

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA**  
**ESCUELA DE GEOLOGÍA**

**ESTUDIO GEOQUÍMICO DE LOS MINERALES NEOFORMADOS DURANTE LA  
METEORIZACIÓN DE ROCAS VOLCÁNICAS Y GRANÍTICAS DE LA REGIÓN  
OCCIDENTAL DEL ESTADO BOLÍVAR, VENEZUELA.**

**TUTOR ACADÉMICO: Dr. Williams G. Meléndez R.**

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO  
ANTE LA ILUSTRE UNIVERSIDAD  
CENTRAL DE VENEZUELA POR EL LIC.  
DAVID ESPINOZA M. PARA OPTAR AL  
TÍTULO DE MAGISTER SCIENTARUM  
EN CIENCIAS GEOLÓGICAS.

Caracas, 2016

*A mi pequeña Elinor Mariel...*

## **AGRADECIMIENTOS**

Mi más sentido agradecimiento a la Universidad Central de Venezuela y a las Facultades de Ciencias e Ingeniería, por haberme dado la oportunidad de formarme profesionalmente.

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad Central de Venezuela (CDCH-UCV), por el financiamiento otorgado a través del proyecto 080066612007.

A mi tutor, colega y amigo, el Profesor Williams Meléndez quien ha sido mi guía y modelo a seguir en la difícil carrera de Docente Universitario.

A mi amigo, Profesor Ruthman Hurtado y su valiosa ayuda en los análisis petrográficos.

Al amor de vida Norma Guzmán quien con paciencia ha soportado todos los sinsabores durante la realización de esta investigación.

A mi pequeña hija Elinor Mariel, quien sin saberlo aún, ha sido mi mayor estímulo para la culminación de esta Tesis.

A todas aquellas personas e instituciones que de alguna u otra forma colaboraron en cada una de las etapas de este trabajo.

## RESUMEN

En el presente trabajo se realizó una caracterización mineralógica, morfológica y química de los minerales neoformados en distintos perfiles de meteorización desarrollados sobre los granitos de El Parguaza y Santa Rosalía, así como de las riolitas de la Formación Caicara, localizados todos en el occidente del Estado Bolívar. El material separado a distintas profundidades fue analizado para Mo, Sn, Zn, P, Co, Mn, V, Ga, Zr, Nb, Cu, Y, Ca, Th (ICP-MS) y los Elementos de las Tierras Raras (Lantánidos) en muestra total (ICP-MS). De igual forma se determinó la composición mineralógica (Microscopía Óptica, Infrarojo y Difracción de R-X), así como la morfología que presentan estos minerales (Microscopía Electrónica de Barrido).

Los resultados indican que la alteración de la estructura de las plagioclasas, en el Granito de El Parguaza, se inicia a través de los planos de fracturas del cristal, observando la presencia de horadaciones, mientras que la biotita se altera a través de un proceso de cloritización. Por el contrario las plagioclasas del Granito de Santa Rosalía exhiben epidotización con bordes limpios, y las riolitas de la Formación Caicara evidencian esfuerzos de compresión, los cuales generan un bandeamiento de cristales de cuarzo y minerales máficos. Por su parte el análisis mineralógico permitió establecer la presencia de las dos fases de la halloysita, la hidratada (10 Å) y metahalloysita (7 Å) de manera simultánea y su posible secuencia evolutiva, avanzando desde esferoidal a tubular en el caso del material de Parguaza, y de esferoidal hasta una en forma de placas para el material de Santa Rosalía. Por otro lado se determinó la presencia de especies amorfas con un alto grado de hidratación.

La concentración y distribución de los elementos mayoritarios y traza en perfiles bien desarrollados (El Parguaza) están controlados por los minerales gibbsita, hematita, caolinita y oxihidróxidos de Fe y Al. Por su parte, las tierras raras pesadas y livianas se enriquecen en la parte superior de este perfil por el control ejercido por los óxidos y oxihidróxidos de hierro, mientras que la caolinita es la responsable de concentrar las tierras raras livianas y medianas en la parte inferior del perfil. Para el Granito de Santa Rosalía y las volcánicas de Caicara, debido al poco desarrollo de sus perfiles, no presentan una tendencia clara de distribución de estos elementos.

**Palabras Clave: Meteorización, Granito, Riolita, Laterita, Halloysita, Caolinita.**

## ÍNDICE GENERAL

	Pág.
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABLAS.....	xv
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>OBJETIVOS</b> .....	3
GENERAL.....	3
ESPECÍFICOS.....	3
<b>REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
METEORIZACIÓN.....	4
TIPOS DE METEORIZACIÓN.....	4
AGENTES DE METEORIZACIÓN.....	7
FACTORES QUE CONTROLAN LA VELOCIDAD DE METEORIZACIÓN.....	7
PRODUCTOS DE LA METEORIZACIÓN.....	11
GRADO DE METEORIZACIÓN/GRADO DE HIDRÓLISIS.....	12
LATERITA.....	15
BAUXITA.....	16
ELEMENTOS DEL GRUPO DE LAS TIERRAS RARAS.....	18
<b>ZONA DE ESTUDIO</b> .....	21
GRANITO DE EL PARGUAZA.....	23
Ubicación.....	23
Descripción y origen del yacimiento.....	23
Geomorfología.....	24
Climatología y Temperatura.....	26
Vegetación.....	26
Hidrología.....	26

GRANITO DE SANTA ROSALÍA.....	27
Ubicación.....	27
Descripción.....	27
Geomorfología.....	28
Clima, temperatura e hidrología.....	28
Vegetación.....	28
FORMACIÓN CAICARA.....	29
Ubicación.....	29
Descripción.....	29
Geomorfología.....	31
Clima, temperatura e hidrología.....	31
Vegetación.....	32
<b>GEOLOGÍA.....</b>	<b>33</b>
REGIONAL.....	33
LOCAL.....	35
Grupo Suapure.....	35
Grupo Cuchivero.....	36
<b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>37</b>
TRABAJO DE CAMPO.....	37
TRABAJO DE LABORATORIO.....	50
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>53</b>
PETROGRAFÍA.....	53
Granito de El Parguaza.....	53
Granito de Santa Rosalía.....	60
Formación Caicara.....	68
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	74
Perfil de suelo asociado al Granito de El Parguaza.....	74

Perfil de suelo asociado al Granito de Santa Rosalía.....	86
Perfil de suelo asociado a la Formación Caicara.....	94
<b>DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....</b>	<b>101</b>
Perfil de suelo asociado al Granito de El Parguaza.....	101
Perfil de suelo asociado al Granito de Santa Rosalía.....	109
Perfil de suelo asociado a la Formación Caicara.....	115
<b>ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....</b>	<b>120</b>
Perfil de suelo asociado al Granito de El Parguaza.....	120
Perfil de suelo asociado al Granito de Santa Rosalía.....	128
Perfil de suelo asociado a la Formación Caicara.....	134
<b>ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.....</b>	<b>140</b>
Perfil de suelo asociado al Granito de El Parguaza.....	140
Perfil de suelo asociado al Granito de Santa Rosalía.....	147
Perfil de suelo asociado a la Formación Caicara.....	154
<b>ELEMENTOS TRAZAS.....</b>	<b>158</b>
Perfil de suelo asociado al Granito de El Parguaza.....	159
Perfil de suelo asociado al Granito de Santa Rosalía.....	168
Perfil de suelo asociado a la Formación Caicara.....	175
<b>ELEMENTOS DE LAS TIERRAS RARAS LANTÁNIDAS.....</b>	<b>183</b>
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>202</b>
<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>205</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>206</b>
<b>APÉNDICE.....</b>	<b>221</b>

## LISTA DE FIGURAS

		Pág.
Figura 1.	Estabilidad relativa de los minerales formadores de roca frente a la meteorización química (Goldich, 1938).....	9
Figura 2.	Movilidad de los elementos químicos durante la meteorización en función de la relación carga del ión/radio iónico.....	11
Figura 3.	Grado de meteorización asociado a la presencia de minerales.....	13
Figura 4.	Grado de hidrólisis asociado a la presencia de minerales.....	14
Figura 5.	Mapa de ubicación de la zona de estudio.....	22
Figura 6.	Modelo del perfil laterítico del yacimiento de Los Pijiguaos.....	25
Figura 7.	Mapa geológico del Escudo de Guayana, Venezuela.....	34
Figura 8.	Estratigrafía en el área del río Suapure.....	36
Figura 9.	Distribución en bloques del yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos.....	38
Figura 10.	Sección de roca granítica fresca (rf) con halo de alteración (alt).....	40
Figura 11.	Detalle del frente de meteorización (↓) y sus productos de alteración.....	40
Figura 12.	Saprolito con textura granítica evidenciando la presencia de arcillas y minerales primarios. Grado de meteorización intermedia. ....	41
Figura 13.	Preservación de la textura granítica. Nótese la presencia de óxidos de hierro (color naranja), arcillas (color blanco) y biotita sin alterar (color negro).....	41
Figura 14.	Saprolito con costras de óxidos de Fe (↓). Obsérvese la presencia de distintas fases minerales. Grado de meteorización avanzada.....	42
Figura 15.	Detalle de la presencia de costras de hierro (color rojo) y de minerales de arcilla (colores blanco y amarillo).....	42
Figura 16.	Mapa topográfico del área de ubicación del Cerro Soroima y localización de la calicata.....	43
Figura 17.	Roca fresca del Granito de Santa Rosalía.....	44
Figura 18.	Roca granítica con meteorización intermedia. Se observa la textura reliquia y evidencia de óxidos de hierro.....	45
Figura 19.	Granito con meteorización intermedia y deleznable, evidenciando la presencia de óxidos de hierro.....	45
Figura 20.	Saprolito del Granito de Santa Rosalía con evidencias de un grado de meteorización intermedia.....	46
Figura 21.	Mapa topográfico del área de ubicación del Cerro Pan de Azúcar y localización del perfil de meteorización.....	47
Figura 22.	Riolita sin alteración (Roca fresca de la Formación Caicara).....	48
Figura 23.	Riolita con meteorización incipiente. Se observa la presencia de óxidos de hierro (ox).....	48
Figura 24.	Riolita con halo de alteración y presencia de óxidos de hierro,	49

	evidenciando un grado de meteorización intermedia.....	
Figura 25.	Riolita alterada evidenciando el avance del frente de meteorización y un grado de meteorización avanzada.....	49
Figura 26.	Riolita evidenciando alineación de minerales máficos.....	50
Figura 27.	Feldespato potásico (Ortoclasa) con alteración incipiente a minerales de arcilla. a) Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.....	54
Figura 28.	Plagioclasa (Oligoclasa) maclada con alteración a minerales arcillosos del grupo de la illita. a) Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.....	55
Figura 29.	Pequeño cristal de circón (Z), con biotita (B), cuarzo (Q) y feldespato alterado (F). a) Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.....	56
Figura 30.	Relicto de Feldespato alterándose a caolinita en presencia de un gran contenido de goethita y cantidades menores de hematita. a) Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.....	58
Figura 31.	Caolinita tipo libro, producto de la alteración del feldespato, con presencia de goethita y hematita. a) Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.....	59
Figura 32.	Hematita y goethita con relictos de caolinita tipo libro. a) Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.....	60
Figura 33.	Biotita (Bt), Apatito (Ap), Plagioclasa (Pg), Cuarzo (Qz) y circón (Zr). a) Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.....	61
Figura 34.	Epidotización de la plagioclasa. a) Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.....	62
Figura 35.	Presencia de opacos (Op), esfena (Ef), apatito (Ap) y biotita (Bt). a) Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.....	62
Figura 36.	Poros y Fracturas rellenas de sílice y bálsamo. Microclino (Mc) con maclado tartán. Epidoto (Ep) y Cuarzo (Qz). Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.....	63
Figura 37.	Poros y fracturas rellenas de sílice y bálsamo. Plagioclasa epidotizada. Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.....	64
Figura 38.	Biotita (Bt), apatito (Ap), circón (Zr), cuarzo (Qz) y opacos (Op). a) Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.....	65
Figura 39.	Epidotización de la plagioclasa mostrando bordes limpios. a) Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.....	66
Figura 40.	Feldespato potásico pertítico.....	66
Figura 41.	Fracturas rellenas de sílice. a) Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.....	67
Figura 42.	Fracturas rellenas de sílice y poro relleno con bálsamo. a) Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.....	68
Figura 43.	a) Pertita (Microclino-Plagioclasa). b) Cristales de cuarzo y feldespato potásico.....	68
Figura 44.	a) Cristal de oligoclasa y cristal de moscovita. b) Microclino alterado.....	69
Figura 45.	a) Feldespato pertítico. b) Cristales de epidoto, cristal de pirita y óxidos de hierro.....	70

Figura 46.	a) Biotita (Bt) , óxidos de hierro (Ox) y epidoto (Ep). b) Pertita microclínica con lámela de oligoclasa.....	71
Figura 47.	a) Microclino y cuarzo. b) Plagioclasa andesina.....	71
Figura 48.	a) Feldespato pertítico (FP), muscovita (Mv) y cuarzo. b) Óxido de hierro.....	72
Figura 49.	Roca bandeada. Bandas de biotita y cuarzo. a) Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.....	73
Figura 50.	Partículas <63 µm correspondiente al intervalo 0-1 m del perfil laterítico de Los Pijiguaos.....	75
Figura 51.	Material alterado <63 µm correspondiente al intervalo 0-1 m del perfil laterítico de Los Pijiguaos. Obsérvese el conglomerados de partículas, cristales de gibbsita hexagonal (Gh), pseudo hexagonal (Gph), y texturas de micro-oolitas (Mo) y botroidal (Btr).....	76
Figura 52.	Material alterado <63 µm correspondiente al intervalo 36-37 m del perfil laterítico de Los Pijiguaos. Obsérvese la abundancia de partículas alargadas de halloysita, así como también la presencia de masas de agregados tubulares (A) y masas de agregados de partículas terrosas (B).	77
Figura 53.	Detalle del material alterado <63 µm correspondiente al intervalo 36-37 m del perfil laterítico de Los Pijiguaos. Obsérvese claramente que la partícula alargada en el centro de la imagen supera escasamente los 2,5 µm.....	78
Figura 54.	Detalle del material alterado <63 µm correspondiente al intervalo 36-37 m del perfil laterítico de Los Pijiguaos. Halloysita (H), agregados de partículas (aH) y halloysita esférica (He).....	79
Figura 55.	Aspecto general del material alterado <63 µm obtenido de una roca con meteorización intermedia luego de la dispersión ultrasónica. Biotita (Bt), Feldespato (F).....	80
Figura 56.	Detalle del material <63 µm obtenido de una roca con meteorización intermedia. Feldespato potásico (F) y halloysita (H).....	81
Figura 57.	Detalle de cristal de feldespato alterado y crecimiento de halloysita (H) en el material de alteración de la roca con meteorización intermedia.....	82
Figura 58.	Detalle de la ruptura del cristal de feldespato (F) a lo largo de plano de clivaje (C) y crecimiento de halloysita (H). Horadación de disolución (h).....	83
Figura 59.	Aspecto general del material alterado <63 µm de la roca con meteorización avanzada, luego de la agitación ultrasónica.....	84
Figura 60.	Detalle del material alterado <63 µm de la roca con meteorización avanzada, luego de la agitación ultrasónica. Agregado de partículas (A) y halloysita tubular (H).....	85
Figura 61.	Aspecto general de los productos de alteración correspondientes al intervalo 0-25 cm del perfil de Santa Rosalía. Gibbsita pseudo hexagonal (Gph). Halloysita en placas (Hp). Partícula corroída (Pc).....	86
Figura 62.	Detalle de los productos de alteración correspondientes al intervalo 0-25 cm del perfil de Santa Rosalía. Gibbsita pseudo hexagonal (Gph), halloysita en placas (Hp). Gibbsita con superficie corroída (G).....	87

