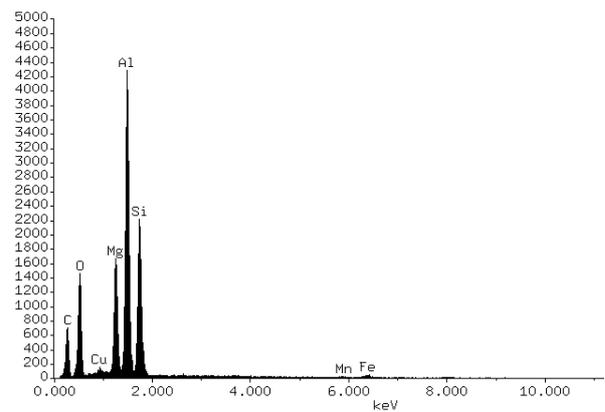
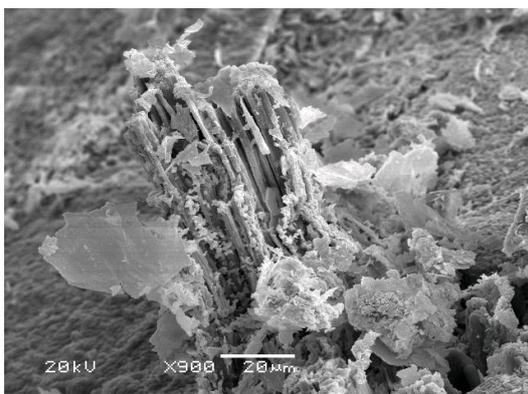


Fig. 37 Imagen y composición química de la Cristobalita.

Las figuras 38 y 39 corresponden a los minerales encontrados en el residuo no carbonático de la roca M-4, solo se identificaron estas dos fases minerales (cuarzo y montmorillonita); es importante mencionar que en esta muestra tiene un alta concentración de cuarzo, pudiendo ser esto una causa del porque no se lograron identificar otras fases minerales, como fue el caso de la DRX.

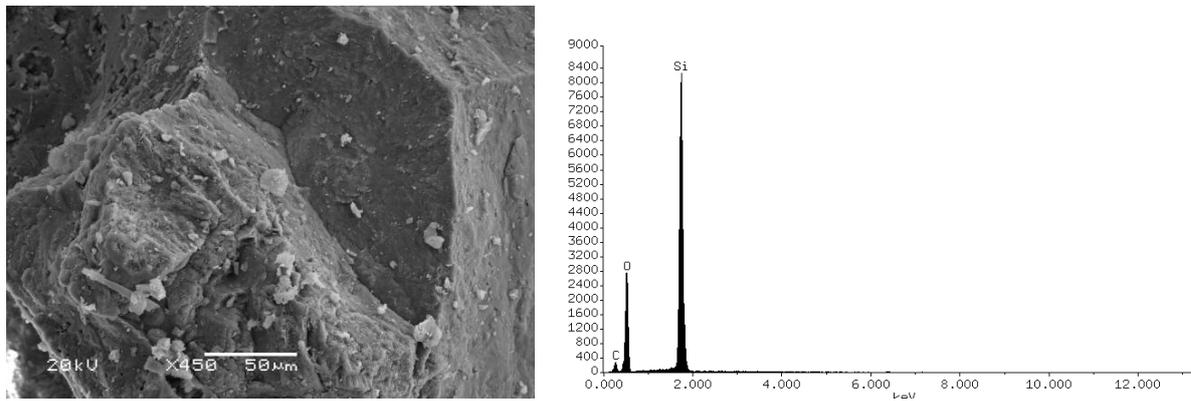


Fig. 38 Imagen y composición química del cuarzo.

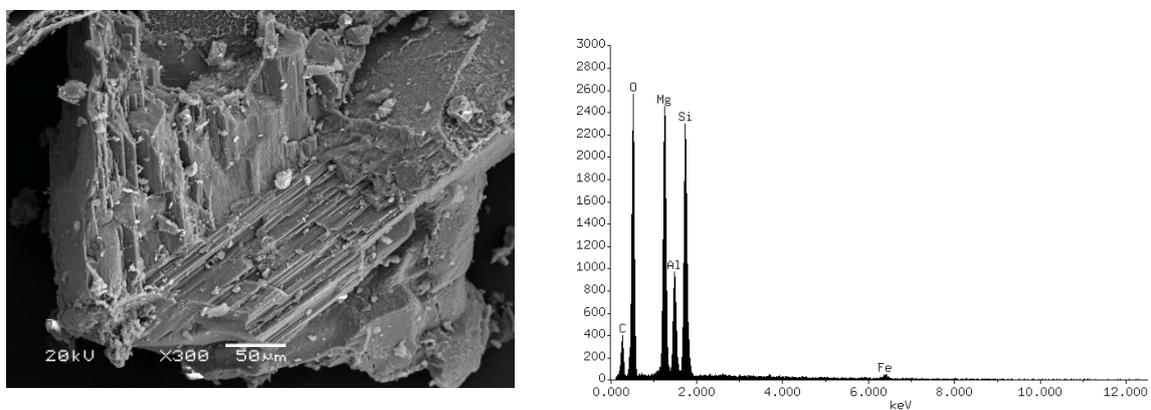


Fig. 39 Imagen y composición química de la montmorillonita.

El residuo no carbonático correspondiente a la roca M-5, se identificaron fases minerales como dióxido (Fig.40), Biotita (Fig.41), dolomita y olivino también se observaron en dicho residuo y las imágenes de dichos minerales se encuentran en el apéndice 3.1, las fases minerales como vesuvianita y muscovita no se pudieron observar por esta técnica, sin embargo por DRX si pudo ser posible su identificación.

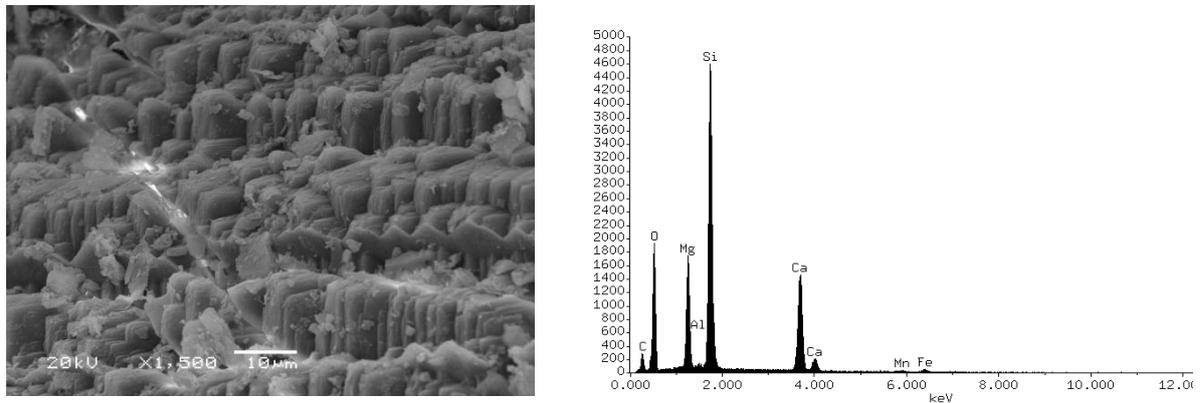


Fig. 40 Imagen y composición química del diópsido.

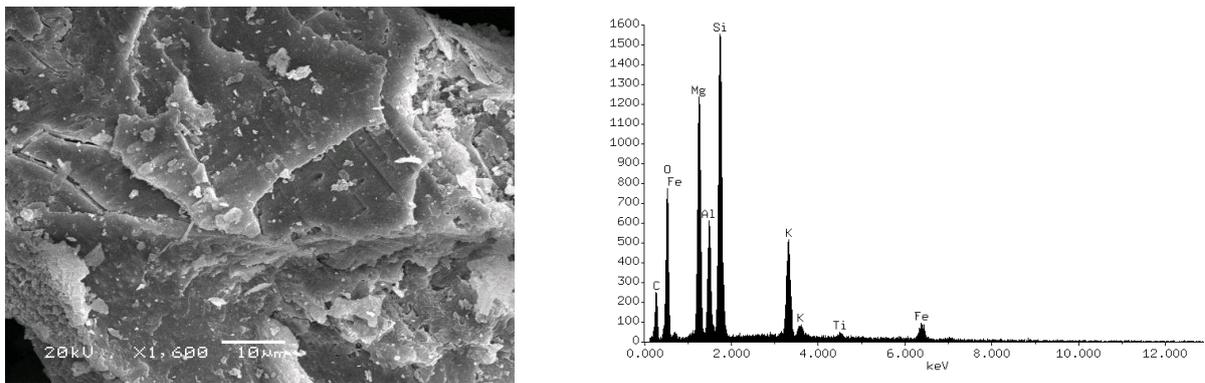
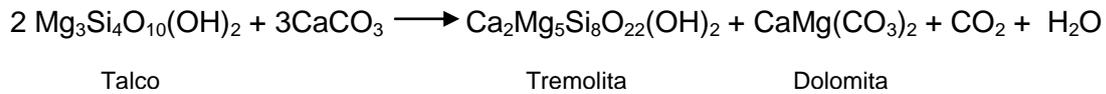


Fig. 41 Imagen y composición química de la biotita.

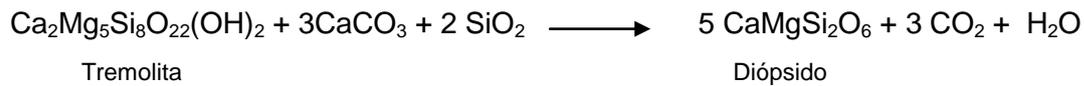
Por último en el residuo de la roca M-6 se identificaron los siguientes minerales: pirita correspondiente a la figura 42, y en esta es posible apreciar el habito cubico característico del mineral el cual presenta caras bien definidas (euhedral), lo que indica que no ha sufrido ningún tipo de transporte, la tremolita y el olivino son otras fases encontradas en este residuo pero sus imágenes se encuentran en el apéndice 3.2 (Fig. 63 y Fig. 64) respectivamente.



- De Bajo grado (250 – 450°C)



- De grado medio (450 – 600°C)



- De grado alto (Mayor a 600°C)



Conclusiones generales

La mayor parte de la mineralogía encontrada en el residuo insoluble del marmol corresponden a posibles productos del metamorfismo sufrido por este; algunos minerales como tremolita, diópsido y olivino sugieren que el rango de temperatura para el metamorfismo esta entre 450 y 600°C, correspondiendo estas al rango entre la facies de los esquitos verdes y las facies de la anfibolita (metamorfismo de grado medio a grado alto).

La figura 43 representa el ensamblaje mineralógico encontrado en el residuo insoluble, la reacción IV tiene como minerales a la forsterita, calcita, tremolita y dolomita; y la reacción 14 posee los mismos minerales exceptuando la tremolita, ambas reacciones dependen de la presión de fluido, si estas se encuentran entre 3.5 y 4 kb se encontraran en un rango metamórfico de medio a alto, pero si las presiones de fluidos aumentan a mas de 4 kb estarán en un rango metamórfico de grado alto.

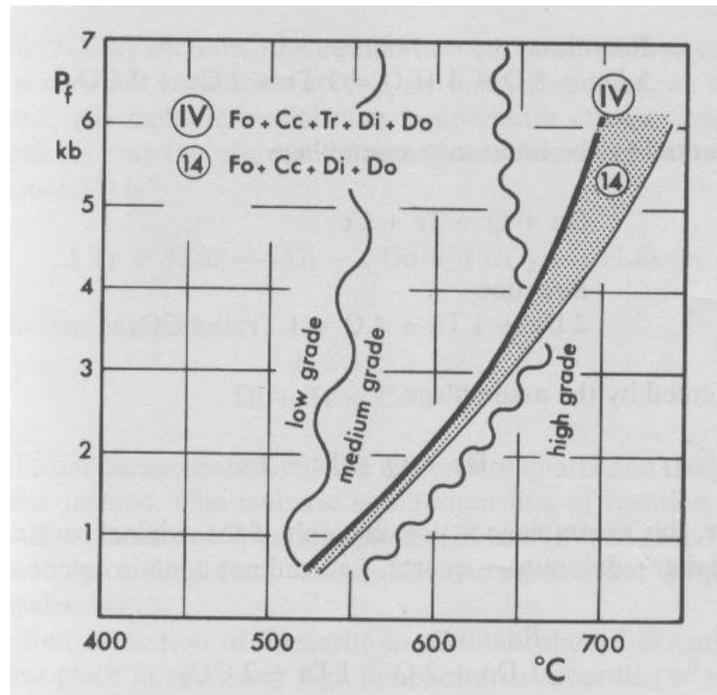


Fig. 43 Diagrama de presión temperatura con los campos y ensamblajes mineralógicos para distintos grados metamórficos. Tomado de Winkler, 1979.

La coexistencia de minerales indicativos de metamorfismo regional (grafito, moscovita) por ejemplo y minerales que parecen apuntar a un metamorfismo mas de contacto (olivino, cristobalita), permite inferir que posterior al evento metamórfico regional sufrido por esta roca, sucedieron las intrusiones de diques silicios (ver fig. 14) responsable de los procesos metasomáticos en el mármol, los cuales quedaron reflejados en su mineralogía.

Debido a esta misma situación se explica la heterogeneidad del mármol en cuanto a la cantidad de residuo no carbonático como a la composición del mismo, ya que en las zonas cercanas a los diques intrusivos el proceso de transferencia de masa y calor será más intenso que en las zonas más alejadas a estos diques, siendo estas zonas cercanas al intrusivo mas ricas en fases silicatadas que las mas alejadas.

Otros minerales como el clinocrisotilo y el clinocloro nos indican la alteración producto de la meteorización de los minerales mencionados anteriormente. La otra posibilidad es hidrotermalismo posterior a la formación de los minerales precursores del clinocrisotilo y el clinocloro.

Análisis Petrográfico

En esta sección se describirán los análisis realizados a las secciones finas y de algunas fotos que se tomaron a las mismas, las cuales serán descritas a continuación:

Las fracturas que pueden apreciarse en las figuras 44, 45, 46, 47 y 48; pueden asociarse a los esfuerzos que ha sufrido la roca durante el metamorfismo, dichas fracturas están rellenas por minerales opacos (posibles óxidos de hierro).

El cuarzo que se observa en las figuras 45 y 46, se encuentra en forma de fibras producto de soluciones ricas en sílice, otro aspecto que llama la atención es que en la figura 45 se aprecian algunas inclusiones fluidas en los granos de dolomita al ser observada con los nicoles paralelos, esto apoya el hecho de que este mineral se pudo formar a partir de un fluido hidrotermal (el cual dejó atrapado en su estructura estas inclusiones), mas interesante aun es que si se observa bien algunas de estas posibles inclusiones están partidas por micro fracturas con desplazamiento producto de un evento metamórfico posterior, en conclusión mas de un evento de metamorfismo sufrido por la roca.

Las diferencias encontradas en las figuras 47 y 48, es que el tipo de cuarzo presente en una es del tipo calcedonia y en la otra son granos de cuarzo respectivamente, adicionalmente en la figura 48 se observan 2 juegos de estrías (maclas), el cual nos puede estar indicando dos generaciones del mineral carbonático (dolomita o calcita).

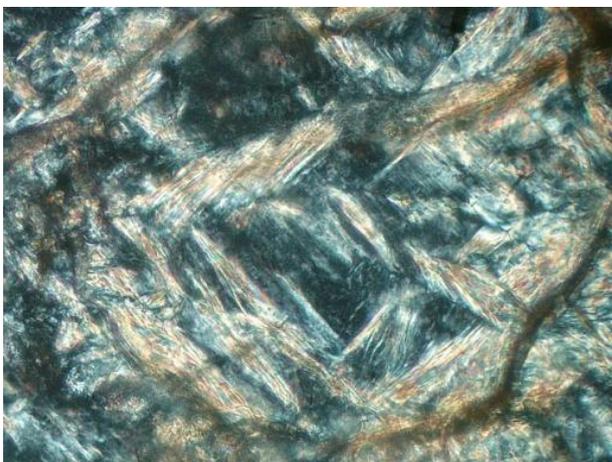


Fig. 44 Imagen de formación de cuarzo autigénico precipitado de soluciones ricas en sílice. EH 2 mm

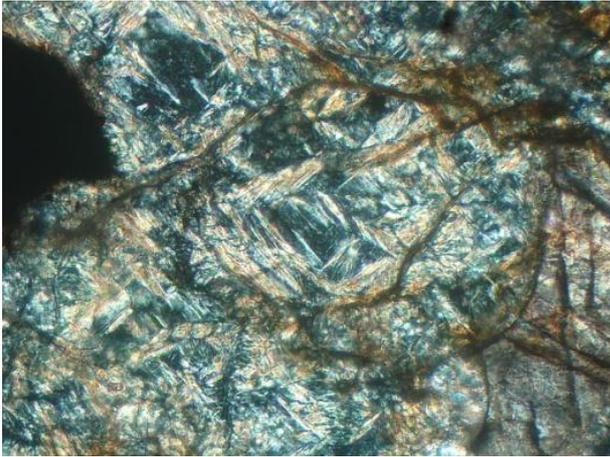


Fig. 45 Imagen de formación de cuarzo autigénico en forma de fibras. Nícoles cruzados. EH 3,5 mm

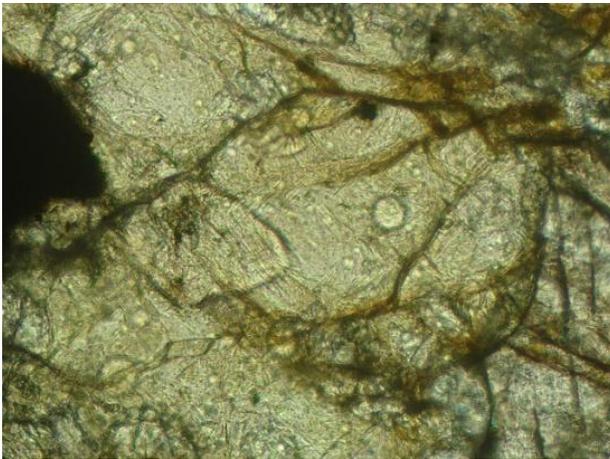


Fig. 46 Imagen de formación de cuarzo autigénico en forma de fibras. Es la misma foto anterior pero con nícoles paralelos. EH 3,5 mm

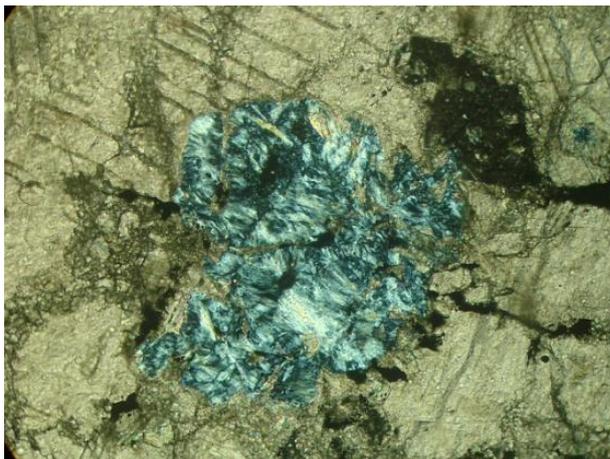


Fig. 47 Imagen de formación de cuarzo autigénico en forma de calcedonia. Nícoles cruzados. EH 2 mm

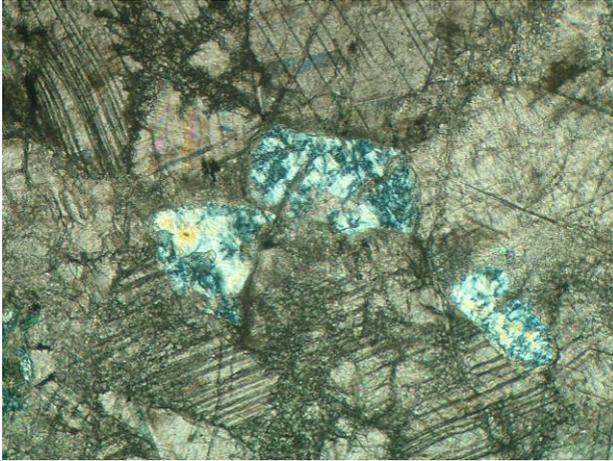


Fig. 48 Imagen de cuarzo precipitado de soluciones ricas en sílice y alrededor cristales de calcita y dolomita. Nícoles cruzados. 3,5 mm

Los análisis petrográficos realizados a las secciones finas de las rocas presentan en su mayoría granos minerales de calcita y dolomita, pero pudiéndose identificar otras fases minerales.

La diferenciación entre la dolomita y la calcita no se pudo realizar ya que las secciones finas no se tiñeron, dificultando su identificación unos de los materiales que se utiliza para teñir es el rojo de alizarina que tiñe de rojo el calcio en la calcita y el ferricianuro potásico tiñe de azul el hierro, tanto en la calcita como en la dolomita. Por lo tanto la calcita sin hierro se tiñe de rojo (con más intensidad las secciones paralelas al eje C), la calcita ferrosa se malva a púrpura (según el contenido en hierro), la dolomita sin hierro no se tiñe, y la dolomita ferrosa se tiñe de azul más o menos oscuro según el contenido en hierro (Méndez, 2009).