Figura 63.	Productos de alteración correspondientes al intervalo 25-50 cm del perfil de Santa Rosalía. Partículas pseudo hexagonales (ph), Partículas con bordes angulosos (ba). Halloysita en placas (Hp).....	88
Figura 64.	Detalle del material neoforado correspondiente al intervalo 50-75 cm del perfil de Santa Rosalía. Gibbsita pseudo hexagonal (Gph).....	89
Figura 65.	Aspecto escamoso de minerales neoforados correspondientes al intervalo 50-75 cm del perfil de Santa Rosalía. Partículas de aspecto terroso (pt).....	90
Figura 66.	Gran cantidad de partículas de aspecto escamoso correspondientes al intervalo 75-100 cm del perfil de Santa Rosalía.....	91
Figura 67.	Detalle del material neoforado correspondiente al intervalo 75-100 cm del perfil de Santa Rosalía. Gibbsita pseudo hexagonal (Gph), Gibbsita tabular (Gt). Halloysita esferoidal (He).....	92
Figura 68.	Morfología en escamas y/o laminar de los productos neoforados correspondientes al intervalo 100-125 cm del perfil de Santa Rosalía. Gibbsita tabular (Gt), partícula con bordes dentados (bd).....	93
Figura 69.	Morfología laminar y/o escamosa del material neoforado del intervalo 100-125 cm del perfil de Santa Rosalía. Caolinita vermiforme (Cv), partícula de aspecto escamoso (ae), partícula de aspecto tabular (at), agregados de partículas (ap).....	94
Figura 70.	Productos neoforados <63 µm correspondientes al intervalo 0-20 cm del perfil de Caicara del Orinoco. Goethita (Goe), caolinita criptocristalina (Cao).....	95
Figura 71.	Agregado de partículas de los productos neoforados correspondientes al intervalo 0-20 cm del perfil de Caicara del Orinoco. Placas de caolinita (Cao).....	96
Figura 72.	Productos de meteorización <63 µm correspondientes al intervalo 20-40 cm del perfil de Caicara del Orinoco. Caolinita (Cao).....	97
Figura 73.	Aspecto terroso de productos de meteorización <63 µm correspondientes al intervalo 40-60 cm del perfil de Caicara del Orinoco.....	98
Figura 74.	Agregado de partículas de aspecto terroso de los productos de alteración <63 µm del intervalo 60-80 cm del perfil de Caicara del Orinoco.....	98
Figura 75.	Caolinita criptocristalina contenida en el intervalo 60-80 cm del perfil de Caicara del Orinoco.....	99
Figura 76.	Espectro de DRX para el material alterado <63 µm del intervalo 0-1 m del perfil laterítico de Los Pijiguaos.....	102
Figura 77.	Espectro de DRX para el material alterado <63 µm del intervalo 1,4-1,5 m del perfil laterítico de Los Pijiguaos.....	103
Figura 78.	Espectro de DRX para el material alterado <63 µm del intervalo 1,9-2,0 m del perfil laterítico de Los Pijiguaos.....	104
Figura 79.	Espectro de DRX para el material alterado <63 µm del intervalo 36-37 m del perfil laterítico de los Pijiguaos.....	106

Figura 80.	Espectro de DRX para el material alterado <63 $\mu\text{m}$ de la roca con meteorización intermedia del perfil laterítico de Los Pijiguaos.....	107
Figura 81.	Espectro de DRX para el material alterado <63 $\mu\text{m}$ de la roca con meteorización avanzada del perfil laterítico de Los Pijiguaos.....	108
Figura 82.	Espectro de DRX para el material alterado <63 $\mu\text{m}$ del intervalo 0-25 cm del perfil de Santa Rosalía.....	110
Figura 83.	Espectro de DRX para el material alterado <63 $\mu\text{m}$ del intervalo 25-50 cm del perfil de Santa Rosalía.....	111
Figura 84.	Espectro de DRX para el material alterado <63 $\mu\text{m}$ del intervalo 50-75 cm del perfil de Santa Rosalía.....	112
Figura 85.	Espectro de DRX para el material alterado <63 $\mu\text{m}$ del intervalo 75-100 cm del perfil de Santa Rosalía.....	113
Figura 86.	Espectro de DRX para el material alterado <63 $\mu\text{m}$ del intervalo 100-125 cm del perfil de Santa Rosalía.....	114
Figura 87.	Espectro de DRX para el material alterado <63 $\mu\text{m}$ del intervalo 0-20 cm del perfil de Caicara del Orinoco.....	116
Figura 88.	Espectro de DRX para el material alterado <63 $\mu\text{m}$ del intervalo 20-40 cm del perfil de Caicara del Orinoco.....	117
Figura 89.	Espectro de DRX para el material alterado <63 $\mu\text{m}$ del intervalo 40-60 cm del perfil de Caicara del Orinoco.....	118
Figura 90.	Espectro de DRX para el material alterado <63 $\mu\text{m}$ del intervalo 60-80 cm del perfil de Caicara del Orinoco.....	119
Figura 91.	Termograma del material alterado <63 $\mu\text{m}$ correspondiente al intervalo 0-0,1 m del perfil laterítico de Los Pijiguaos.....	121
Figura 92.	Termograma del material alterado <63 $\mu\text{m}$ correspondiente al intervalo 1,9-2,0 m del perfil laterítico de Los Pijiguaos.....	122
Figura 93.	Termograma del material alterado <63 $\mu\text{m}$ correspondiente al intervalo 36-37 m del perfil laterítico de Los Pijiguaos.....	124
Figura 94.	Termograma para el material alterado <63 $\mu\text{m}$ de la roca con grado de meteorización intermedia del perfil laterítico de Los Pijiguaos.....	125
Figura 95.	Termograma para el material alterado <63 $\mu\text{m}$ de la roca con meteorización avanzada del perfil laterítico de Los Pijiguaos.....	127
Figura 96.	Termograma del material alterado <63 $\mu\text{m}$ correspondiente al intervalo 0-25 cm del perfil de Santa Rosalía.....	129
Figura 97.	Termograma del material alterado <63 $\mu\text{m}$ correspondiente al intervalo 25-50 cm del perfil de Santa Rosalía.....	130
Figura 98.	Termograma del material alterado <63 $\mu\text{m}$ correspondiente al intervalo 50-75 cm del perfil de Santa Rosalía.....	132
Figura 99.	Termograma del material alterado <63 $\mu\text{m}$ correspondiente al intervalo 75-100 cm del perfil de Santa Rosalía.....	133
Figura 100.	Termograma del material alterado <63 $\mu\text{m}$ correspondiente al intervalo 100-125 cm del perfil de Santa Rosalía.....	134

Figura 101.	Termograma del material alterado <63 $\mu\text{m}$ correspondiente al intervalo 0-20 cm del perfil de Caicara del Orinoco.....	135
Figura 102.	Termograma del material aterado <63 $\mu\text{m}$ correspondiente al intervalo 20-40 cm del perfil de Caicara del Orinoco.....	136
Figura 103.	Termograma del material alterado <63 $\mu\text{m}$ correspondiente al intervalo 40-60 cm del perfil de Caicara del Orinoco.....	137
Figura 104.	Termograma del material residual <63 $\mu\text{m}$ correspondiente al intervalo 60-80 cm del perfil de Caicara del Orinoco.....	138
Figura 105.	Espectro de IR para el material alterado <63 $\mu\text{m}$ correspondiente al intervalo 0-0,1 m del perfil laterítico de Los Pijiguaos.....	141
Figura 106.	Espectro de IR para el material alterado <63 $\mu\text{m}$ correspondiente al intervalo 1,9-2,0 m del perfil laterítico de Los Pijiguaos.....	142
Figura 107.	Espectro de IR para el material alterado <63 $\mu\text{m}$ correspondiente al intervalo de 36-37 m del perfil laterítico de Los Pijiguaos.....	144
Figura 108.	Espectro de IR para el material alterado <63 $\mu\text{m}$ de la roca con meteorización intermedia del perfil laterítico de Los Pijiguaos.....	145
Figura 109.	Espectro de IR para el material alterado <63 $\mu\text{m}$ de la roca con meteorización avanzada del perfil laterítico de Los Pijiguaos.....	147
Figura 110.	Espectro de IR para el material alterado <63 $\mu\text{m}$ correspondiente al intervalo 0-25 cm del perfil de Santa Rosalía.....	148
Figura 111.	Espectro de IR para el material alterado <63 $\mu\text{m}$ correspondiente al intervalo 25-50 cm del perfil de Santa Rosalía.....	150
Figura 112.	Espectro de IR para el material alterado <63 $\mu\text{m}$ correspondiente al intervalo 50-75 cm del perfil de Santa Rosalía.....	151
Figura 113.	Espectro de IR para el material alterado <63 $\mu\text{m}$ correspondiente al intervalo 75-100 cm del perfil de Santa Rosalía.....	152
Figura 114.	Espectro de IR para el material alterado <63 $\mu\text{m}$ correspondiente al intervalo 100-125 cm del perfil de Santa Rosalía.....	153
Figura 115.	Espectro de IR para el material alterado <63 $\mu\text{m}$ correspondiente al intervalo 0-20 cm del perfil de Caicara del Orinoco.....	155
Figura 116.	Espectro de IR para el material alterado <63 $\mu\text{m}$ correspondiente al intervalo 20-40 cm del perfil de Caicara del Orinoco.....	156
Figura 117.	Espectro de IR para el material alterado <63 $\mu\text{m}$ correspondiente al intervalo 40-60 cm del perfil de Caicara del Orinoco.....	157
Figura 118.	Espectro de IR para el material alterado <63 $\mu\text{m}$ correspondiente al intervalo 60-80 cm del perfil de Caicara del Orinoco.....	157
Figura 119.	Concentración promedio de Mo, Ga, Sn, Nb, V, Th, Cu y Zn para cada muestra estudiada en el perfil laterítico de Los Pijiguaos.....	160
Figura 120.	Concentración promedio de Y, Co, Ca, P, Mn y Zr para cada muestra estudiada en el perfil laterítico de Los Pijiguaos.....	164
Figura 121.	Concentración promedio de Mo, Ga, Sn, Nb, V, Th, Cu y Zn para cada muestra estudiada en el perfil de suelo de Santa Rosalía.....	170

Figura 122.	Concentración promedio de Y, Co, Ca, P, Mn y Zr para cada muestra estudiada en el perfil de suelo de Santa Rosalía.....	172
Figura 123.	Concentración promedio de Mo, Ga, Sn, Nb, V, Th, Cu y Zn para cada muestra estudiada en el perfil de suelo de Caicara del Orinoco.....	176
Figura 124.	Concentración promedio de Y, Co, Ca, P, Mn y Zr para cada muestra estudiada en el perfil de suelo Caicara del Orinoco.....	178
Figura 125.	Patrones de tierras raras normalizados a la roca fresca para el perfil laterítico de Los Pijiguaos.....	185
Figura 126.	Variación de las concentraciones de los elementos de las tierras en función de la profundidad para el perfil laterítico de Los Pijiguaos. ETRP=Suma de Gd~Lu, ETRL=Suma de La~Sm y ETR= Suma La~Lu.	192
Figura 127.	Patrones de elementos traza normalizados a la roca fresca para el perfil laterítico de Los Pijiguaos.....	193
Figura 128.	Patrones de tierras raras normalizados a la roca fresca para el perfil de Santa Rosalía.....	194
Figura 129.	Variación de las concentraciones de los elementos de las tierras en función de la profundidad para el perfil laterítico de Santa Rosalía. ETRP=Suma de Gd~Lu, ETRL=Suma de La~Sm y ETR= Suma La~Lu.	196
Figura 130.	Patrones de elementos traza normalizados a la roca fresca para el perfil de suelo de Santa Rosalía.....	197
Figura 131.	Patrones de tierras raras normalizados a la roca fresca para el perfil de Caicara del Orinoco.....	198
Figura 132.	Variación de las concentraciones de los elementos de las tierras en función de la profundidad para el perfil de Caicara del Orinoco. ETRP=Suma de Gd~Lu, ETRL=Suma de La~Sm y ETR= Suma La~Lu.	200
Figura 133.	Patrones de elementos traza normalizados a la roca fresca para el perfil de suelo de Caicara del Orinoco.....	201
Figura 134.	Gráficas de correlación de SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> O, SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub> vs. Elementos de las tierras raras.....	224

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Fases minerales cristalinas más comunes en bauxitas (Tomado de Krishnan, 1998).....	17
Tabla 2. Coeficientes de correlación lineal entre elementos mayoritarios y elementos traza para el material alterado correspondiente al perfil laterítico estudiado en Los Pijiguaos.....	165
Tabla 3. Coeficientes de correlación lineal entre elementos mayoritarios y elementos traza para el material alterado correspondiente al perfil de suelo estudiado en Santa Rosalía.....	174
Tabla 4. Coeficientes de correlación lineal entre elementos mayoritarios y elementos traza para el material alterado correspondiente al perfil de suelo estudiado en Caicara del Orinoco.....	179
Tabla 5. Contenidos de elementos de las tierras raras (en ppm) para las distintas muestras del perfil laterítico de Los Pijiguaos y relaciones de estos elementos.....	187
Tabla 6. Contenidos de elementos de las tierras raras (en ppm) para las distintas muestras del perfil laterítico de Santa Rosalía y relaciones de estos elementos.....	195
Tabla 7. Contenidos de elementos de las tierras raras (en ppm) para las distintas muestras del perfil de Caicara del Orinoco y relaciones de estos elementos.....	199
Tabla 8. Contenido de elementos mayoritarios y elementos trazas para cada muestra estudiada en el Granito de El Parguaza, Granito de Santa Rosalía y Formación Caicara.....	225

## INTRODUCCIÓN

El proceso de meteorización es uno de los fenómenos más ampliamente estudiados, ya que durante el mismo son sintetizados una gran variedad de minerales. Cuando una roca es expuesta a los agentes de meteorización comienza una serie de transformaciones químicas y mineralógicas como respuesta a las nuevas condiciones fisicoquímicas del ambiente superficial. Por su parte, la naturaleza y la estabilidad de los minerales que constituyen una roca, así como la composición química de estos, desempeñan un papel determinante en la formación de los nuevos minerales que serán termodinámicamente estables bajo las condiciones de meteorización.

A pesar de la importancia que reviste el proceso de meteorización, se han realizado pocos trabajos orientados al estudio de los mecanismos de transformación morfológica y la relación de estos con la composición química y mineralógica del material alterado durante el proceso, así como la relación que guardan con los principios de concentración y diferenciación de los elementos traza y elementos de las tierras raras. El estudio de estos últimos reviste un gran interés, ya que permiten registrar ciertos procesos que no pueden ser registrados por los elementos mayoritarios; tales como cambios en las condiciones ácido-base (pH), transporte de arcillas, cambios climáticos y velocidad de erosión.

Por otra parte, el avance e innovación en el desarrollo de técnicas de análisis tales como la microscopia electrónica de barrido, microscopia electrónica de transmisión, microscopia de fuerza atómica, microsondas de electrones para análisis de superficies, entre otras; ha permitido obtener mayor y mejor información sobre los mecanismos de alteración de rocas; teniendo como consecuencia directa el incremento del conocimiento sobre la formación de nuevos minerales; esto a su vez ha redundado en el desarrollo y síntesis de nuevos materiales, como por ejemplo la halloysita, la cual es sintetizada artificialmente y utilizada como tamiz molecular.

En otro orden de ideas, la mayoría de los trabajos publicados a nivel mundial sobre elementos de las tierras raras están versados sobre perfiles lateríticos generados a partir de la meteorización de rocas carbonáticas (Karst) y basálticas (Pattan y Appangoudar, 1988; Mordberg, 1993; Boulange y Colin, 1994; Mordberg, 1996; Mordberg et al., 2001; Meyer et al., 2002; Viers y Wasserburg,

2004; Muhs y Budahn, 2009; Yang, et al., 2008), siendo muy poco estudiados en los productos de alteración de rocas de composición félsica. De aquí que, los productos de alteración de rocas ígneas, tanto extrusivas como intrusivas, revisten de gran interés para la realización de investigaciones. En la región de Guayana, al sur de Venezuela, específicamente en la zona occidental del Estado Bolívar se presentan grandes afloramientos de rocas graníticas y riolíticas de edad precámbrica alteradas por los rigores de un proceso de meteorización intenso, siendo propicias para ser estudiadas.

En virtud de lo anteriormente expuesto, se propone en este trabajo de investigación estudiar los cambios mineralógicos y morfológicos de los minerales contenidos en perfiles de meteorización, así como la distribución de elementos traza, en especial las tierras raras; tanto en los productos de alteración de los granitos de El Parguaza, Santa Rosalía, además de las rocas volcánicas de la Formación Caicara.

## **OBJETIVOS**

### **GENERAL**

En función de lo anteriormente expuesto, se ha planteado como objetivo general del presente trabajo el establecer los cambios mineralógicos y morfológicos de minerales neoformados y su relación con la composición química dentro de los perfiles de meteorización desarrollados a partir de los granitos de El Parguaza y Santa Rosalía, así como en las rocas volcánicas de la Formación Caicara, en el estado Bolívar.

### **ESPECÍFICOS**

Para la consecución del objetivo general, se han planteado cuatro objetivos específicos:

- Determinar la composición mineralógica del material neoformado a diferentes profundidades dentro de los perfiles de meteorización desarrollados sobre rocas intrusivas (Granito de El Parguaza y Granito de Santa Rosalía), así como en rocas extrusivas (volcánicas de la Formación Caicara).
- Realizar un estudio morfológico del material neoformado a diferentes profundidades dentro de los perfiles de meteorización desarrollados sobre las rocas intrusivas y extrusivas anteriormente indicadas.
- Establecer posibles secuencias de evolución morfológica de minerales neoformados a lo largo de los distintos perfiles de meteorización estudiados y su relación con la composición química.
- Determinar el contenido de elementos traza (Mo, Sn, Zn, P, Co, Mn, V, Ga, Zr, Nb, Cu, Y, Ca, Th) y tierras raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tr, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu) dentro de los perfiles de meteorización.

## **REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

### **METEORIZACIÓN**

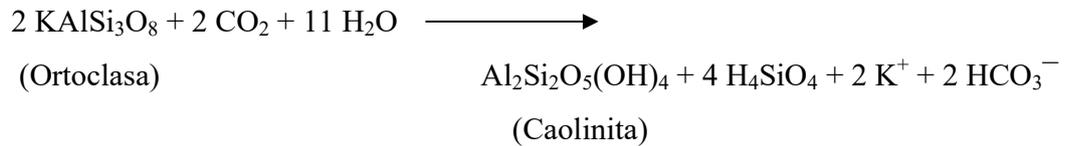
La meteorización es el proceso de alteración física, química y biológica que puede sufrir cualquier material rocoso o sedimento preexistente cuando es expuesto en o cerca de la superficie terrestre (Hamblin and Christiansen, 1995). Durante la meteorización, las rocas sufren transformaciones químicas y mineralógicas, originándose una serie de nuevos productos que son estables bajo las condiciones del ambiente superficial en el cual ocurre el proceso. Dichas condiciones están regidas a su vez por factores fisiográficos, geológicos, climatológicos, hidrológicos y biológicos.

### **TIPOS DE METEORIZACIÓN**

La meteorización física, es la alteración que sufren las rocas debido a efectos de tipo mecánico, lo cual conduce a la disminución del tamaño de las rocas en fragmentos más pequeños. Es importante señalar que este tipo de meteorización presenta poco o ningún cambio en la composición química y mineralógica de la roca (Hamblin and Christiansen, 1995). Dentro de los factores que conducen la meteorización física tenemos la temperatura; la cual actúa particularmente en zonas que están sometidas a cambios drásticos de la misma; cuando las temperaturas son altas las rocas tienden a dilatarse, al haber disminuciones violentas de temperatura las rocas tienden a contraerse, este proceso continuo de dilatación-contracción causa el colapso de la roca, ocasionando su ruptura. La presión también conduce a un proceso de meteorización física, debido al efecto de la carga litostática. Cuando las rocas formadas a grandes profundidades son expuestas a condiciones superficiales; por efecto de la erosión de las rocas suprayacentes; es liberada la presión de confinamiento, lo que ocasiona un colapso de estructura y posterior disgregación. El agua contenida en los poros de las rocas puede actuar como un efecto de presión al congelarse, ya que su expansión ocasiona la disgregación de las rocas (Hamblin and Christiansen, 1995). Por otra parte, la acción mecánica del agua y el viento; las plantas y animales, también pueden ejercer una acción mecánica sobre las rocas, ocasionando su disgregación.



- Hidrólisis: Esta reacción implica la incorporación química de agua en los productos de meteorización resultantes. Por ejemplo, cuando el feldespato potásico es meteorizado es producido sílice en solución, que al no ser estable se reorganiza originando minerales cristalinos como la halloysita y en otros casos productos amorfos. En este proceso de hidrólisis del feldespato potásico los oxígenos son transformados a grupos OH<sup>-</sup> y la liberación del K<sup>+</sup> permite al Al<sup>3+</sup>, originalmente en coordinación tetraédrica con el oxígeno, adoptar una coordinación octaédrica con los OH<sup>-</sup>, en consecuencia las capas de la superficie del silicato son inestables, liberándose poliedros que pasan a la fase líquida que los rodea. Al inicio estos poliedros forman coloides amorfos, pero por envejecimiento tienden a orientarse en una estructura de neoformación y los productos obtenidos pueden ser óxidos (Carroll, 1970):



- Disolución: Este tipo de reacciones implica el paso de los componentes solubles de la roca a soluciones (Lixiviación); pudiendo estas especies solubles movilizarse y redistribuirse. Existe una gran cantidad de minerales los cuales pueden ser disueltos, pero por razones de interés consideraremos la reacción de disolución del cuarzo, que es importante en estados avanzados de meteorización (Carroll, 1970):



- Hidratación: Esta reacción consiste en la adición de moléculas de agua a compuestos, es decir, la adsorción de H<sup>+</sup> y grupos OH<sup>-</sup>; este proceso ocurre en los bordes de las partículas minerales. La presencia de protones provoca cambios en la neutralidad del mineral, ocasionando la expansión en la estructura, seguida por un colapso de la

misma, generándose luego productos tales como geles y óxidos amorfos (Bornemisza, 1982):



La meteorización física, química y biológica no son procesos que ocurren por separado, por el contrario, son observados simultáneamente y el hecho que prevalezca un tipo de meteorización sobre otro en mayor o menor grado dependerá de las condiciones del ambiente.

### **AGENTES DE METEORIZACIÓN**

Los agentes de meteorización son todas aquellas especies químicas tales como O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, la materia orgánica, fenómenos de origen natural tales como la gravedad y los organismos vivos junto con sus productos de degradación, los cuales actuando de forma espontánea en las distintas geósferas son responsables de conducir el proceso de meteorización. Estos agentes de meteorización dependen de distintos factores que condicionarán el tipo de meteorización que se desarrollará, es decir, si la meteorización será física, química o biológica.

### **FACTORES QUE CONTROLAN EL PROCESO DE METEORIZACIÓN**

Los procesos de meteorización son controlados por una serie de factores, entre los cuales se encuentran el clima (temperatura, viento y pluviosidad), litología (material parental), relieve (topografía), permeabilidad, vegetación, actividad biológica (materia orgánica) y tiempo.

En aquellas regiones de clima templado donde el régimen pluviométrico no es tan abundante, el proceso de meteorización es predominantemente físico, mientras que en las regiones de clima tropical húmedo las temperaturas son altas y las precipitaciones son abundantes, predominando la meteorización química y biológica (Lo Mónaco, 1984). El régimen pluviométrico controla la

cantidad de agua presente en el medio; la permeabilidad del terreno es la que facilita que las soluciones reactivas puedan llegar a distintos lugares dentro del cuerpo rocoso.

Por otra parte, la actividad biológica es la fuente de materia orgánica en los suelos, sus productos de degradación (ácidos orgánicos) son los responsables de la formación de complejos organometálicos los cuales remueven y/o fijan los metales dentro del perfil de meteorización. La materia orgánica ejerce cierta influencia sobre el pH y Eh, que son los responsables de la distribución de los elementos tanto en la fase líquida como sólida.

Es importante señalar que el material parental de la zona donde actúa el proceso de meteorización, tiene una composición mineralógica y química que determinará la concentración de los diferentes tipos de minerales secundarios que se puedan formar (Carroll, 1970).

El papel de la topografía es un factor que está relacionado con la geomorfología, clima, tiempo y humedad. La topografía involucra dos efectos, el primero es un efecto directo en las zonas montañosas donde los agentes erosivos actúan con mayor velocidad que el proceso pedogenético, obteniéndose así suelos poco profundos; en contraposición, si la zona es plana o de pendiente poco pronunciada la pedogénesis dominará sobre los agentes erosivos, generándose suelos profundos. El segundo efecto es indirecto, donde la topografía ejerce un control sobre el clima y éste a su vez controla la hidrología. Este efecto se refleja en el nivel freático. Las zonas con topografías elevadas se caracterizan por poseer un buen drenaje con libre percolación de aguas meteóricas por encima del nivel freático, obteniéndose un ambiente oxidante con bajo contenido de materia orgánica (suelos amorfos de coloración rojiza). En zonas de topografía baja el drenaje es deficiente con un alto contenido de materia orgánica, predominando un ambiente esencialmente reductor y formándose suelos hidromórficos de coloración gris azulada o amarillos (Lo Mónaco, 1984).

Por otro lado, la velocidad con que actúa el proceso de meteorización sobre una roca depende en gran medida de la estabilidad de los minerales que la constituyen; la alteración de los minerales se inicia cuando el enlace más débil de la estructura cristalina colapsa. Según Goldich (1938), los minerales difieren gradualmente en su estabilidad frente a los procesos de meteorización,

pudiéndose ordenar los minerales formadores de rocas más comunes de acuerdo a su mayor o menor susceptibilidad a dicho proceso.

La inestabilidad de los minerales coincide con el orden establecido por Bowen para la formación de minerales durante la cristalización de un magma (Figura 1).



<b>Olivino</b>	<b>Plagioclasa Cálcida</b>
<b>Augita</b>	<b>Plagioclasa calco-alkalina</b>
<b>Hornblenda</b>	<b>Plagioclasa alcalino-cálcica</b>
<b>Biotita</b>	<b>Plagioclasa Alcalina</b>
<b>Feldespatos Potásicos</b>	
<b>Moscovita</b>	
<b>Cuarzo</b>	

**Figura 1.** Estabilidad relativa de los minerales formadores de roca frente a la meteorización química (Goldich, 1938).

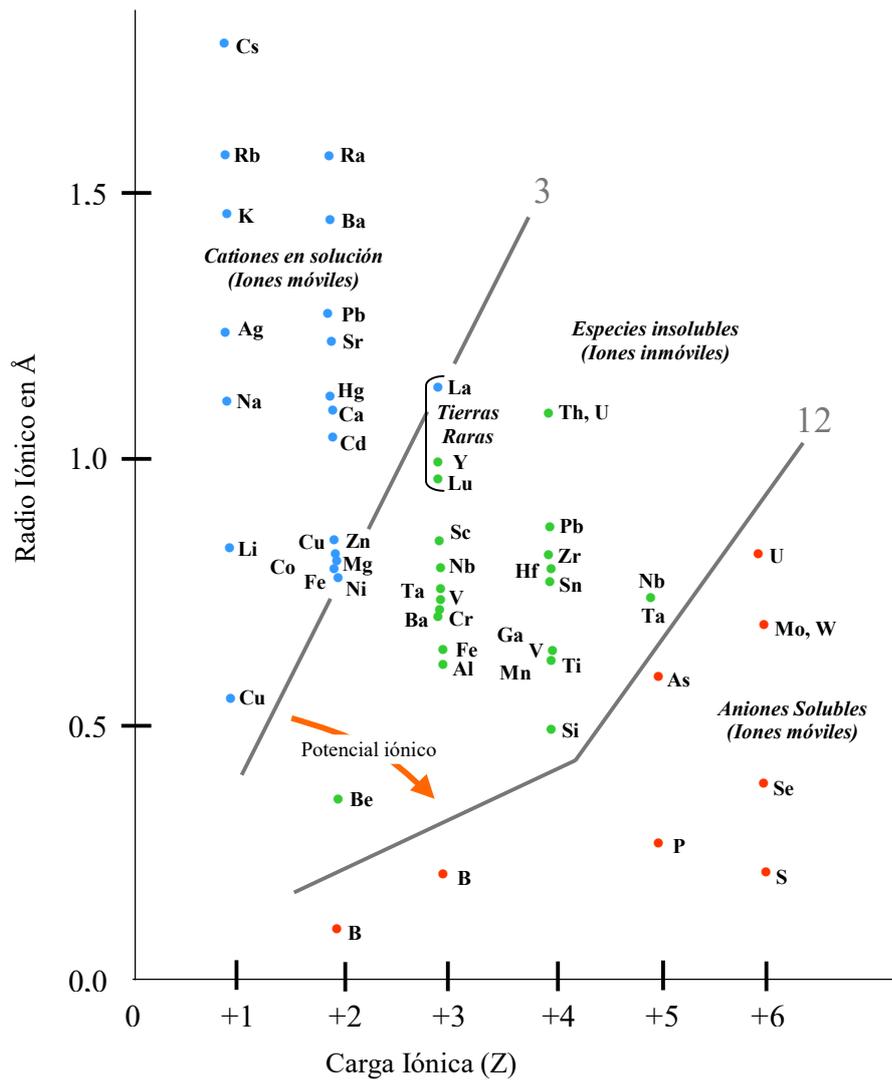
El olivino y la plagioclasa cálcica se encuentran entre los minerales más inestables en el ambiente superficial, mientras que el cuarzo resulta más resistente a la alteración. Esto se fundamenta en el hecho de que los minerales formados en la primera etapa de la cristalización magmática (alta temperatura y alta presión) se encuentran en condiciones de desequilibrio cuando son expuestos a la presión y temperatura del ambiente de meteorización (Goldich, 1938).

La fijación se refiere a la acumulación de ciertos iones o moléculas, debido a la sorción y al intercambio iónico, por parte de los minerales del suelo (arcillas, oxihidróxidos). La sorción ocurre preferentemente en medio acuoso, aunque puede ocurrir eventualmente en medios anhidros; siendo los factores más importantes en el intercambio catiónico el tamaño de la partícula, la carga, el pH del medio y las sustituciones Al/Si en la red cristalina (Grim, 1968).

Por otra parte, el primer paso en los procesos de hidrólisis es la adsorción de moléculas de agua en los enlaces Si-O. Esto conduce a la ruptura de los enlaces Si-O y la formación de nuevos enlaces en los cuales están involucradas las moléculas de agua.

El potencial de lixiviación es de suma importancia y está relacionado con la cantidad de agua en el sistema en estudio. La alta polaridad de la molécula de agua, la convierte en un medio efectivo para la disolución de los minerales en la roca. Un aumento en las precipitaciones aumenta el potencial de lixiviación, la cual induce la generación de condiciones de meteorización extrema, por pérdida de elementos solubles originándose de esta manera suelos enriquecidos en óxidos de hierro y aluminio.

Las especies químicas pueden ser divididas en tres (3) grupos, de acuerdo a su mayor o menor potencial iónico: Cationes en solución, Especies insolubles y Aniones solubles (Figura 2).



**Figura 2.** Movilidad de los elementos químicos durante la meteorización en función de la relación carga del ión/radio iónico. Tomado de Rose et al. 1979.