La presencia de cuarzo recristalizado con hábito acicular observado en las secciones finas, puede estar asociado a los procesos metamórficos, ya que es probable que fluidos generados durante el metamorfismo ricos en sílice precipitaran formando cuarzo en su variedad calcedonia o que minerales ricos en sílice pudiesen ser meteorizados liberando sílice en solución.



CONCLUSIONES

- El porcentaje de residuo insoluble obtenido para cada roca es variable, (5% - 20%) indicando que la composición del mármol dolomítico de Guacuripia no es uniforme a lo largo de la formación.
- La obtención del residuo insoluble mediante la digestión fraccionada altera menos el residuo no carbonático en comparación con la digestión total.
- La mineralogía encontrada en el residuo insoluble es: forsterita, cuarzo, tridimita, diópsido, pirita, cordierita, vesuvianita, clinocrisotilo, grafito, tremolita, moscovita y olivino; indicando que el rango de metamorfismo de la litología de la zona de estudio se encuentra entre grado medio a grado alto.
- Los minerales encontrados en el residuo apuntan a que la roca fue sometida a metamorfismo de alto grado con circulación de fluidos ricos en sílice, ya que este es uno de los principales reactantes junto con la dolomita para dar origen a las fases minerales encontradas en el mármol dolomítico de Guacuripia.
- La morfología del residuo insoluble observada en la microscopía electrónica de barrido nos indica que estos minerales se formaron *insitu*, a consecuencia los eventos metamórficos sufridos por el mármol por lo tanto la temperatura de formación de ellos corresponde a la temperatura de metamorfismo sufrida por el mármol.
- La presencia de grafito, tridimita indican que la temperatura de metamorfismo sufrida por el mármol se encuentra en un rango de 600 a 870 °C.
- Estas historias de metamorfismo parecen apuntar a que este mármol ha sufrido los mismos eventos metamórficos que la roca circundante lo cual implicaría que efectivamente su edad es Pre-Cámbrico.



RECOMENDACIONES

- Realizar un análisis químico a los tacos pulidos de las rocas seleccionadas, con la finalidad de determinar su composición química y a su vez poder relacionar esa composición con algunas fases minerales.
- Realizar un mapeo químico en los granos del residuo insoluble para conocer como es la distribución elemental.
- Realizar nuevas secciones finas con la finalidad de teñirlas para poder diferenciar la calcita de la dolomita.



BIBLIOGRAFIA

Blatt. H., 1992. Sedimentary Petrology. Second Edition. W.H. Freeman and Company, New York, USA. 650p.

Blatt. H. Tracy, R., 1997. *Petrology*. Segunda Edición. W.H. Freeman and Company. New York. 530p.

Bourdon. et al., 2008. Weathering rates from top to bottom in a carbonate environment. *Chemical Geology*. 275 - 287 p.

Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., 1992. An Introduction to the Rock-Forming Minerals. second edition. Editorial Prentice Hall. 696 p.

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

Godoy, M., 2008. Distribución vertical de los elementos Ca, Mg, Mn, Al, Si, Sr, Ti, Ba, Rb, Co, Cu, Ni, Pb y Zn en un horizonte laterítico desarrollado sobre el mármol dolomítico de Guacuripia, estado Bolívar.

González. G., 1989. La dolomita en Venezuela. Informe Interno CAINGEOMIN. Ministerio de Energía y Minas. 14 Págs.

Gonzáles de Juana, C., Iturralde, J., Picard, C., 1980. Geología de Venezuela y sus cuencas Petrolíferas, Tomo I, ediciones FONINVES, Caracas, Venezuela, 407 p.

Guerrero. C., 2001. Rocas calizas: Formación, ciclo del carbonato, propiedades, aplicaciones, distribución y perspectivas en la Mixteca Oaxaqueña. *Temas de ciencia y Tecnología* vol. 5 num. 14. 3 – 14p.



Guzmán, D., 2008. Caracterización geoquímica del grafito presente en muestras de la Formación Pueblo Nuevo, edo. Falcón y de la Formación Guacuripia, edo. Bolívar.

Hurlbut. C., Klein. C., 1991. Manual de Mineralogía de Dana. Tercera edición. Editorial Reverte, S.A. Barcelona – España. 679 p.

Léxico Estratigráfico de Venezuela., 1999. PDVSA, Intevep.

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

Melgarejo, J., 1997. Atlas de asociaciones minerales en lámina delgada, Primera Edición. Ediciones UB, España. 1073 p.

Méndez. B, José., 2006. *Petrología*. Instituto de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 326 p.

Méndez. B., José., 2009. Carbonatos Origen y Sedimentación. Instituto de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 270 p.

Morrison. R., 1953. Informe geológico de la zona manganesífera del Cerro Guacuripia, Estado Bolívar. Revista de Hidrocarburos y Minas. M.M.H. Caracas. Vol. IV, N° 14. pp 45 – 75.

Ness. W., 2000. Introduction to Mineralogy. Editorial Oxford University Press. 442 p.

Nyame, et al., 2002. Compositional variations in manganese carbonate micronodules from the Lower Proterozoic Nsuta deposit, Ghana: product of authigenic precipitation or post-formational diagenesis?. *Sedimentary Geology* 159–175 p.



Nyame, F., 2008. Petrography and geochemistry of intraclastic manganese-carbonates from the 2.2 Ga Nsuta deposit of Ghana: Significance for manganese sedimentation in the Palaeoproterozoic of West Africa. *Journal of African Earth Sciences*. 133–147 p.

Polikreti. K., Maniatis. Y., 2004. Distribution changes of Mn^{2+} and Fe^{3+} on weathered marble surfaces measured by EPR spectroscopy. *Atmospheric Environment*. 3617–3624 p.

Saavedra. D., 2007. Estudio geoquímico del mármol dolomítico de Guacuripia y sus productos de alteración, Upata, estado Bolívar. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 85p.

Sastna. A., Prikryl. R., 2007. Decorative marbles from the Krkonos̃e-Jizera Terrane (Bohemian Massif, Czech Republic): provenance criteria. *Int J Earth Sci (Geol Rundsch)*. 357–366 p.

Shanqin, et al., 2009. Enrichment of heavy metal elements and their adsorption on iron oxides during carbonate rock weathering process. *Progress in Natural Science*. XXX

Siegel. F., 2002. *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals*. Springer – Verlag. 218 p.

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

Zulien, M., 2003. Graphite and carbonates in the 3.8 Ga old Isua Supracrustal Belt, southern West Greenland. *Precambrian Research*. 331-348 p.

Winkler, Helmut., 1979. *Petrogenesis of Metamorphic Rocks*. Fifth Edition. Springer- Verlag. 348 p.

APÉNDICES

Apéndice # 1 Difractogramas de rocas sin ataque ácido.

Apéndice 1.1:

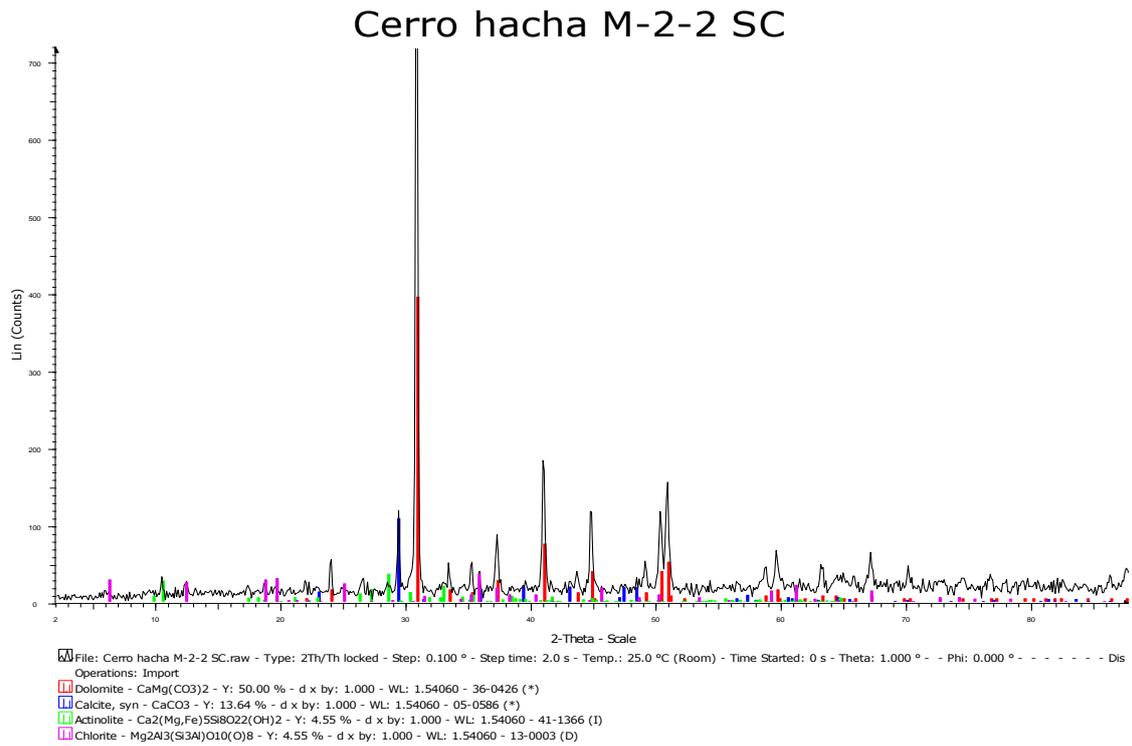


Fig. 49 Difractograma de la roca M-2.2 SC sin ataque ácido.