## PRODUCTOS DE LA METEORIZACIÓN

Una vez comenzado el proceso de meteorización sobre las rocas, comienzan a aparecer una serie de productos, algunos de los cuales permanecen “in situ” otros son lixiviados debido a su solubilidad. Los productos de meteorización pueden clasificarse en cuatro grupos:

*Especies solubles:* Son aquellos cationes y aniones que son liberados por la descomposición (meteorización química) de las especies minerales menos estables y transportadas en solución desde las etapas tempranas de meteorización. Estos son:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{=}$ ,  $\text{Cl}^-$ .

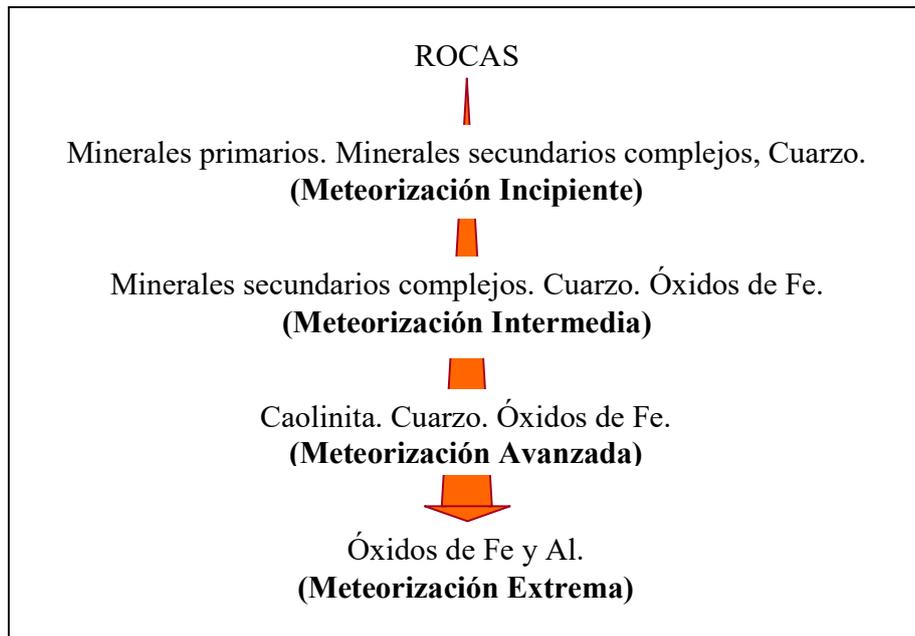
*Minerales Primarios:* Son los minerales relativamente más resistentes al proceso de meteorización y permanecen prácticamente inalterados en las primeras etapas del proceso de meteorización, de aquí que suele llamárseles con el nombre de resistatos. Entre estos están: cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), circón ( $\text{ZrSiO}_4$ ), Rutilo ( $\text{TiO}_2$ ).

*Minerales Secundarios (Neoformados):* Son minerales nuevos producto de las diferentes reacciones de los agentes de meteorización química sobre los minerales originales de la roca sometida a meteorización. Entre los minerales secundarios están las arcillas: Caolinita [ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ], Illita [ $\text{KAl}_5\text{Si}_7\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ ] y las arcillas del grupo de las Smectitas, además de óxidos e hidróxidos: Gibbsita [ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ], Goethita [ $\text{FeOOH}$ ] y Hematita [ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ].

*Compuestos no cristalinos de Al, Fe, Si y Ti:* Dentro de este grupo de minerales podemos mencionar los geles puros ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) y los geles mixtos ( $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), óxidos, silicatos y fosfatos amorfos. Este tipo de compuestos no cristalinos pueden ser o no transportados en soluciones, su movilidad estará restringida siempre y cuando se encuentran fijados a una red cristalina (Carroll, 1970).

## **GRADO DE METEORIZACIÓN/GRADO DE HIDRÓLISIS**

Kronberg y Nesbitt (1981) señalan que a escala global al comparar la mineralogía y composición de los suelos de diversas regiones, es observado el decrecimiento en ciertas especies tales como:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y sílice durante la meteorización, lo que puede explicarse como una meteorización química de los suelos cada vez menos compleja, con predominio de los óxidos de Fe y Al; introduciendo el término grado de meteorización (dependiendo de los minerales allí presentes). El grado de meteorización puede ser denominado como incipiente, intermedio, avanzado y extremo (Figura 3).



**Figura 3.** Grado de meteorización asociado a la presencia de minerales.

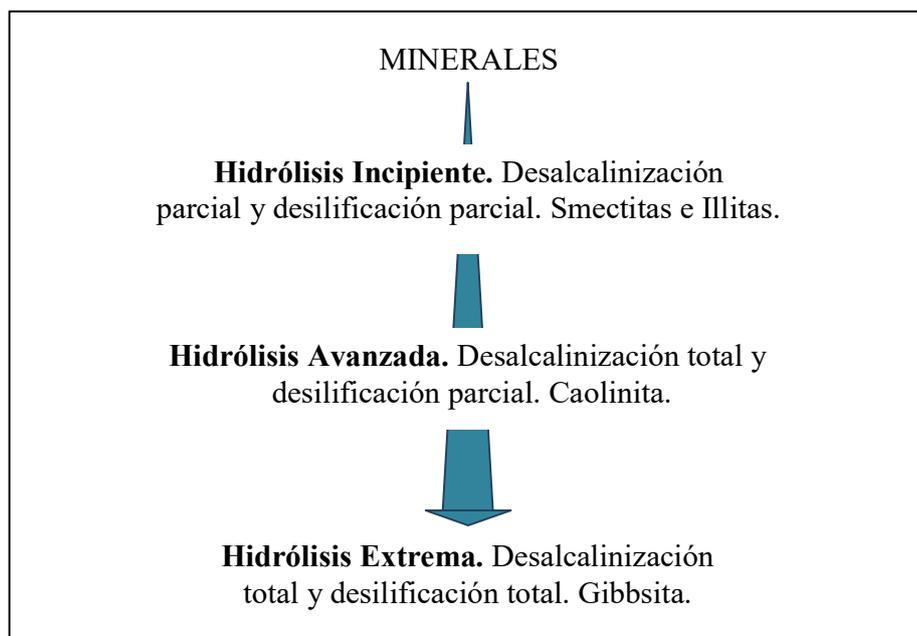
En la meteorización incipiente son observados minerales primarios, minerales secundarios complejos y cuarzo; en la meteorización intermedia están presentes minerales secundarios complejos junto con cuarzo y óxidos de Fe. En la meteorización avanzada está presente la caolinita, el cuarzo y óxidos de Fe. Por último en la meteorización extrema están presentes óxidos de Fe y Al.

Esta secuencia es sumamente útil ya que permite conocer cuál es el estado de alteración que tiene un suelo o sedimento, sin embargo no indica como los minerales secundarios están relacionados con los minerales primarios de los cuales provienen. Por otra parte, la movilidad de los cationes depende en gran parte del potencial de lixiviación, el cual a su vez es una función de la cantidad de agua presente en el medio y de las condiciones locales del drenaje. A medida que aumenta la pluviosidad aumenta el potencial de lixiviación, lo cual puede traer como consecuencia la meteorización extrema, lo que origina suelos enriquecidos en óxidos de Fe y Al con baja proporción de SiO<sub>2</sub>; estos suelos son llamados lateritas (Loughman, 1962).

Otros autores prefieren utilizar la meteorización química, en particular el potencial de hidrólisis, para definir el mayor o menor grado la alteración de una roca o sedimento, dado que durante la hidrólisis se produce desalcalinización y desilificación de los minerales primarios, generándose nuevos minerales secundarios indicadores de alteración.

Durante la hidrólisis incipiente la pérdida de metales alcalinos por solubilización (desalcalinización) es parcial, de forma similar, la pérdida de silicio (desilificación) por formación de ácido ortosilícico es parcial. Dado que elementos como el potasio y el aluminio pueden ser solubilizados parcialmente, estos pueden recombinarse junto a la sílice para formar illita o smectita [ $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$  ó  $(Si_{3,7}Al_{0,3})O_{10}Al_2(OH)_2Ca_{0,15}$ ]. Para que ocurran estas pérdidas parciales la relación agua/roca debe ser muy baja (Figura 4).

En la hidrólisis avanzada la relación agua/roca es alta, lo que ocasiona que la desalcalinización sea total y la desilificación sea parcial. Aquí el aluminio liberado se recombina con la sílice para formar caolinita [ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ]. Por otro lado, en la hidrólisis extrema la desalcalinización y la desilificación son totales, ocasionando que todo el aluminio se concentre en la gibbsita [ $Al(OH)_3$ ]. Para la hidrólisis extrema la relación agua/roca debe ser muy alta (Figura 4).



**Figura 4.** Grado de hidrólisis asociado a la presencia de minerales.

## LATERITA

El término laterita comenzó a ser utilizado en la literatura científica hace más de dos siglos, desde que Francis Buchanan-Hamilton introdujo el término en 1807. Desde esta fecha se han realizado muchos trabajos e interpretaciones con relación a la formación de las lateritas y el proceso de lateritización que afecta a las rocas en las condiciones superficiales asociadas al clima tropical húmedo.

Lateritas y bauxitas han sido estudiadas desde distintas aristas, las cuales difieren según el interés particular que pueda tener cada profesional del área de ciencias de la tierra. A finales del siglo 20 se exponía a la laterita como el producto de la manifestación geológica de un proceso extremo de meteorización química del sustrato rocoso. De aquí que Carroll en 1970 define la laterita como el producto residual de la meteorización en un clima tropical húmedo, siendo de color rojizo, rica en óxidos secundarios de hierro y/o aluminio, pobre en humus, bases y silicatos primarios, y puede contener cantidades significativas de cuarzo y caolinita. La laterita puede estar endurecida o sujeta a endurecimiento por exposición alternada a períodos de sequía y humedad.

Lo Mónaco (2007) plantea existen dos tendencias en el uso del concepto de laterita: en la primera de ellas los investigadores emplean el término para referirse a los productos de meteorización ricos en Al y Fe, los cuales forman costras duras o sujetas a endurecimiento, formados en condiciones de ambiente tropical húmedo. Por otro lado, la segunda tendencia propone que el término laterita debe extenderse o ampliarse para introducir todos aquellos productos de meteorización que exhiban características químicas y mineralógicas propias o particulares, generadas durante su formación en el ambiente tropical húmedo. Aquí se incluyen los suelos ferralíticos rojos y amarillos, suelos ferruginosos y saprolitos caoliníticos.

Schellmann (1981, 1983) define a la laterita como un producto de meteorización intensa de rocas, formadas por goethita, hematita, hidróxidos de aluminio (como gibbsita, boehmita o diáspora), caolinita y cuarzo, con una relación  $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$  menor que la roca parental caolinitizada. En 2002, Bourman y Ollier, hacen críticas fuertes a la definición de Shellmann, al sostener que dicha definición se fundamenta en el contenido de Si, Fe y Al del material meteorizado respecto

al material parental, particularmente al material subyacente, del cual se presume que ha sido derivado el material meteorizado. Esto significa que en ningún momento se hace referencia al transporte lateral y a la posibilidad de lateritas retrabajadas. Bourman y Ollier, afirman que la definición de Schellmann no presta atención a las características morfológicas de las lateritas, las cuales pueden sugerir su origen.

En función de lo anteriormente expuesto, se puede afirmar que el término laterita seguirá utilizándose según las necesidades del investigador, siempre y cuando no exista una definición que satisfaga todas y cada una de las visiones o planteamientos señalados.

## **BAUXITA**

El término bauxita es una definición netamente operacional y el mismo es utilizado para diferenciar una laterita con alto contenido aluminico, lo que la hace susceptible a la explotación industrial. La bauxita está compuesta por hidróxidos de aluminio amorfos o cristalinos (principalmente gibbsita y boehmita), con algunas impurezas de sílice libre, hidróxido de hierro y arcillas (caolinita).

En la actualidad es aceptado que la bauxita es un miembro de la familia de rocas residuales de lateritas (Bardossy and Aleva, 1990). No existe ninguna diferencia genética entre bauxita y laterita. El término bauxita se usa solamente en caso de rocas que cumplen un rol económico para la producción de aluminio y donde los principales componentes son gibbsita, caolinita, hematita, cuarzo y goethita (Schellman, 1977).

En 1998 Krishnan describe a la bauxita como un sustrato multifase de minerales, compuesta generalmente de 5 a 12 minerales en fases cristalinas (Tabla 1) que están presentes en una concentración que excede el límite de detección de la técnica difracción de rayos X.

<b>Mineral</b>	<b>Fórmula</b>
Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Boehmita	$\text{AlOOH}$
Nordstrandita	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Diásporo	$\alpha\text{AlO}(\text{OH})$
Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Goethita	$\text{FeOOH}$
Ilmenita	$\text{FeTiO}_3$
Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
Cuarzo	$\text{SiO}_2$
Caolinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Anatasa	$\text{TiO}_2$
Rutilo	$\text{TiO}_2$
Calcita	$\text{CaCO}_3$
Crandolita	$\text{CaAl}_2(\text{PO})_4(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Dolomita	$\text{CaMgCO}_3$

**Tabla 1.** Fases minerales cristalinas más comunes en bauxitas (Tomado de Krishnan, 1998).

Aparte del requerimiento de una roca rica en aluminio, la formación de un depósito óptimo de bauxita necesita un clima caluroso, una precipitación elevada, un relieve topográfico moderado y una alta estabilidad tectónica.

La formación de bauxita comienza con la remoción de los constituyentes menos estables, quedando luego de este proceso óxidos de Fe y Al, que en una etapa avanzada del proceso de meteorización pueden llegar a formar productos tales como: gibbsita, boehmita y hematita. El proceso de formación de bauxita se puede resumir en dos etapas:

La roca madre es meteorizada y pierde sus constituyentes menos estables o muy móviles como los álcalis.

Ocurre un proceso de lateritización, donde se el silicio se empobrece hacia el tope del perfil, mientras que el aluminio y el hierro se enriquecen en la parte superior del mismo, gracias a la lixiviación de la sílice durante el proceso de meteorización “in situ”.

Independientemente del sustrato o roca madre, los yacimientos de bauxita se presentan en dos formas:

*Tipo Talud:* Los cuales son yacimientos de roca de poca importancia y debido a su morfología pueden estar cubiertos de sedimentos jóvenes. Cuando la pendiente del talud no es muy pronunciada se favorece la infiltración de agua y el movimiento lateral debajo de la superficie, resultando una buena distribución y transporte de aquellos elementos menos resistentes a la meteorización (Valenton, 1972).

*Tipo Plataforma o Meseta:* estos yacimientos varían ampliamente de tamaño e importancia económica, están controlados por el nivel freático, la pluviosidad y el drenaje. El desarrollo de horizontes ricos en  $Al_2O_3$  depende de las fluctuaciones del nivel freático, en los altos topográficos el nivel freático no llega y por lo tanto es favorecida la lixiviación del material, originándose los mejores horizontes bauxíticos (Valenton, 1972).

## **ELEMENTOS DEL GRUPO DE LAS TIERRAS RARAS**

A pesar de la importancia que reviste el proceso de meteorización, se han realizado pocos trabajos orientados al estudio de los mecanismos de transformación morfológica y la relación de estos con la composición química y mineralógica del material alterado durante el proceso, así como la relación que guardan con los principios de concentración y diferenciación de los elementos traza y elementos de las tierras raras. El estudio de estos últimos reviste un gran interés, ya que permiten registrar ciertos procesos que no pueden ser registrados por los

elementos mayoritarios; tales como cambios en las condiciones ácido-base (pH), condiciones oxidantes, transporte de arcillas, cambios climáticos y velocidad de erosión.

Es importante recordar que los elementos del grupo de las tierras raras son considerados elementos incompatibles ya que poseen un alto potencial iónico (carga/radio) lo cual los hace insolubles en fluidos acuosos, es decir, deberían ser inmóviles en el ambiente de meteorización. Un hecho resaltante en los elementos de las tierras raras radica en la posibilidad que tienen de ser movilizados, gracias a la formación de especies complejas durante el proceso de meteorización, lo cual ocasiona un fraccionamiento de los mismos y además muestran concentraciones tan bajas (ppm) que no afectan el desarrollo de las reacciones químicas que ocurren en las fases principales del sistema.