Apéndice 1.2:

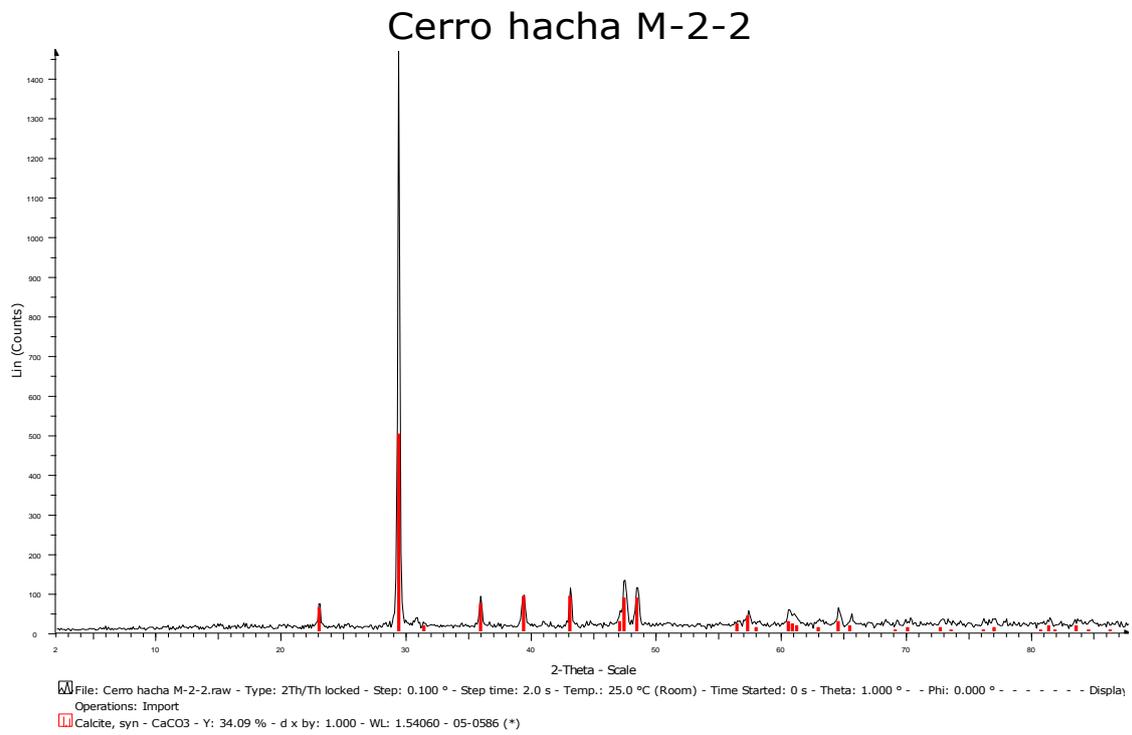


Fig. 50 Difractograma de la roca M-2.2 sin ataque ácido.



Apéndice 1.3:

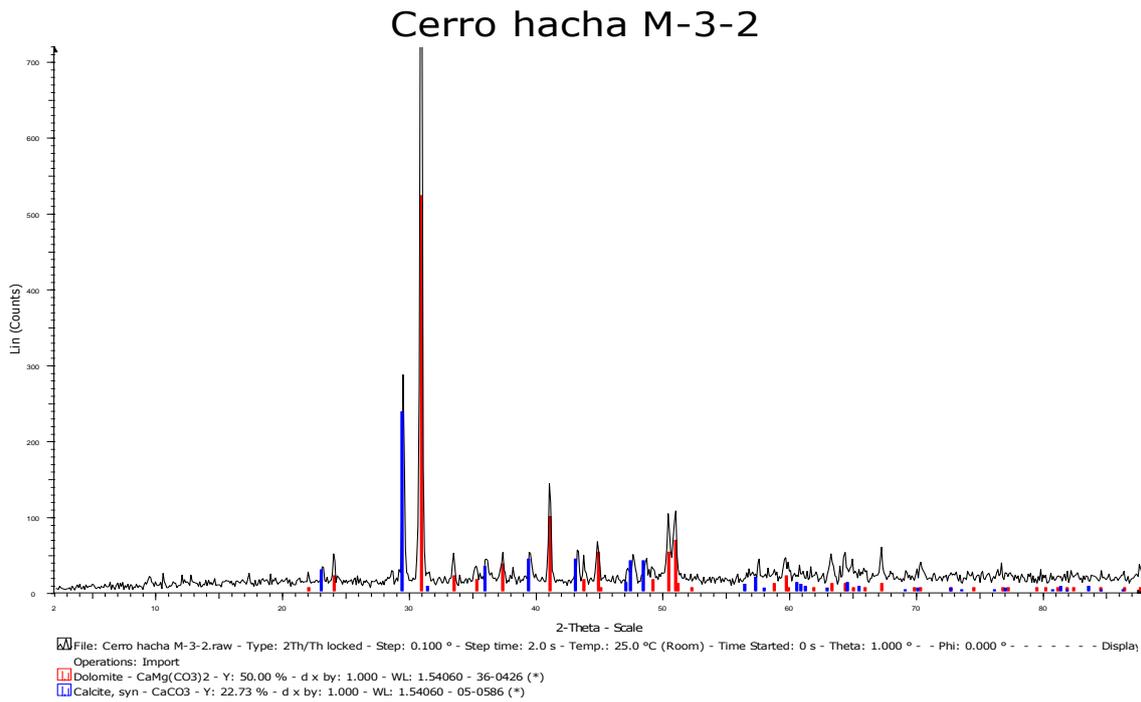


Fig. 51 Difractograma de la roca M-3 sin ataque ácido.

Apéndice 1.4:

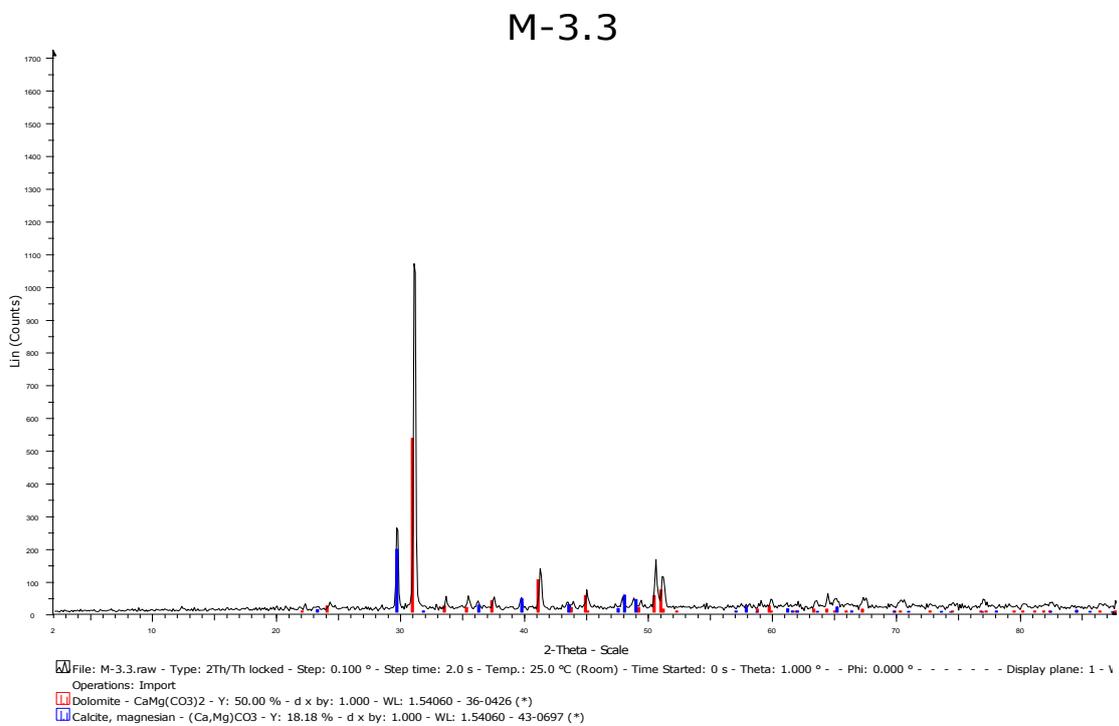


Fig. 52 Difractograma de la roca M-3.3 sin ataque ácido.



Apéndice 1.5:

M-3.4

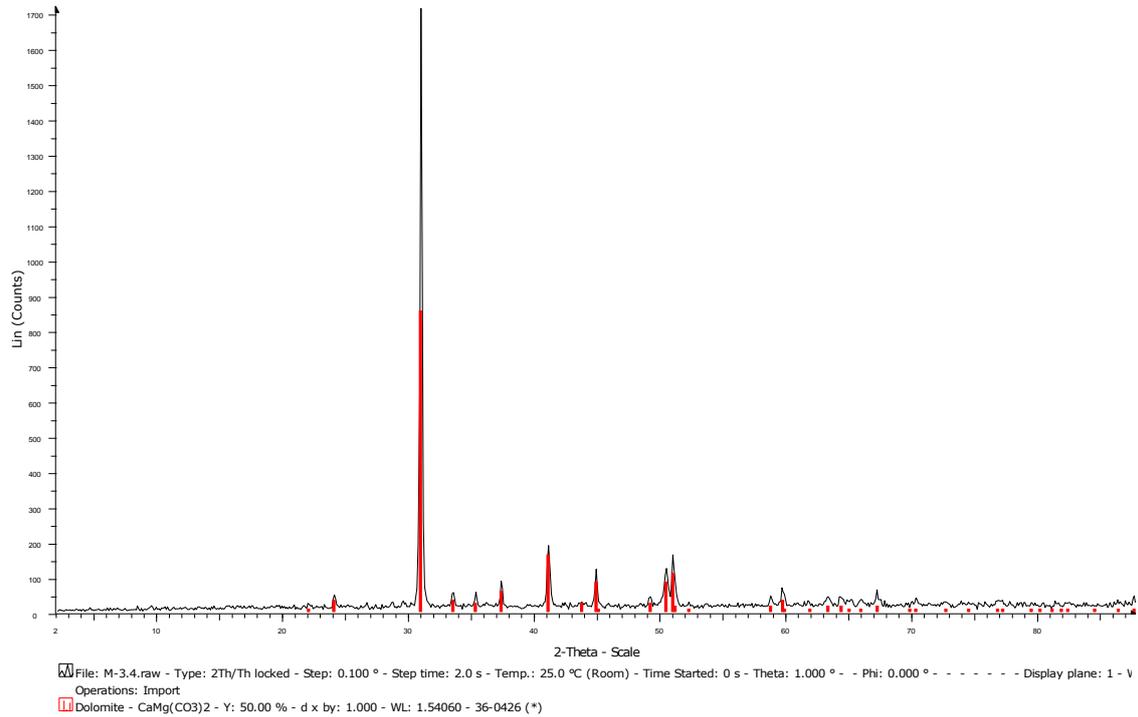


Fig. 53 Difractograma de la roca M-3.4 sin ataque ácido.