Los elementos del grupo de las tierras raras comprenden las dos filas de elementos mostrados en la parte inferior de la tabla periódica, la primera fila corresponde a las tierras raras lantánidas o elementos lantánidos (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) y la segunda a las tierras raras actínidas o elementos actínidos (Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr). Sin embargo, el término “tierras raras” es usado frecuentemente en geoquímica para referirse únicamente a las tierras raras lantánidas, dado que todos los isótopos de los elementos actínidos son inestables, siendo únicamente el torio (Th) y el uranio (U) los que poseen isótopos lo suficientemente estables para sobrevivir a la historia de la tierra (White, 2013). De aquí en adelante se usará el término tierras raras para referirse a la serie elementos lantánidos.

Las tierras raras poseen números atómicos que van desde 57 para el La, hasta 71 para el Lu; estos elementos se caracterizan por ser fuertemente electropositivos y por tener estados de oxidación 3+, a excepción del Ce (3+ y 4+) y el Eu (3+ y 2+) que poseen estados de oxidación divalentes. Dentro de estos, destaca el promecio (Pm), el cual es otro elemento que tampoco es considerado en estudios geoquímicos, ya que no se conocen isótopos estables en la naturaleza para este elemento. A fin de sistematizar el estudio de las tierras raras se puede hacer una subdivisión de las mismas, para ello se suelen usar los términos “tierras raras ligeras” para referirse a: La, Ce, Pr, Nd, Sm; las “tierras raras medianas” corresponden a: Sm, Eu, Gd, Tb; Dy y el término “tierras raras pasadas” corresponden a: Gd, Tb; Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu (Wilson, 1989).

Al profundizar el estudio de las tierras raras y con la finalidad de comparar la abundancia de estas en distintas rocas desde el punto de vista gráfico, es necesario eliminar el efecto Oddo-Harkins, el cual es referido a la mayor abundancia de elementos con números de protones par sobre los elementos con números de protones impar (Wilson, 1989). La eliminación del efecto Oddo-Harkins se logra normalizando los valores respecto a un estándar. Una primera forma de normalización consiste en dividir las concentraciones individuales de las tierras raras contenidas en las muestras sometidas a estudio entre la concentración de los mismos elementos obtenida para los condritos, la segunda forma consiste en dividir entre el contenido de tierras raras encontrado en la roca fresca o roca parental. El uso de una normalización u otra dependerá de lo que desee evaluar el investigador. Una vez normalizados los valores de tierras raras, se procede a graficar en un diagrama de Masuda-Coryell, para evaluar el comportamiento.

Los elementos del grupo de las tierras raras tienden a concentrarse en ciertos minerales formadores de rocas. Por ejemplo, minerales como feldespatos, biotita y apatito tienden a concentrar a las tierras raras ligeras, mientras que en minerales como: piroxeno, anfíboles y granate se concentran las tierras raras pesadas.

Por otra parte, existe un conjunto de parámetros que permiten evaluar el comportamiento de los elementos del grupo de las tierras raras, dentro de estos parámetros tenemos:  $\Sigma_{ETR}$  (Sumatoria total de la concentración de todos los elementos del grupo de las tierras raras en ppm), las relaciones  $La_N/Sm_N$ ,  $Gd_N/Yb_N$  y  $La_N/Yb_N$  (donde N indica que se encuentran normalizadas, bien sea respecto a su contenido en la roca fresca o respecto a la composición condritica) y las anomalías de cerio y europio expresadas a través de las relaciones  $Ce/Ce^*$  y  $Eu/Eu^*$ .

## ZONA DE ESTUDIO

Desde el punto de vista regional, la zona de estudio se encuentra ubicada al noroccidente del estado Bolívar, correspondiente al distrito Cedeño. Específicamente, la primera de las áreas a estudiar está asociada al Granito de El Parguaza, el cual aflora al suroeste del río Suapure y tiene una extensión total de 30.000 km<sup>2</sup>. Específicamente, se trabajó en el yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos, en donde se observan grandes espesores de alteración para el Granito de El Parguaza (Figura 5).

La segunda área de estudio, es correspondiente al Granito de Santa Rosalía, el cual muestra afloramientos en los alrededores del poblado de Santa Rosalía, al este del río Cuchivero, de donde toma su nombre y aflora extensamente en los valles de los ríos Cuchivero y Guaniamo. Particularmente se trabajó con un perfil de meteorización en la cima del Cerro Soroima (Figura 5).

La tercera y última área correspondiente a este estudio, está asociada a las rocas volcánicas de la Formación Caicara; las cuales corresponden a extrusiones ácidas, constituidas por riolitas y riolitas porfídicas. Estas rocas extrusivas afloran en un área de 2000 km<sup>2</sup> en la región de Caicara del Orinoco. El cerro Pan de Azúcar situado a 5 km al sur de Caicara del Orinoco fue el área seleccionada para recolectar las muestras correspondientes (Figura 5).

A continuación se describen algunos aspectos resaltantes sobre las características de cada una de las distintas áreas de estudio, las cuales incluyen: ubicación, descripción, climatología, vegetación, hidrología, así como la geología local y regional.

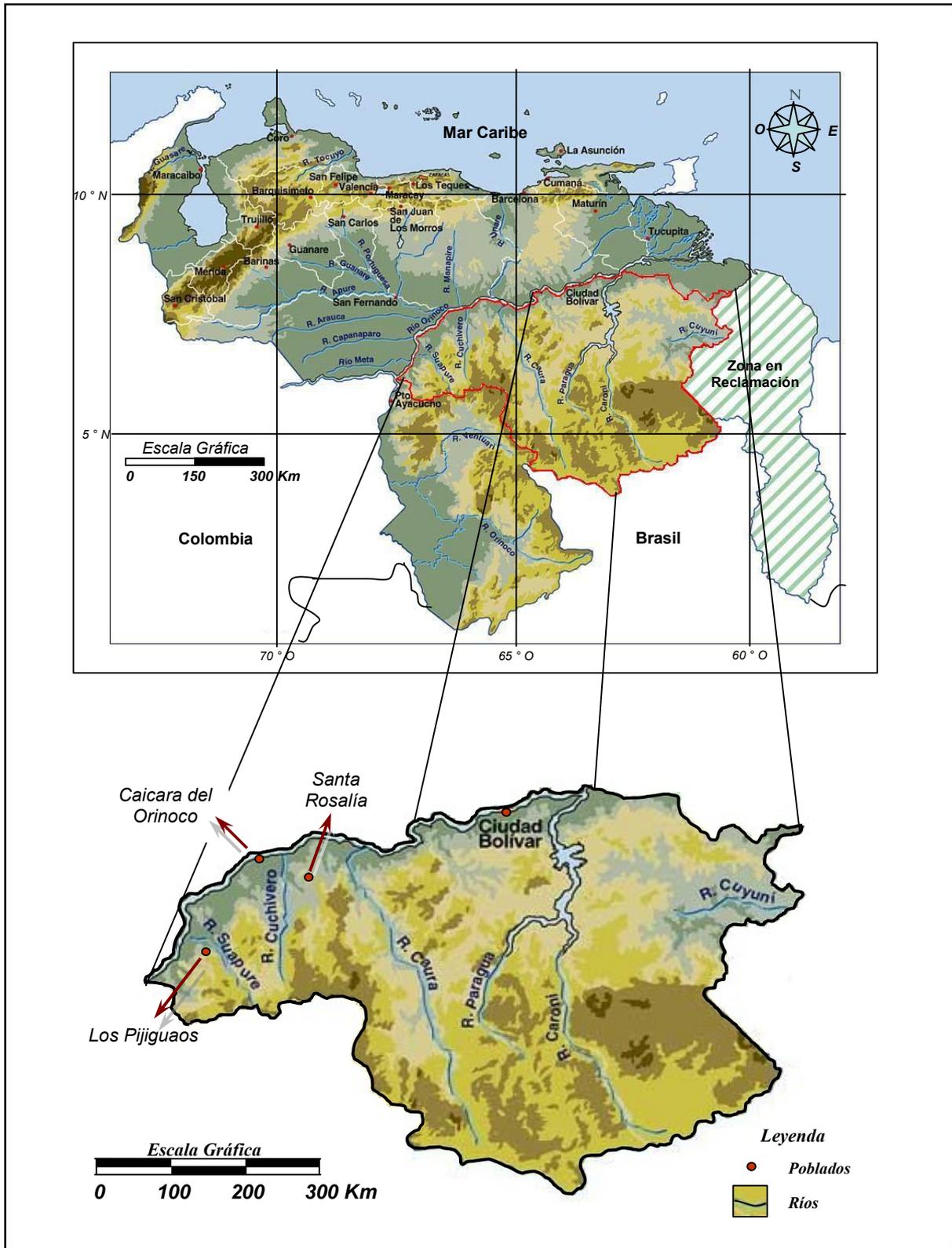


Figura 5. Mapa de ubicación de las zonas de estudio

## **GRANITO DE EL PARGUAZA**

### **Ubicación**

A pesar de la vasta extensión del Granito de El Parguaza, este estudio se enfocará en el yacimiento de bauxita de los Pijiguaos. Dicho yacimiento, conocido también como Cerro Páez, se encuentra localizado en la región occidental del estado Bolívar, específicamente al norte de la serranía que le da su nombre, en el distrito Cedeño, aproximadamente a 40 km de la desembocadura del río Suapure. Geográficamente el yacimiento se encuentra entre los meridianos 66°46'30" y 66°46'55" de longitud oeste y los paralelos 6°26'30" y 6°32'30" de latitud norte (González de Juana et al., 1980) (Figura 5).

### **Descripción y origen del yacimiento**

El yacimiento de Los Pijiguaos posee una superficie aproximada de 16 km<sup>2</sup>. Es un yacimiento de tipo plataforma. El espesor rico en bauxita, que puede ser explotado con rentabilidad, corresponde a los primeros 8 m del perfil laterítico (Figura 6). Este perfil puede alcanzar espesores de aproximadamente 50 m.

Este yacimiento se originó por la meteorización sub-aérea del granito de El Parguaza de edad Precámbrica, específicamente,  $1545 \pm 20$  millones de años, determinada por el método U/Pb. Este granito el cual presenta una textura rapakivi y que aflora al suroeste del río Suapure; tiene una extensión total de 30.000 km<sup>2</sup>. Desde el punto de vista textural y mineralógico, el Granito de El Parguaza es una roca de grano grueso, inequigranular, masiva, constituida por cuarzo (20 %), microclino (40 %), oligoclasa (25 %), biotita (7 %), hornblenda (8 %) y cantidades menores de clinopiroxeno, fluorita, apatito y opacos (González de Juana et al., 1980).

Las reservas de bauxita se estiman en  $176,9 \times 10^6$  toneladas métricas, con un tenor promedio de 49,5 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 9,3 % de SiO<sub>2</sub> total (7,6 % de cuarzo), 12,6 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 1,2 % de TiO<sub>2</sub> (Menéndez y Sarmentero, 1984).

Por otra parte, el yacimiento de Los Pijiguaos presenta una secuencia de meteorización que consiste de una zona bauxítica con acumulación de gibbsita, cuarzo, hematita y goethita; por debajo de esta zona se encuentra un saprolito de grano fino, el cual está constituido por un material arcilloso rico en cuarzo, con algo de circón y anatasa. Por debajo del saprolito se encuentra el protosaprolito, el cual consta de un grano grueso con características similares al granito, con pseudomorfos de minerales primarios, poco alterados, que suprayacen sobre el granito fresco. (Figura 6).

A lo largo del perfil se pueden conseguir restos del granito fresco con bordes redondeados envueltos en un material bauxítico o en el saprolito de grano fino (Lo Mónaco y Yáñez, 1990).

### **Geomorfología**

La Serranía de Los Pijiguaos presenta una elevación variable entre los 620 y 690 m.s.n.m. formando parte del escudo Precámbrico y representa una planicie fuertemente disectada (tipo meseta) que corresponde a una antigua superficie de erosión (terciario inferior) (Menéndez y Sarmentero, 1984).

La superficie de Los Pijiguaos se correlaciona con la altiplanicie de Nuria, y en general presenta suaves ondulaciones, donde los topes planos poseen pendientes entre 0° y 5°, limitadas a su alrededor por zonas con mayor pendiente; éstas a su vez están cortadas por escarpes, al pie de los cuales se encuentran quebradas que drenan la serranía. En los escarpes generalmente se encuentra expuesta la roca granítica fresca, la cual constituye la roca madre del yacimiento (Menéndez y Sarmentero, 1984).

Zonas	(Espesor)	Capa (Espesor)	Profundidad (m)	Perfil	Descripción	
Zona de acumulación	Suelo (0-0,3 m)	Aluvial	0		Suelo con guijarros de laterita	
	Laterita (2-12 m)	Laterita Bauxítica Mena principal de espesor promedio 7,6 m	1		Costra dura rica en alúmina y baja en cuarzo y sílice reactivo	
			2			
			3			
			4			Capa dura (0-0,5 m)
			5			
			6			Capa rica en material arcilloso (0-0,8 m)
Zona de lavado	Saprolito	Capa moteada	8		Material arcilloso rico en cuarzo (Tigrito)	
			9			
			10			
			11			
	Roca Saprolítica	Protosaprolito	12		Granito meteorizado rico en cuarzo y caolinita	
			13			
			14			Granito meteorizado y fracturado
Zona de roca	Roca fresca	Roca Madre	15		Granito fresco	
			16			
			17			
			18			
			19			
			20			

Figura 6. Modelo del perfil laterítico del yacimiento de Los Pijiguaos. (Tomado de C.V.G. Bauxilum, 2000)

## **Climatología y Temperatura**

En la zona prevalecen dos estaciones bien definidas, una estación lluviosa y otra seca; la estación lluviosa comienza en el mes de abril y culmina hasta finales de noviembre, mientras que el período de sequía se inicia en diciembre y se extiende hasta finales de marzo. Esto es característico de un clima tropical húmedo. La precipitación media anual oscila entre 1000 mm a 1800 mm. La temperatura promedio oscila entre 38 °C y 18 °C, siendo durante el día la máxima de 36 °C y la mínima de 25 °C; mientras que durante la noche oscila entre 16 °C y 18°C (Mariño y Nandi, 1995).

## **Vegetación**

Existe una variación en la vegetación debido al grado de disponibilidad de nutrientes inorgánicos o minerales y agua. Las costras bauxíticas son el producto de un intenso proceso de meteorización, los cuales se caracterizan por crear un déficit de macro y micronutrientes. En consecuencia los sustratos bauxíticos no parecen ser los más adecuados para el desarrollo de la vegetación (Brojanigo y Del Ponte, 1989).

En líneas generales existe una vegetación poco densa y adaptada sobre los toques de las mesetas mineralizadas; la cual contrasta con la vegetación densa y exuberante sobre las cuestas y laderas de pendientes fuertes de los valles no mineralizados. Ambos tipos de vegetación reflejan el grado de disponibilidad de nutrientes.

## **Hidrología**

La hidrología de la región está controlada por pequeñas quebradas que drenan a lo largo de los escarpes que la circundan. Las mismas drenan, en su mayoría a la cuenca del río Suapure, a través de los ríos Trapichote y Pijiguaos. El patrón de drenaje es dendrítico de baja densidad. La cuenca del río Suapure ideográficamente pertenece a la cuenca del río Orinoco de la región de Suapure. Su cuenca tiene un área aproximada de 5140 km<sup>2</sup> (Rondón et al., 1987).