Apéndice 1.6:

M-4.2

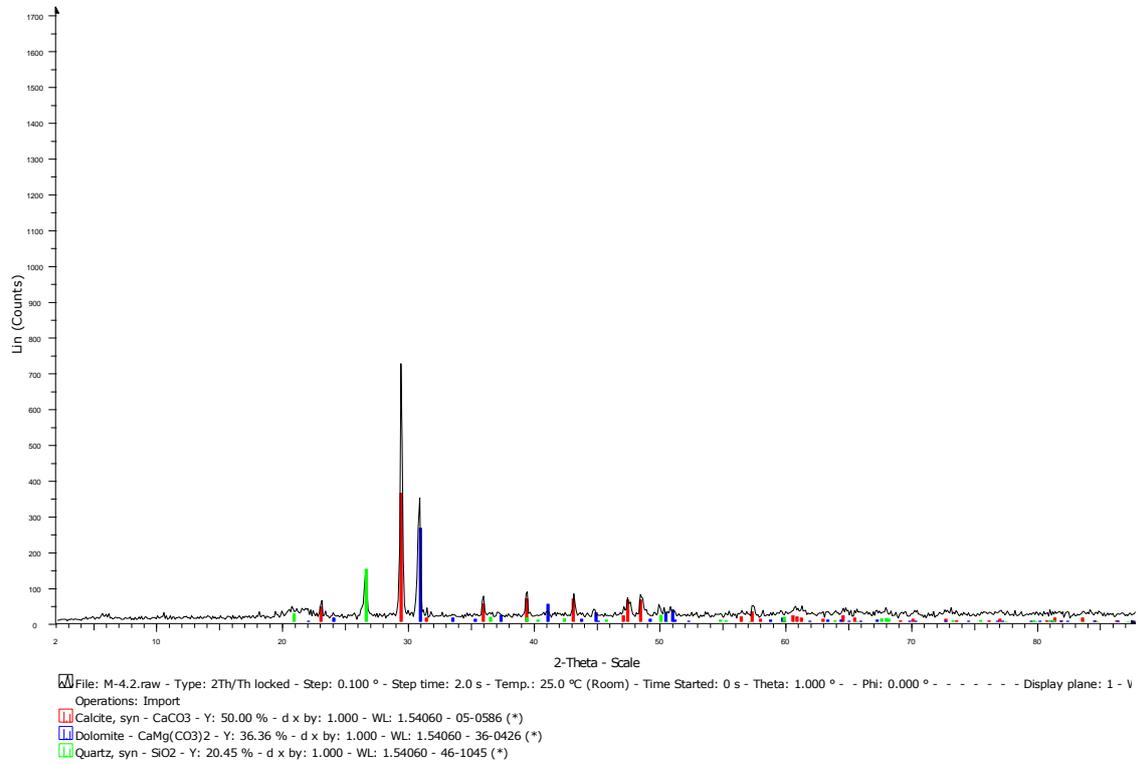


Fig. 54 Difractograma de la roca M-4.2 sin ataque ácido.



Apéndice 1.7:

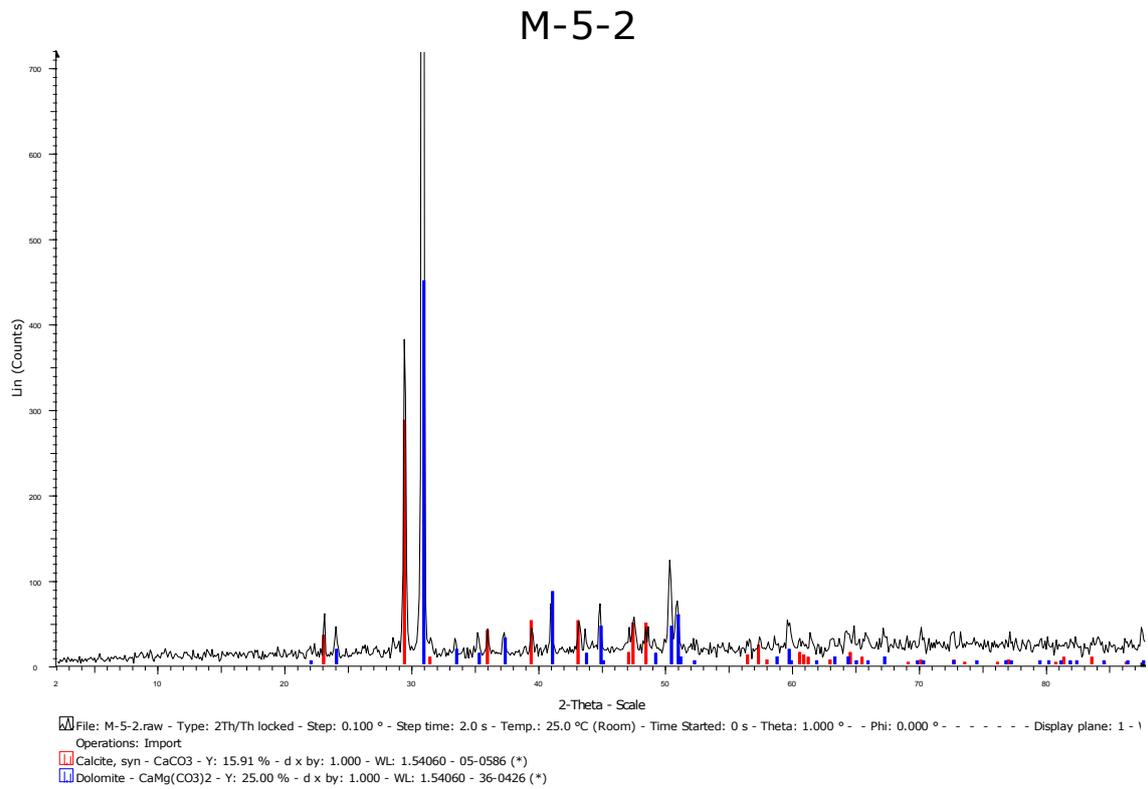


Fig. 55 Difractograma de la roca M-5.2 sin ataque ácido.



Apéndice 1.8:

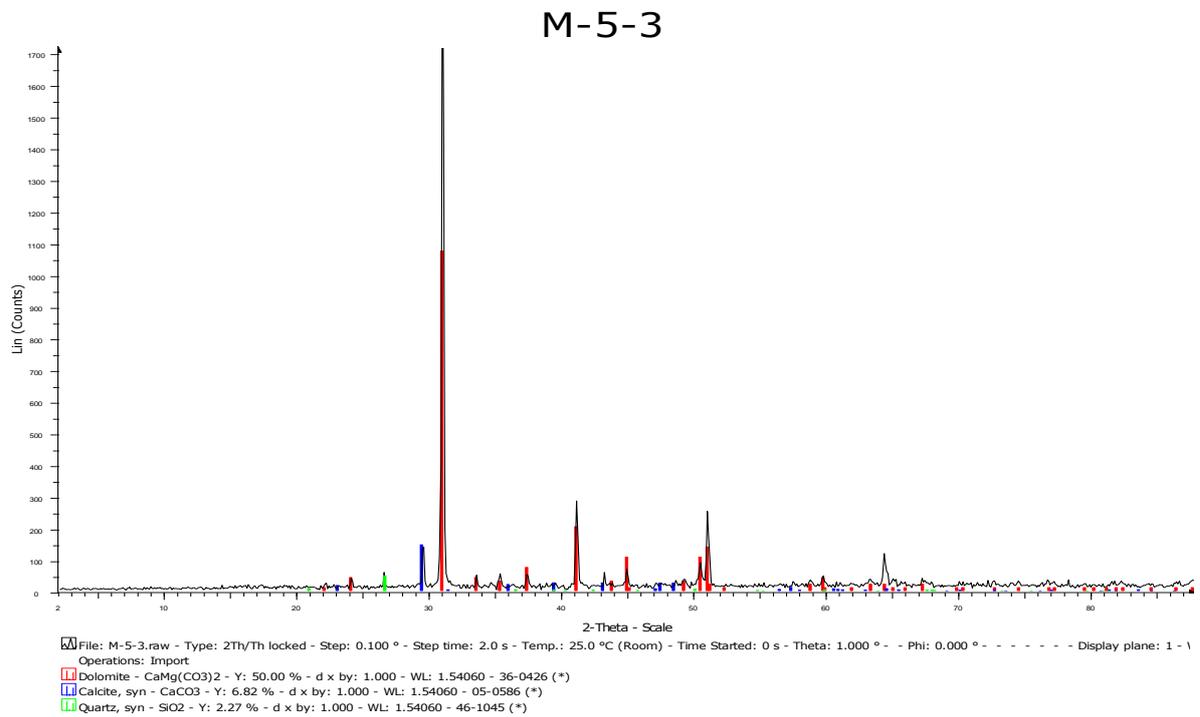


Fig. 56 Difractograma de la roca M-5.3 sin ataque ácido.

Apéndice # 2 Difractogramas del residuo insoluble mediante la digestión fraccionada (negro) y la digestión total (rojo).

Apéndice 2.1:

M 2 R I

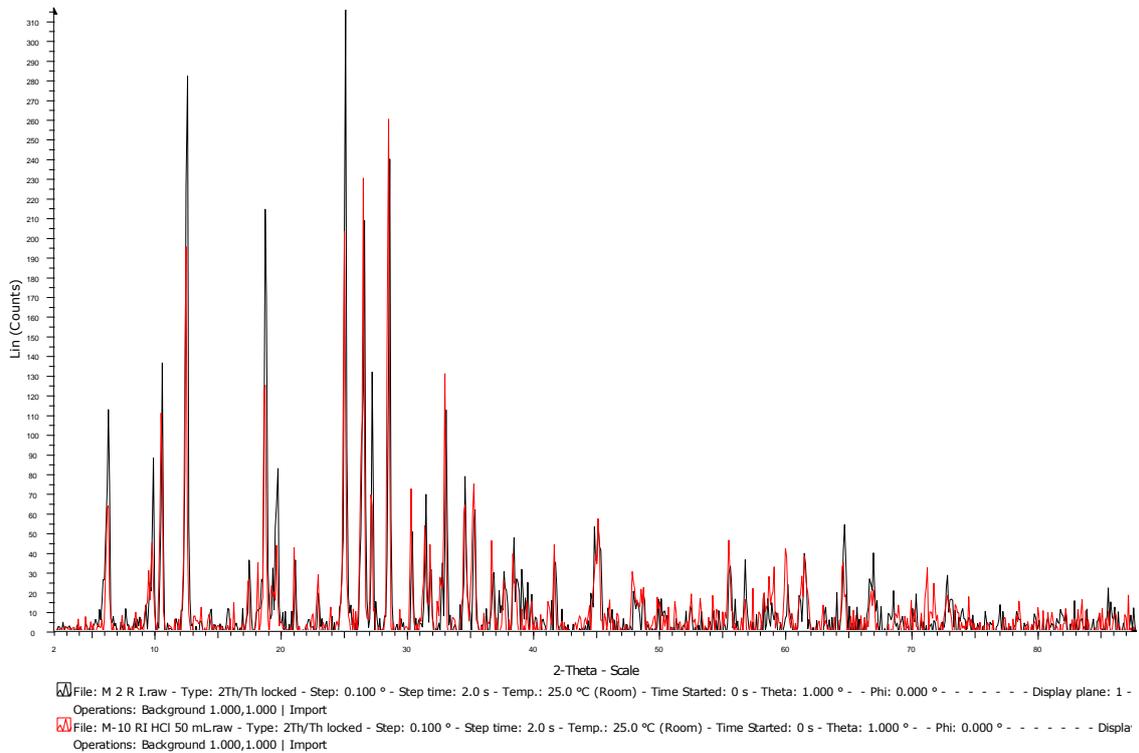


Fig. 57 Difractograma de la superposición del residuo insoluble para la muestra M-2.