## **GRANITO DE SANTA ROSALÍA**

### **Ubicación**

Esta unidad de rocas de composición granítica aflora extensamente al este y oeste del río Cuchivero, entre los meridianos 66°10'00'' y 65°30'00''. Las rocas graníticas son la litología predominante al este del río Cuchivero (las cuales constituyen más del 95 % del total de rocas); de allí que se haya tomado el nombre de Santa Rosalía, principal centro de poblado de esa zona, para designar esta unidad de rocas ácidas intrusivas. El granito de Santa Rosalía soporta las mayores elevaciones de la región. Se han descrito granitos tipo Santa Rosalía en la parte norte del estado Amazonas por Mendoza et al. (1977), en el área de san Fernando de Atabapo por Rivas (1985), en la zona de San Carlos de Río Negro por Martínez (1985) y en el área del río Parupa, afluente del Caroní, por Takeda et al. (1989).

### **Descripción**

Esta unidad consiste de rocas de composición granítica, en su mayor parte granitos biotíticos de grano fino a grueso (con predominio de la fracción de grano medio a grueso), de color rosado a gris, macizos, porfíricos, fenocristalinos; en zonas restringidas que exhiben una débil foliación.

La mineralogía de estas rocas es muy constante en toda la zona de afloramiento, con solo ligeras variaciones en los porcentajes de los constituyentes principales. Los feldespatos (perita, microclino, albita y en menor cantidad ortosa) son los principales constituyentes, seguidos por cuarzo, micas (biotita y moscovita), hornablenda, epidoto, magnetita, circón y esfena como accesorios. Las rocas de esta unidad son holocristalinas y exhiben textura hipidiomórfica granular, el tamaño de grano de la roca varía de medio a predominantemente grueso (Ríos, 1972).

El estudio petrográfico de numerosas secciones finas procedentes de la región de Santa Rosalía exhibe cambios generales de la granularidad. En la región de Las Bonitas la roca es un granito macizo de grano medio a grueso, con biotita como principal constituyente máfico (5-8 %) y composición aproximada de feldespatos ( $\pm 60$  %), cuarzo ( $\pm 20$  %), biotita, hornablenda (hasta 1

%) y epidoto, apatito, circón y magnetita como accesorios. Las pertitas son el feldespatos dominante (cerca de 40 %) seguidas por plagioclasas (albita-oligoclasa) (20 %). Predominan pertitas de microclino, principalmente subhédricas con contornos irregulares. Las plagioclasas son euhédricas a subhédricas, a menudo con inclusiones de sericita y epidoto. La mayoría de los cristales de cuarzo exhiben extinción ondulada. La biotita exhibe un color verde botella, la hornablenda también es verde pero menos intensa que la biotita (Ríos, 1972).

### **Geomorfología**

La geomorfología asociada al Granito de Santa Rosalía presenta un gran contraste topográfico, adyacentes a los cerros y colinas se presentan áreas intermedias de amplias sabanas, las cuales son anegadizas durante el invierno. Las zonas elevadas están constituidas por cerros altos y abruptos con crestas redondeadas constituidos por rocas graníticas. Estas elevaciones están poco cortadas por las quebradas, en su mayoría están caracterizados por la presencia de peñones de tamaño variable en las laderas, que exhiben meteorización esferoidal.

### **Clima, temperatura e hidrología**

Las condiciones climáticas y de temperatura son idénticas a las descritas para la Formación Caicara, en donde las temperaturas son altas todo el año, teniendo un promedio anual de 28.2 °C; con temperaturas frecuentes de 40-42 °C en las sabanas. La estación lluviosa está comprendida entre mayo y octubre con precipitación regular y abundante, lo cual provoca inundación de las zonas adyacentes a los cayos y ríos principales; los ascensos y descensos de las aguas están controlados por el régimen del río Orinoco. La humedad es alta en toda la zona debido a la altitud y a la presencia de un cuerpo de agua como lo es el Orinoco, y se ubica por encima del 75% (Ríos, 1972). El afluente más importante en la región, después del río Orinoco es el río Cuchivero.

### **Vegetación**

La vegetación asociada al Granito de Santa Rosalía se corresponde con bosque tropical seco y sabanas. En las zonas de sabana, que corresponde a las zonas de menor altitud predominan las

gramíneas, hierba y pequeños arbustos. Es característica la presencia de árboles espaciados en grandes extensiones cubiertas de gramíneas con escasas zonas boscosas. Por otra parte, las zonas elevadas que corresponde con cerros altos (Cerro Santa Elena, Cerro Soroima, Cerro Matachín) poseen una vegetación espesa (Ríos, 1972).

## **FORMACIÓN CAICARA**

### **Ubicación**

Estas rocas extrusivas afloran en un área de 2000 km<sup>2</sup> en la región de Caicara del Orinoco, en el Estado Bolívar. Esta secuencia de rocas volcánicas constituida por riolitas y riolitas porfídicas, aflora muy extensamente desde las cercanías de Caicara (paralelo 7°30'00'' y meridiano 66°10'00'') hacia el sur, pasando por el caserío de Santa Inés; continuando con este rumbo hasta la confluencia de los ríos Guaniamo y Guaniamito (paralelo 6°50'00'' y meridiano 65°50'00''), donde su continuidad es interrumpida por el Granito de Guaniamito y continúa luego más al sur. Aflora en el valle del río Cuchivero a partir del raudal de Piñal (paralelo 6°50'00''), donde forma zonas de topografía baja y localmente casi plana; la secuencia se observa hasta la zona 12 de Mayo-Río Paují (paralelo 6°20'00''), donde las rocas terminan contra el Granito de Santa Rosalía (Ríos, 1972).

### **Descripción**

La Formación Caicara es básicamente un conjunto de rocas predominantemente ácidas expuestas al oeste del río Cuchivero, al sur de Caicara. La litología es bastante uniforme en la zona de los afloramientos. En la región de Santa Inés-Morichal Negro consiste de riolitas y riolitas porfídicas y porfiríticas con matriz de grano fino a medio, con indicios de flujos de algunas muestras, seguidas en orden de abundancia por riolitas y dacitas porfídicas y porfiríticas, con indicios de mineralización (pirita) en algunos y recristalización evidente en muchas muestras. La secuencia contiene bandas comunes de rocas muy finas, afaníticas, mineralizadas, muy ricas en cuarzo, macizas a ligeramente orientadas, de fractura concoidea, que probablemente sean tobas cristalinas silicificadas (Ríos, 1972). En la zona de Santa Inés la mayoría de las rocas son holo-

fanero-cristalinas; también se encuentran rocas holo-microcristalinas porfídicas con textura ligeramente fluidal. La composición mineralógica es muy similar en toda la región; sólo varían los porcentajes de los minerales principales. El cuarzo es el constituyente principal variando entre 30 % y 60 %, mostrando cristales subhédricos a anhédricos y como relleno de espacios intercristalinos; la extinción ondulatoria es común en muchas muestras. Los feldespatos también son constituyentes esenciales (25 % a 60 %) y se distinguen perfitas y perfitas microclínicas, microclino, plagioclasas (albita y andesina); la mayoría se presenta en cristales subhédricos a anhédricos, a veces con bordes corroídos y la mayoría sericitizados. La biotita es el principal ferromagnesiano (hasta 5 %) y exhibe un pleocroísmo marrón. Entre los minerales accesorios se distinguen epidoto (hasta 5 % en las zonas de contacto con las rocas graníticas), moscovita (hasta 4 % en zonas cizalladas), esfena en algunas muestras cercanas a intrusiones; la pirita y los óxidos de hierro, principalmente hematita y magnetita se presentan en gran parte del área. En la región aflora un horizonte delgado ( $\pm 1,5$  m) de dumortierita asociada con andalusita (Ríos, 1972).

En el río Guaniamito, aguas arriba desde su desembocadura en el río Guaniamo, predominan las riolitas porfídicas de grano fino a medio, macizas y ligeramente orientadas, con numerosas intrusiones de rocas intermedias a básicas: dioritas y dioritas cuarcíferas porfídicas y de grano fino a medio, anfibolitas de grano fino a medio. Las riolitas exhiben textura holocristalina a microcristalina con cristales subhédricos a anhédricos y en muchos casos con granos rotos, probablemente por cataclasis, notándose también efectos de cizallamiento. En esta región es común la intercalación con estas rocas volcánicas de rocas graníticas (microgranitos y granitos porfídicos de grano medio), cuya composición mineralógica y características texturales son muy similares, lo cual dificulta la diferenciación de ambos tipos litológicos en el terreno. La composición mineralógica muestra como esenciales al cuarzo, los feldespatos alcalinos (ortosa microclino, perfitas), las plagioclasas (menos de 5 %), biotita (menos de 8 %); por su parte, la moscovita y sericita aparecen como productos de alteración, constituyendo en algunos casos hasta el 20 % de la roca. Los minerales accesorios comunes son: esfena, epidoto, hornablenda y óxidos de hierro, principalmente magnetita (Ríos, 1972).

## **Geomorfología**

El conjunto de rocas que constituyen la Formación Caicara exhiben una alineación estructural N5-10°O marcada y constante, así como un buzamiento de muy alto a vertical en la mayoría de los casos. Al este del río Cuchivero (norte del río Zariapo) aflora una franja de rocas volcánicas ácidas que producen una topografía de colinas alargadas poco elevadas, casi desprovistas de vegetación (Ríos, 1972). La mayoría de los afloramientos están intensamente meteorizados. En líneas generales se puede afirmar que toda la región donde aflora la formación Caicara muestra un contraste topográfico, dado que adyacente a los cerros y colinas se presentan zonas intermedias de extensas sabanas poco elevadas: 50 a 100 metros, con aumento progresivo de la elevación a medida que se avanza hacia el sur.

Las elevaciones de la región asociadas a la formación Caicara pueden distinguirse por ser colinas bajas, alargadas y redondeadas, siendo elevaciones que no sobrepasan los 250 metros de altura, cubiertas en su mayoría por hierba y pequeños arbustos (Ríos, 1972).

## **Clima, temperatura e hidrología**

El clima es muy cálido durante la mayor parte del año. En el centro poblado de Caicara las temperaturas son altas todo el año, con un promedio anual de 28.2 °C; sin embargo, son frecuentes las temperaturas de 40-42 °C en las sabanas. La estación lluviosa es bien definida entre mayo y octubre con precipitación regular y abundante, lo cual provoca inundación de las zonas adyacentes a los cayos y ríos principales; los ascensos y descensos de la aguas están controlados por el régimen del río Orinoco. En la región de Caicara, se alcanza un valor promedio de 1536 mm/año, una precipitación promedio mensual cercana a los 100 mm. La humedad es alta en toda la zona debido a la altitud y a la presencia de un cuerpo de agua como lo es el Orinoco, y se ubica por encima del 75% (Ríos, 1972).

## **Vegetación**

El manto vegetal de la región de Caicara, está representado por un bosque tropical seco y sabanas. Se puede observar que la vegetación en las zonas más bajas es vigorosa aunque de relativa baja altura (hasta 5 m) y durante la época lluviosa tiene carácter exuberante. La sabana se localiza en los espacios de menor pendiente con vegetación dominante de gramíneas. Es característica la presencia de árboles espaciados en grandes extensiones cubiertas de gramíneas con escasas zonas boscosas.

Las zonas elevadas que corresponden con cerros altos y abruptos con crestas redondeadas están básicamente constituidas por granitos y la vegetación sobre estos tiende a ser espesa. Por otra parte, las colinas bajas, alargadas y redondeadas están constituidas por rocas volcánicas que en su mayoría están cubiertas de hierba y pequeños arbustos (Ríos, 1972).

## **GEOLOGÍA**

### **REGIONAL**

El escudo de Guayana en Venezuela, está conformado por cuatro provincias geológicas, que de la más antigua a la más joven han sido denominadas: Imataca, Pastora, Cuchivero y Roraima. (Menéndez, 1968) (Figura 7).

La provincia geológica de Imataca está situada en el extremo norte de la Guayana Venezolana. Esta provincia ocupa un franja angosta de aproximadamente 100 km de ancho y se encuentra comprendida entre los ríos Caura hacia el oeste y al este por el delta del Orinoco. Litológicamente está caracterizada por horizontes de cuarcitas ferruginosas, migmatitas y gneisses cuarzo-feldespáticos con intrusiones graníticas posteriores.

Estas rocas anteriormente mencionadas representan un metamorfismo en la facie de la granulita piroxénica. Estructuralmente esta es la provincia más compleja del Escudo de Guayana. Las edades de estas rocas oscilan entre 3,5 y 3,6 millardos de años. Los cuerpos graníticos más jóvenes comprenden edades entre 2,0 y 1,5 millardos de años (Hurley et al., 1968).

La provincia geológica de Pastora se encuentra inmediatamente al sur de la provincia de Imataca, separada en su parte oriental por la falla de Guri y en su parte occidental por la falla de Santa Bárbara. Al sur limita con la provincia de Roraima. Litológicamente se caracteriza por una secuencia de rocas volcánicas y plutónicas, que han experimentado un metamorfismo al grado de la anfibolita-alandino y esquistos verdes (Menéndez, 1968). Las edades de las rocas oscilan entre 2,1 y 2,4 millardos de años.

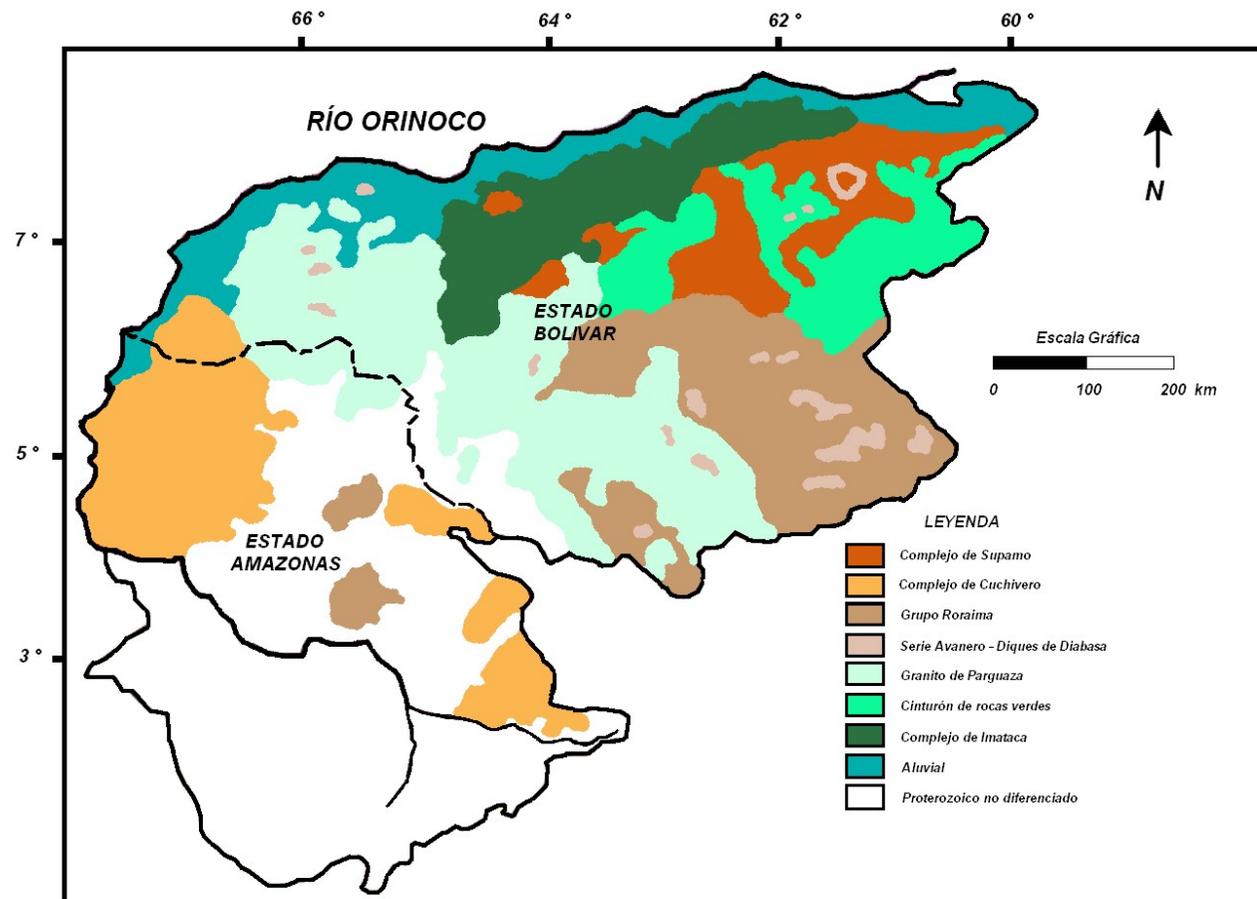


Figura 7. Mapa geológico del Escudo de Guayana, Venezuela.