Apéndice 2.2:

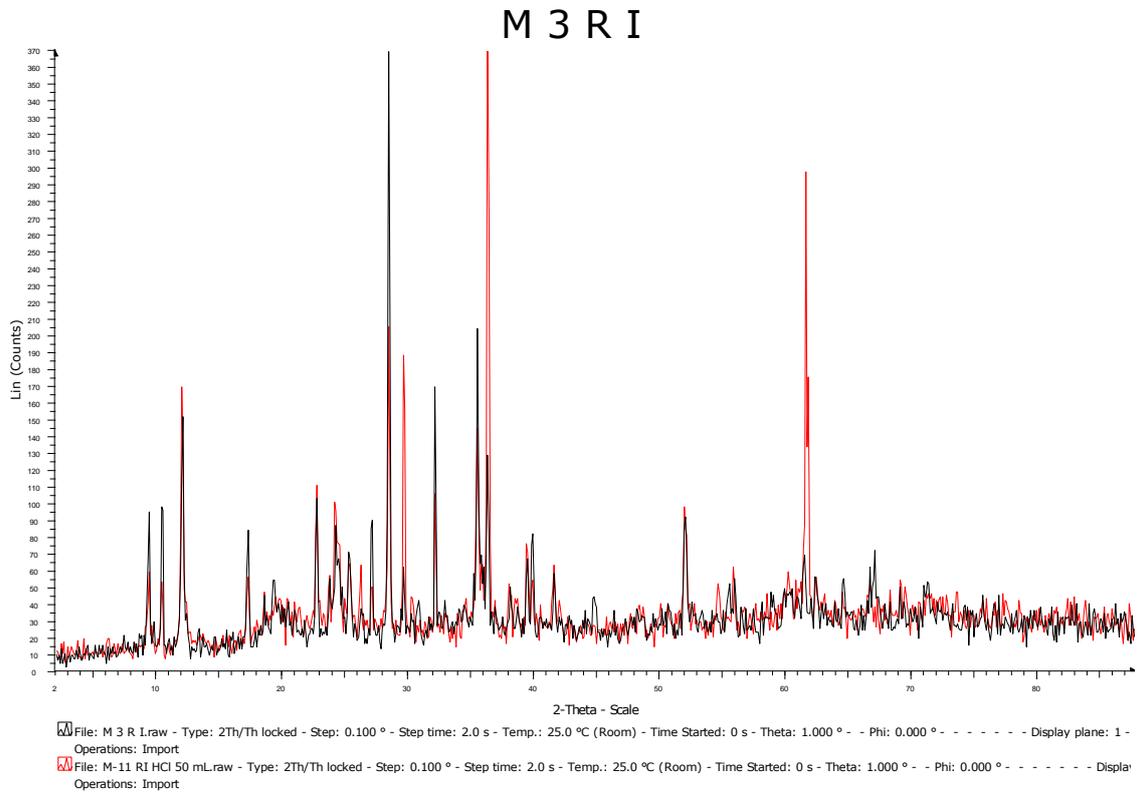


Fig. 58 Difractograma de la superposición del residuo insoluble para la muestra M-3.



Apéndice 2.3:

M 4.1 R I

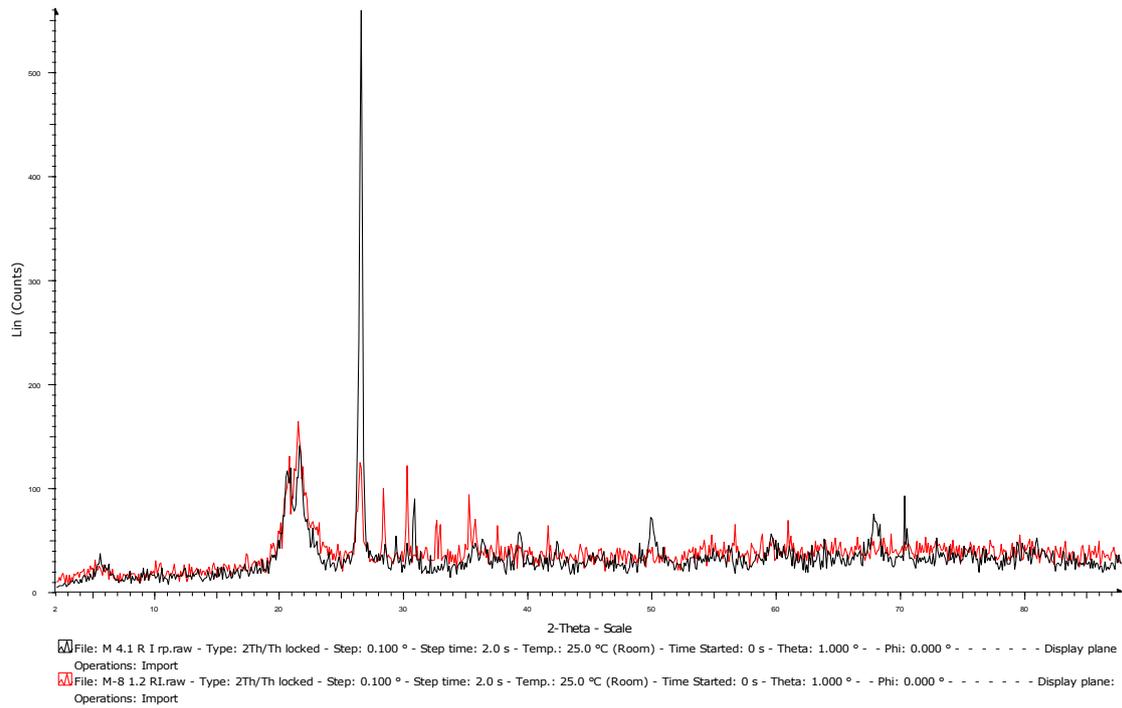


Fig.59 Difractograma de la superposición del residuo insoluble para la muestra M-4.



Apéndice 2.4:

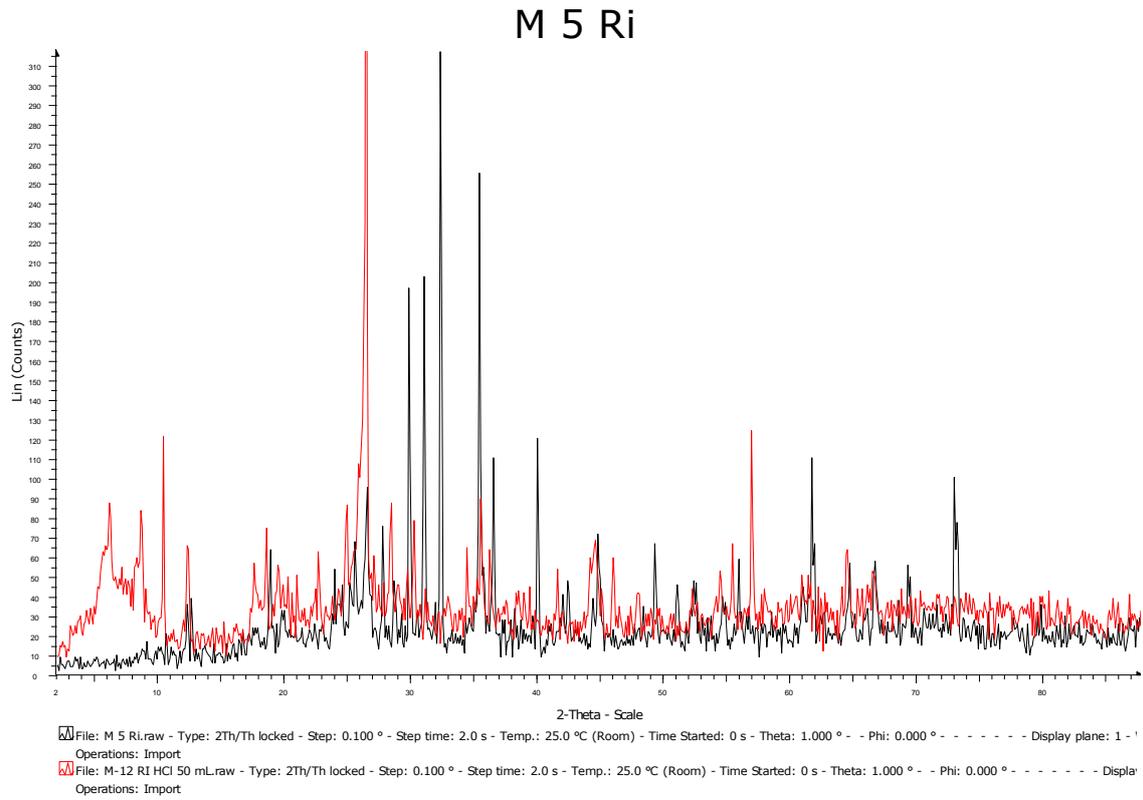


Fig.60 Difractograma de la superposición del residuo insoluble para la muestra M-5.

Apéndice # 3: Micrografías obtenidas por MEB del residuo no carbonático de las rocas M-5 y M-6.

Apéndice 3.1: Imágenes de dolomita y olivino para el residuo de la roca M-5.

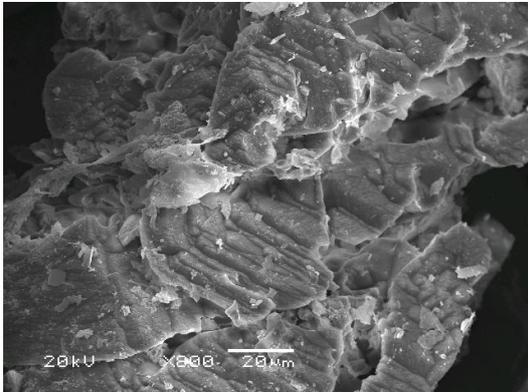


Fig.61 Imagen de la Dolomita.

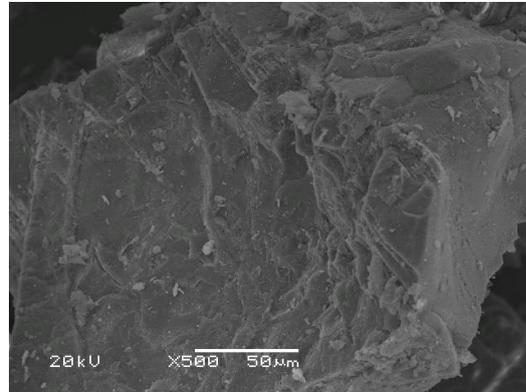


Fig. 62 Imagen del Olivino.

Apéndice 3.2: Imágenes de tremolita y olivino para el residuo de la roca M-6.

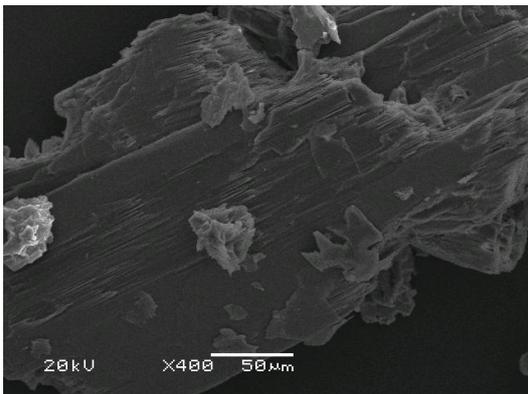


Fig. 63 Imagen de la Tremolita.

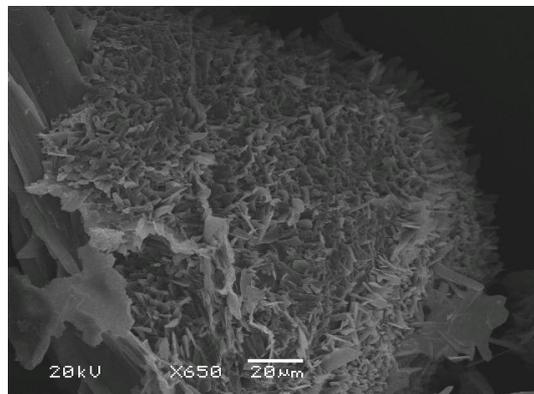
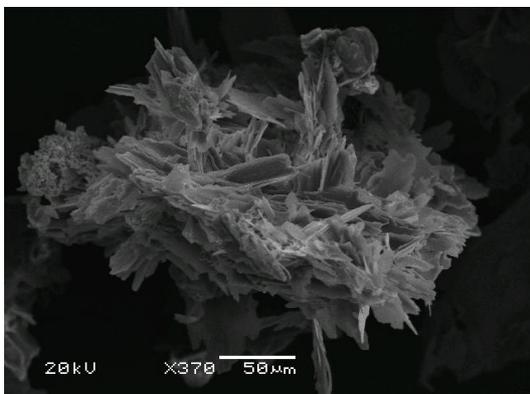


Fig. 64 Imágenes del Olivino.



Apéndice # 4: Difractogramas del residuo insoluble por digestion total.

Apéndice 4.1:

M-1 (7) RI DT

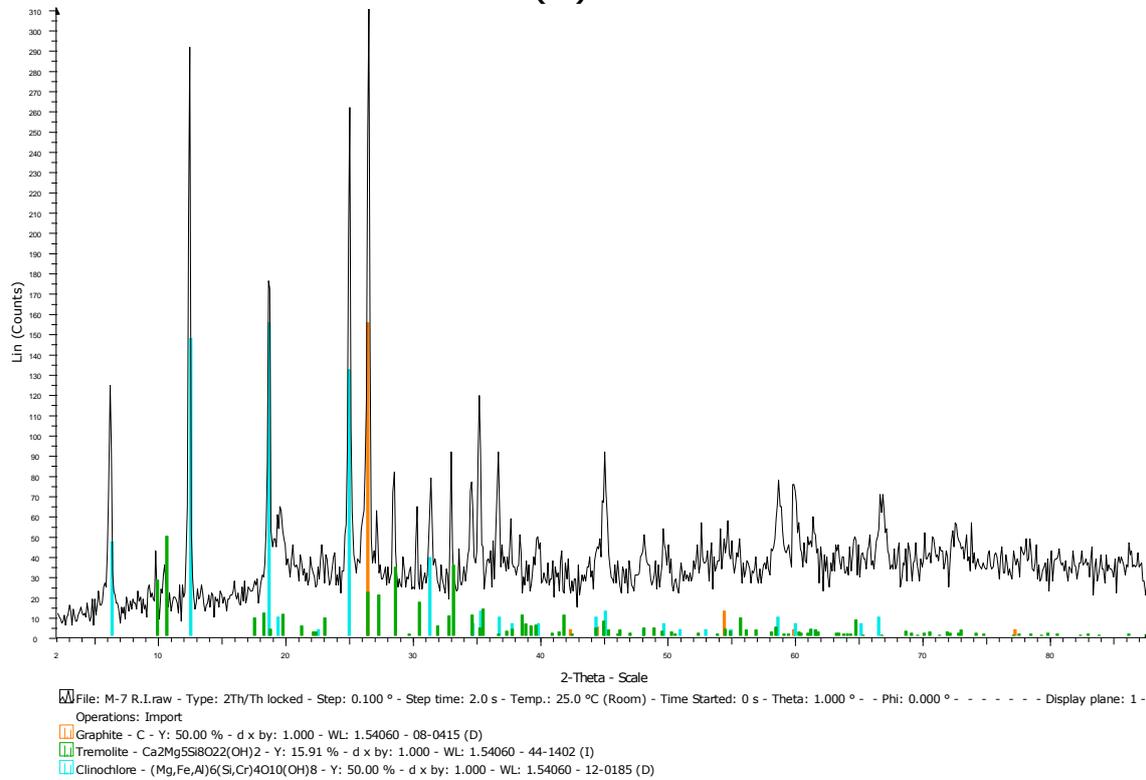


Fig.65 Difractograma del residuo insoluble para la muestra M-1.



Apéndice 4.2:

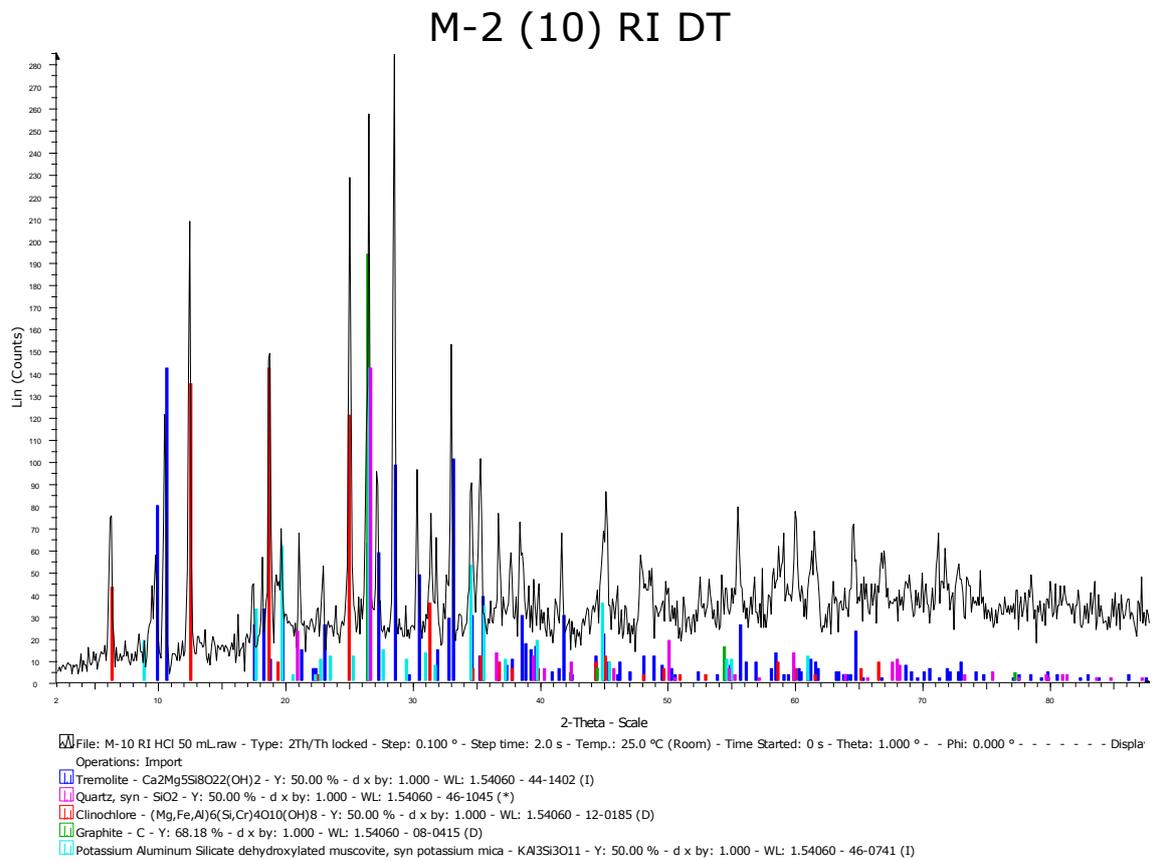


Fig.66 Difractograma del residuo insoluble para la muestra M-2.



Apéndice 4.3:

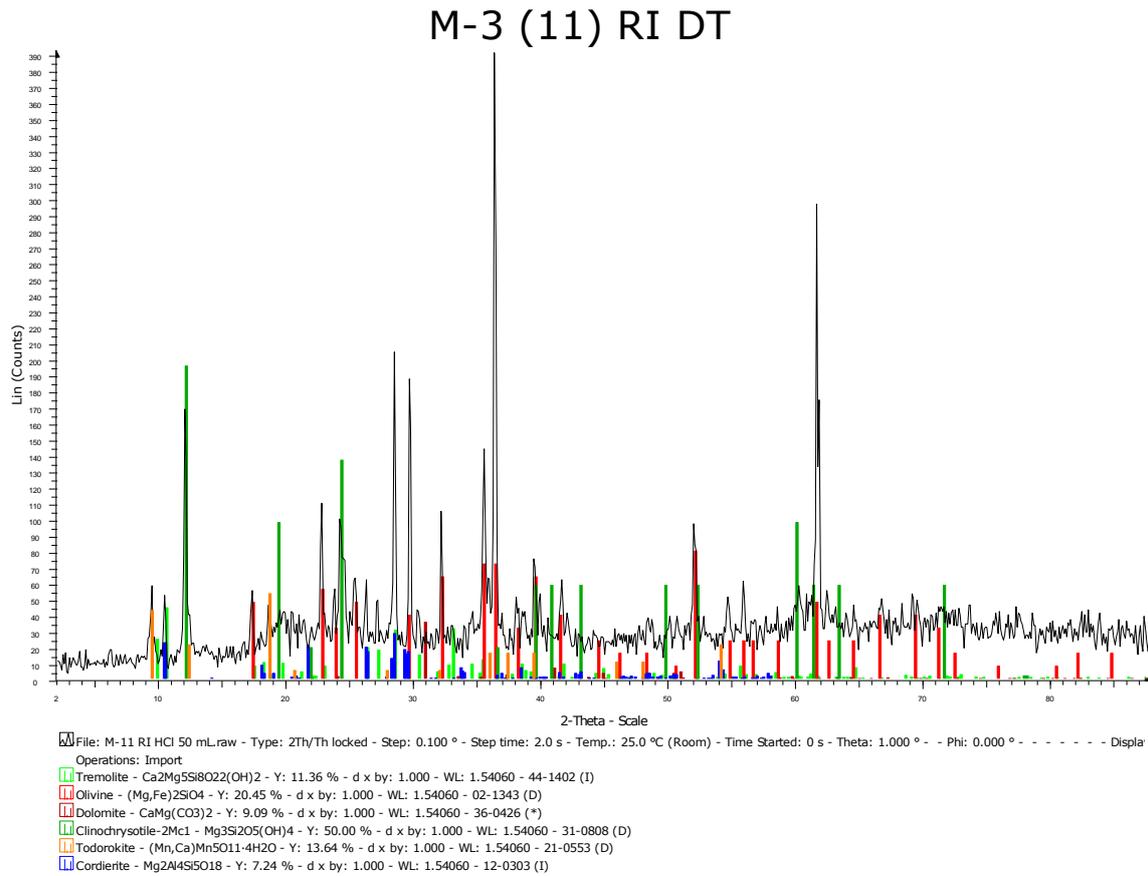


Fig.67 Difractograma del residuo insoluble para la muestra M-3.