La provincia de Roraima está situada al extremo sureste de la Guayana Venezolana. Esta es la provincia geológica más joven del Escudo. Litológicamente está constituida por rocas sedimentarias tales como areniscas, lutitas, ftanitas y limolitas, así como por algunos chert rojos y verdes. Las edades de estas rocas oscilan entre 1,7 y 1,5 millardos de años.

## **LOCAL**

La zona de estudio se encuentra ubicada dentro de la provincia geológica de Cuchivero. Mendoza (1974) redefinió esta provincia como Super Grupo Cedeño, para incluir los dos conjuntos de roca ígneas ácidas: el Grupo Cuchivero (el más antiguo) y el Grupo Suapure (el más joven), constituido este último por los granitos de Pijiguaos y El Parguaza (Figura 8).

### **Grupo Suapure**

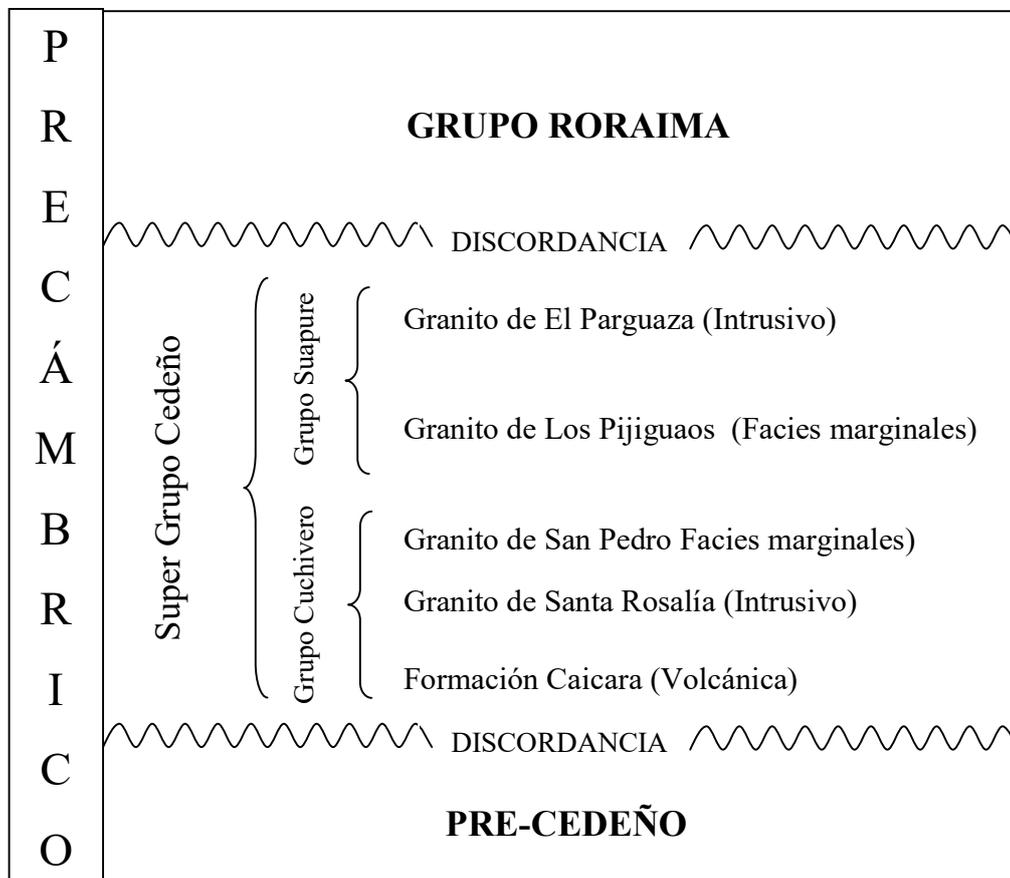
Con este nombre se distinguen a todas las rocas ígneas ácidas expuestas desde Los Pijiguaos hasta Puerto Ayacucho (E-O) y desde Los Pijiguaos hasta el río Ventuari (N-S). Esto incluye los granitos de Los Pijiguaos y de El Parguaza.

El Granito de El Parguaza ocupa el 90 % del área de afloramiento del grupo (González de Juana et al., 1980). Dentro del perfil bauxítico encontramos alto contenido de alúmina en forma de gibbsita (75 %),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como hematita (5-10 %) y goethita (< 5 %), un alto contenido de  $\text{SiO}_2$  (total) bajo la forma de cuarzo (10-20 %), como caolinita (< 5 %) y escaso titanio como anatasa, ilmenita (< 2 %), materia orgánica (< 0,25 %).

El granito de El Parguaza es un inmenso batolito ígneo con una extensión de 30.000  $\text{Km}^2$ . Es una roca de grano grueso, inequigranular, masiva con textura rapakivi; la edad aproximada es de 1500 millones de años, determinada por el método Rb/Sr.

## Grupo Cuchivero

Ríos (1972) restringe la asociación ígnea de Cuchivero a la siguiente secuencia, de más vieja a más joven: Formación Caicara, Granito de Guaniamito y Granito de Santa Rosalía. Mendoza (1974) redefine el grupo Cuchivero, extendiendo algunos afloramientos unos 50 Km al sur del paralelo 6 de latitud norte e incluye en el grupo una nueva unidad litológica que denomina leucogranito de San Pedro, el cual representa una fase de grano fino del granito de Santa Rosalía (Figura 8).



**Figura 8.** Estratigrafía en el área del río Suapure (Mendoza, 1974).

## **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

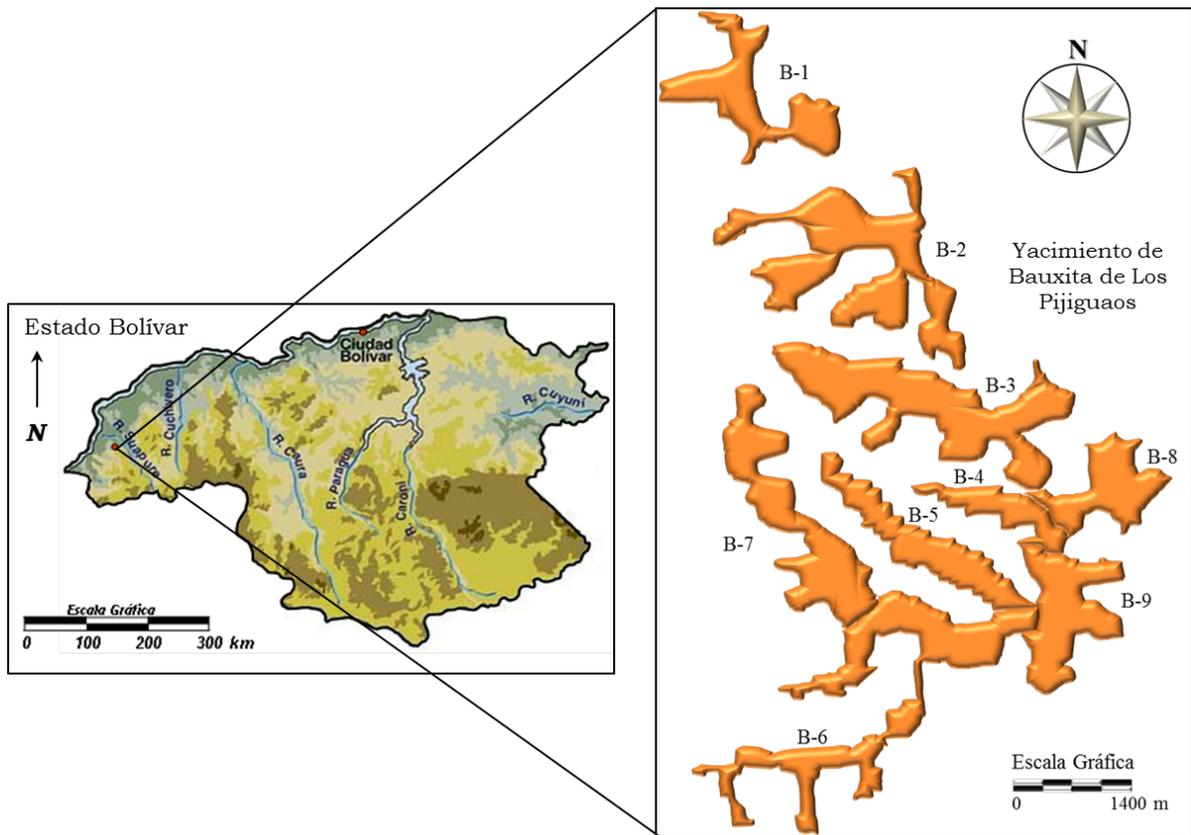
En esta sección se presenta la metodología desarrollada para esta investigación, con el fin de dar cumplimiento a los objetivos planteados. La Metodología Experimental está conformada por el Trabajo de Campo y el Trabajo de Laboratorio, a continuación se describen cada uno de ellos.

### **TRABAJO DE CAMPO**

Se establecieron tres (3) áreas de estudio, las cuales corresponden al Granito de El Parguaza, el Granito de Santa Rosalía y las rocas volcánicas de la Formación Caicara. El trabajo de campo correspondiente al Granito de El Parguaza se realizó en el yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos, allí se recolectó un grupo de nueve (9) muestras de suelo a distintas profundidades, para lo cual se utilizó un sondeo efectuado por la empresa Bauxilum Operadora de Bauxita en el Sector 3 del Bloque N° 5 (Figura 9).

Las muestras recolectadas corresponden a los intervalos 0-10 cm; 0-1 m; 1,4-1,5 m; 1,9-2,0 m; 2-3 m; 6-7 m; 9-10 m; 12-13 m y 36-37 m, las cuales proporcionan información evolutiva del material de suelo desde su estado menos alterado a 37 m hasta el más alterado a 10 cm de profundidad. Esto con la finalidad de describir los cambios morfológicos, mineralógicos y químicos de los minerales neoformados, en función de la intensidad del proceso de meteorización y establecer cómo se relacionan con la composición química del perfil laterítico.

La cantidad de muestra tomada para cada intervalo estudiado fue aproximadamente de 10 kg, la cual se recolectó usando una perforadora de succión simultánea. Las muestras fueron cuarteadas al momento de ser tomadas para reducir el volumen y así facilitar el transporte de las mismas; se almacenó aproximadamente un 1 kg de muestra por cada metro en bolsas plásticas etiquetadas y rotuladas para su posterior tratamiento físico y análisis químico.



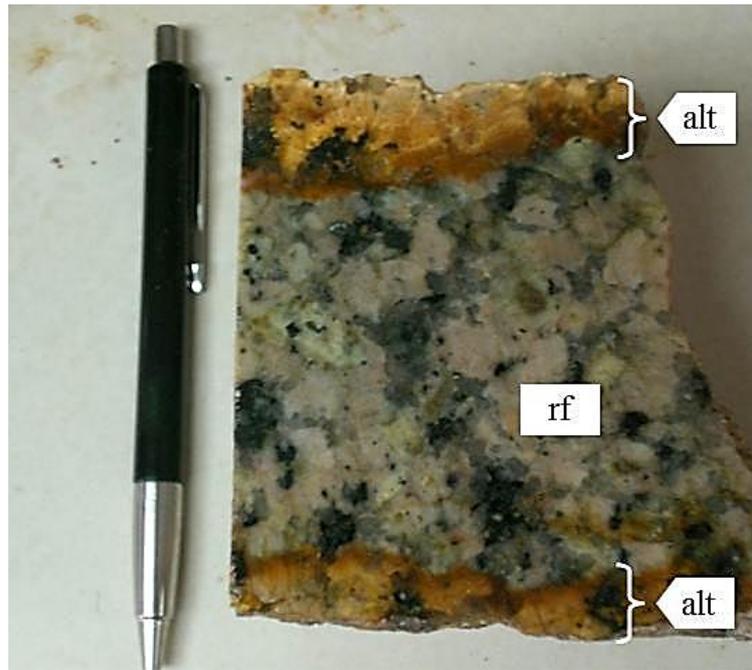
**Figura 9.** Distribución en bloques del yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos

Por otra parte, también fueron recolectadas tres muestras de rocas, las cuales muestran diferentes grados de alteración del granito de El Parguaza, el cual da origen al yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos (Figuras 10 a 15). La selección de las rocas se fundamentó en el criterio que las mismas debían representar distintas etapas del proceso de alteración y por ello debían exhibir distintos grados de meteorización.

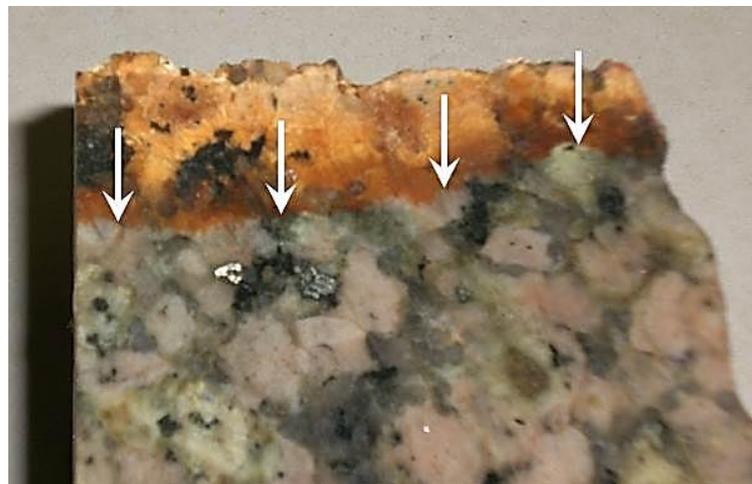
La primera de las tres rocas corresponde a un saprolito que exhibe un halo de meteorización, el cual contiene productos de alteración; mientras que en la parte interna se preserva la roca fresca con textura granítica (Figuras 10 y 11). La segunda muestra de roca es otro saprolito que aún preserva la textura granítica (textura reliquia), pero con presencia de arcillas, óxidos y oxihidróxidos de Fe y Al, así como minerales primarios (Figuras 12 y 13). En lo concerniente a la tercera muestra de roca (Figuras 14 y 15), se puede afirmar que corresponde a un saprolito en

el cual está ausente la textura granítica y exhibe un grado de alteración mayor a las rocas anteriormente indicadas, dada la presencia de costras de óxidos de hierro, caolinita y desaparición de minerales primarios.

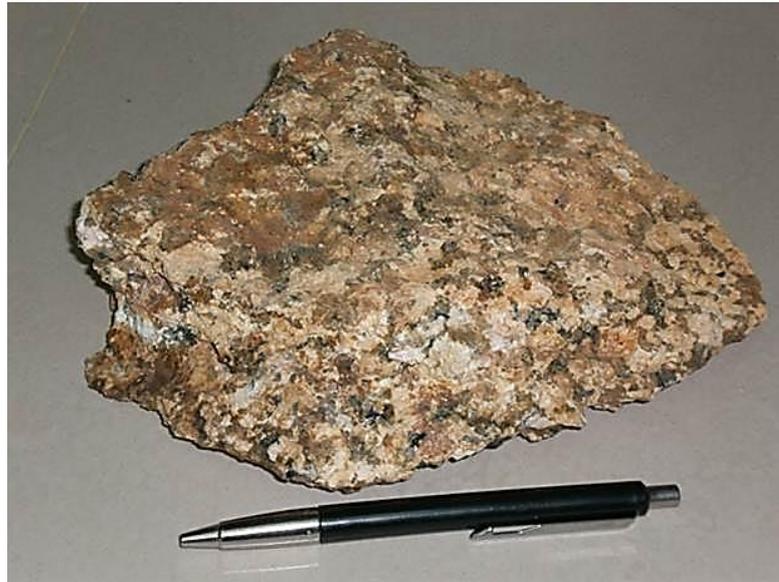
Según la clasificación propuesta por Kronberg y Nesbitt (1981) la primera roca puede ser clasificada con un grado de meteorización incipiente, la segunda roca con un grado de meteorización intermedia, mientras que la tercera con un grado de meteorización avanzada.