Apéndice 4.4:

M-4.1 (8.2) RI DT

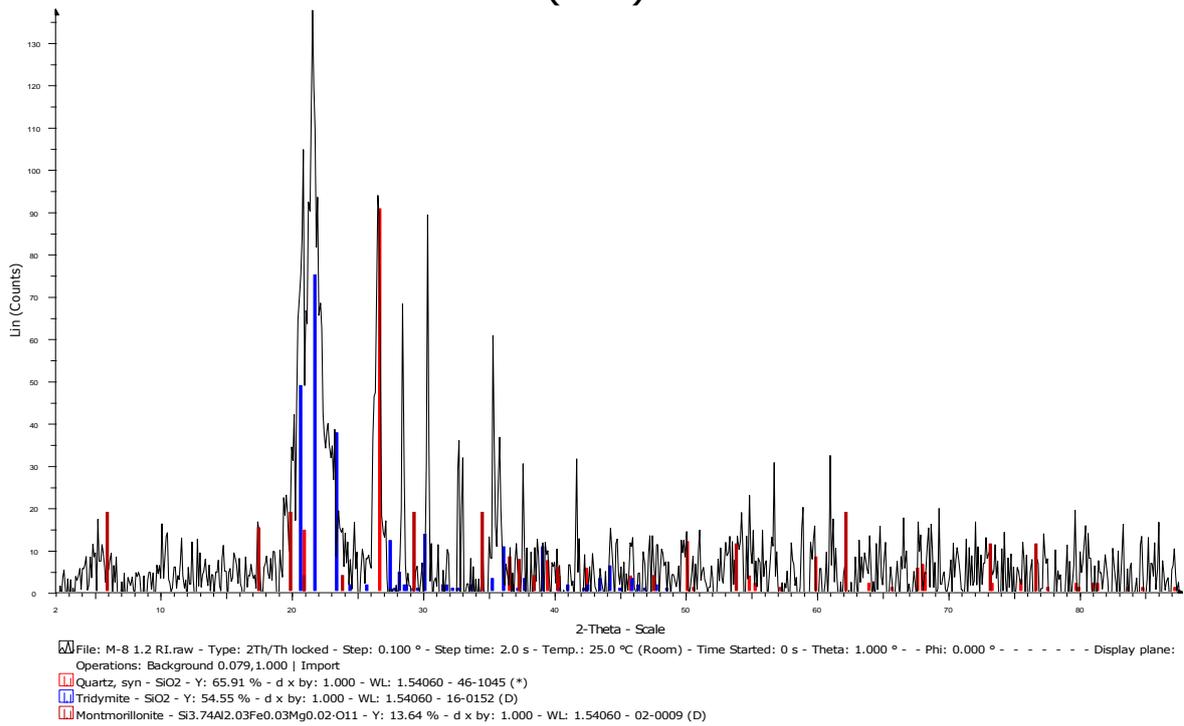


Fig.68 Difractograma del residuo insoluble para la muestra M-4.1.

M-4.2 (8.1) RI DT

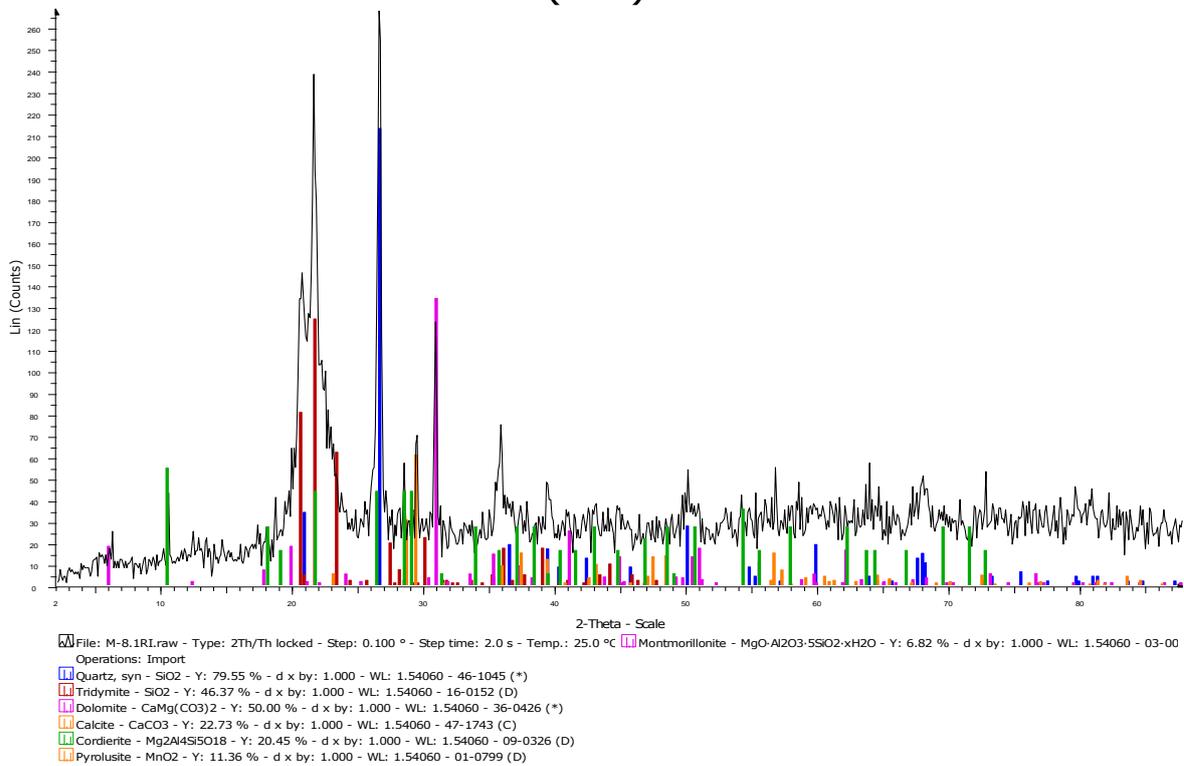


Fig.69 Difractograma del residuo insoluble para la muestra M-4.2.



Apéndice 4.5:

M-5 (12) RI DT

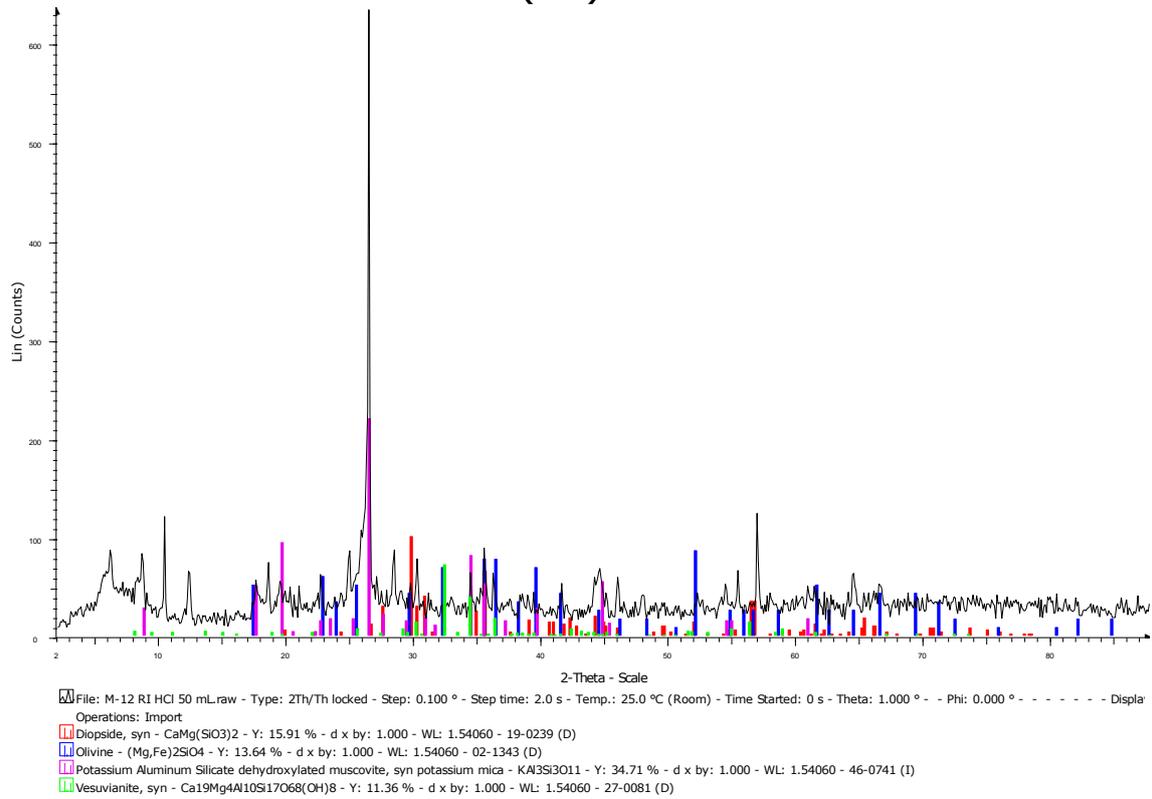


Fig.70 Difractograma del residuo insoluble para la muestra M-5.