**Figura 10.** Sección de roca granítica fresca (rf) con halo de alteración (alt).



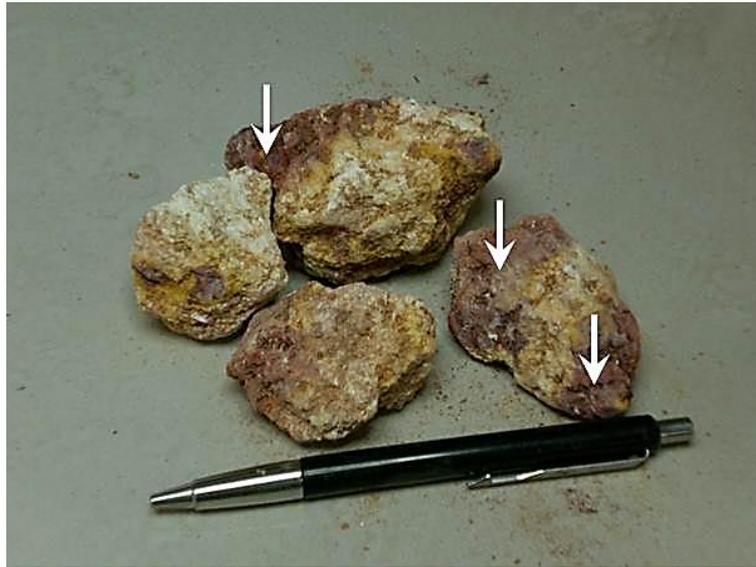
**Figura 11.** Detalle del frente de meteorización (↓) y sus productos de alteración.



**Figura 12.** Saprolito con textura granítica evidenciando la presencia de arcillas, óxidos y minerales primarios. Grado de meteorización intermedia.



**Figura 13.** Preservación de la textura granítica. Nótese la presencia de óxidos de hierro (color naranja), arcillas (color blanco) y biotita sin alterar (color negro).



**Figura 14.** Saprólito con costras de óxidos de Fe ( $\downarrow$ ). Obsérvese la presencia de distintas fases minerales. Grado de meteorización avanzada.



**Figura 15.** Detalle de la presencia de costras de hierro (color rojo) y de minerales de arcilla (colores blanco y amarillo).

Por otra parte, en lo que respecta al trabajo de campo realizado para el estudio de los productos de alteración del Granito de Santa Rosalía, se seleccionó el Cerro Soroima (Figura 16), dado que existe información de trabajos previos realizados en la zona (Ríos, 1972; Meléndez, 1995). En la cima del Cerro Soroima se abrió una calicata con una profundidad de 1,5 m; la cual permitió exponer el perfil de meteorización. Posteriormente se recolectó de las paredes de la calicata cinco (5) muestras de suelo correspondientes a los intervalos 0-25 cm, 25-50 cm, 50-75 cm, 75-100 cm y 100-125 cm, las cuales permitirán estudiar química, morfológica y mineralógicamente la evolución del material.

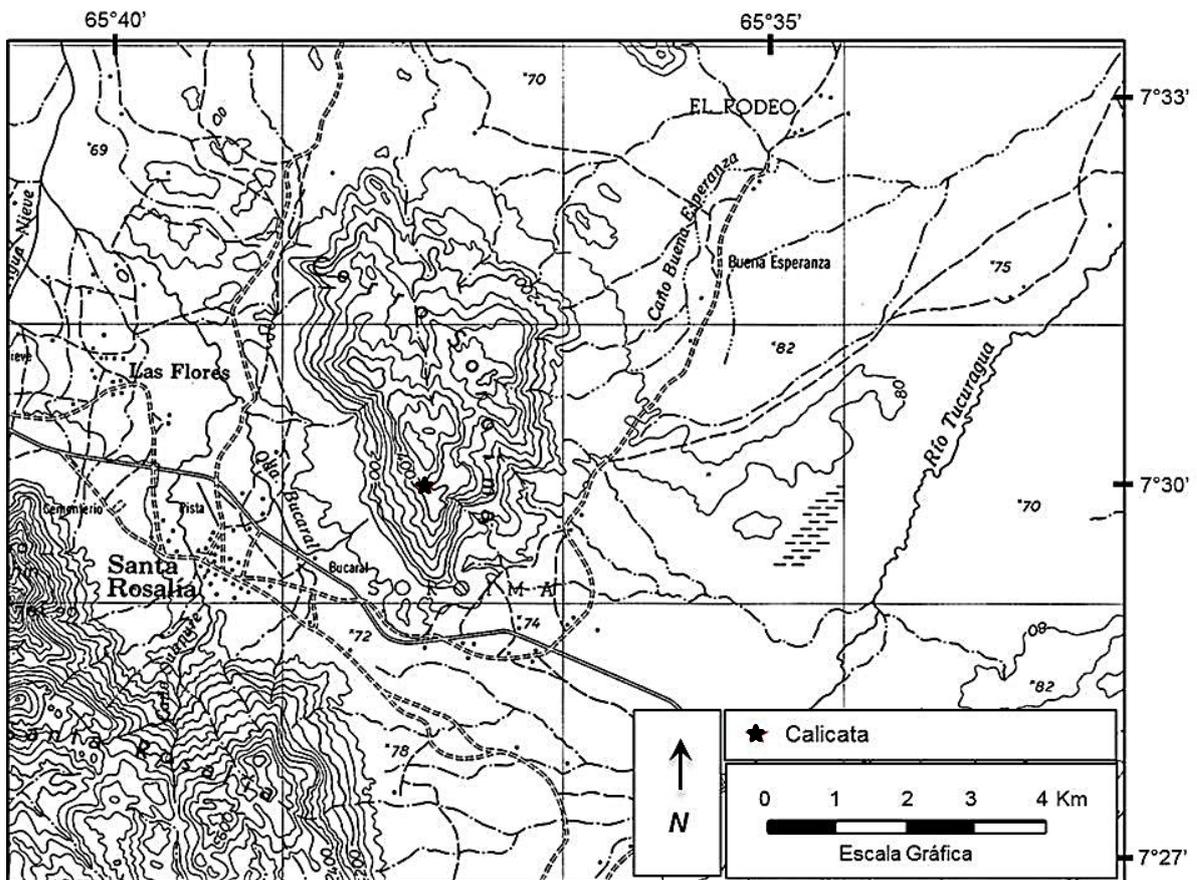


Figura 16. Mapa topográfico del área de ubicación del Cerro Soroima y localización de la calicata.

Las cantidades de muestras recolectadas por cada intervalo fue de aproximadamente 5 Kg y fueron almacenadas en bolsas plásticas etiquetadas y rotuladas para posteriormente realizar el tratamiento físico y químico.

Por otro lado, también fueron recolectadas cuatro (4) muestras de rocas, las cuales presentan distintos grados de alteración del Granito de Santa Rosalía. El criterio para la selección de las muestras de roca fue el mismo utilizado en el yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos, las mismas debían representar distintas etapas del proceso de meteorización, con el fin de evaluar, comparar y contrastar la morfología, mineralogía y composición química.

La primera de las rocas corresponde a la roca fresca del Granito de Santa Rosalía (Figura 17), la cual da origen al perfil de meteorización estudiado en el Cerro Soroima, la segunda roca corresponde a la misma roca granítica con un grado de meteorización intermedia (Figura 18), evidenciándose en la misma la presencia de óxidos de hierro producto de la alteración de la biotita. En esta roca se puede apreciar la textura reliquia.



**Figura 17.** Roca fresca del Granito de Santa Rosalía.



**Figura 18.** Roca granítica con meteorización intermedia. Se observa la textura reliquia y evidencia de óxidos de hierro.



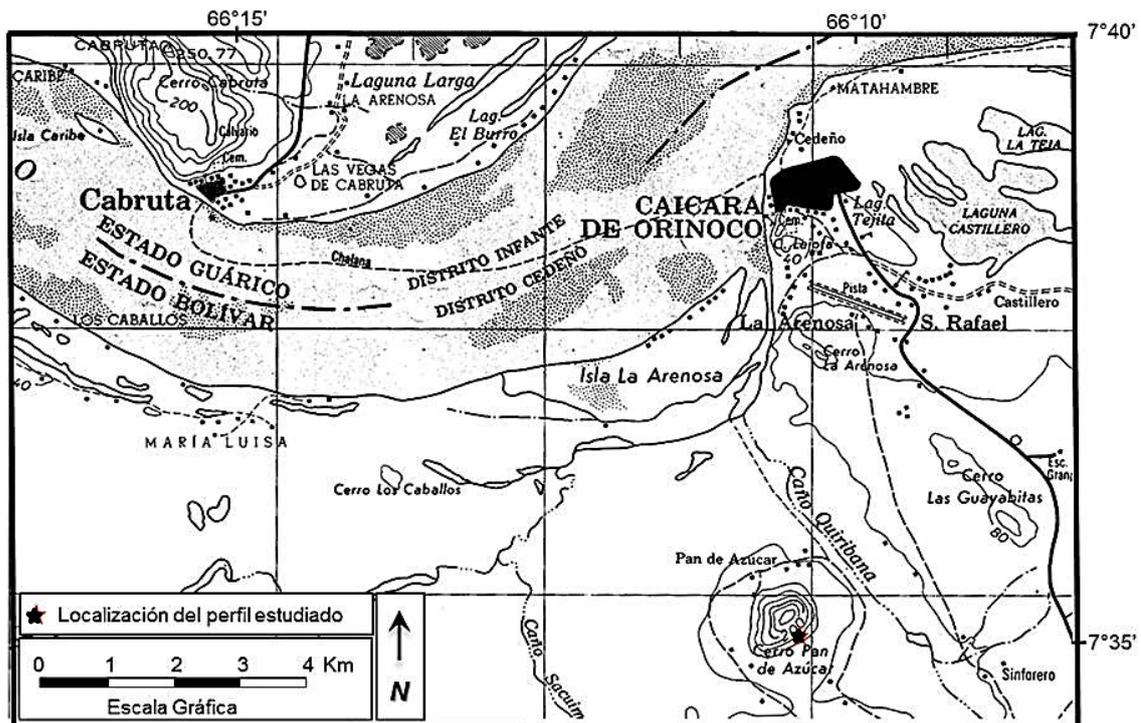
**Figura 19.** Granito con meteorización intermedia y deleznable, evidenciando la presencia de óxidos de hierro.

La tercera roca (Figura 19) también presenta un grado de meteorización intermedia, así como textura reliquia, pero a diferencia de la roca que le precede se evidencia que la roca es deleznable dado el progreso o avance del proceso de meteorización. La cuarta y última roca (Figura 20) corresponde a la roca más alterada de las muestras recolectadas, pudiendo observarse una mayor presencia de óxidos de hierro, también es significativo el hecho que la roca presenta un alto grado de humedad.



**Figura 20.** Saprolito del Granito de Santa Rosalía con evidencias de un grado de meteorización intermedia.

Por otra parte, el trabajo de campo para recolectar los productos de alteración y rocas correspondiente a la Formación Caicara se realizó en el Cerro Pan de Azúcar, localizado a unos seis (6) kilómetros al sur de la población de Caicara del Orinoco (Figura 21).



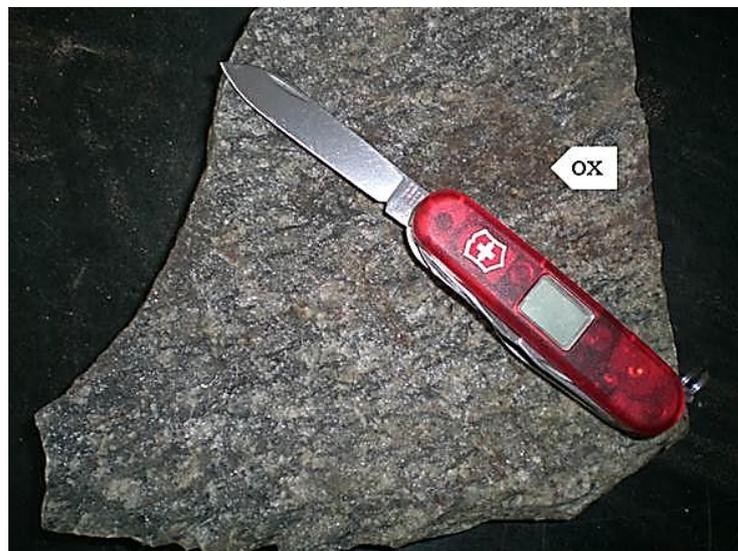
**Figura 21.** Mapa topográfico del área de ubicación del Cerro Pan de Azúcar y localización del perfil de meteorización.

Las muestras de suelo fueron recolectadas con el uso de un barreno manual. El material recolectado corresponde a los intervalos 0-20 cm, 20-40 cm, 40-60 cm y 60-80 cm, siendo la cantidad de muestra recolectada por cada intervalo de aproximadamente 1 kg y la misma estuvo limitada a la capacidad máxima del barreno.

De forma similar a los perfiles anteriores, se recolectaron cinco (5) muestras de rocas las cuales representan distintas etapas del proceso de meteorización. La primera de las rocas corresponde a la roca fresca de la Formación Caicara, la cual es una riolita (Figura 22) y la segunda corresponde a la riolita con un grado de meteorización incipiente (Figura 23), confirmado por la presencia de óxidos de hierro en la parte más externa. La tercera roca recolectada (Figura 24) posee un grado de meteorización mayor (meteorización intermedia) debido a la evidente formación de óxidos de hierro. En esta roca puede observarse el progreso o avance del frente de meteorización.



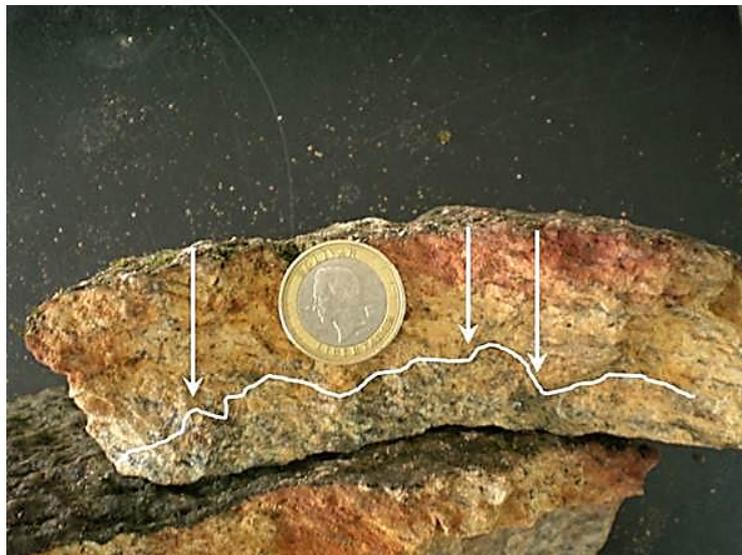
**Figura 22.** Riolita sin alteración (Roca fresca de la Formación Caicara).



**Figura 23.** Riolita con meteorización incipiente. Se observa la presencia de óxidos de hierro (ox).



**Figura 24.** Riolita con halo de alteración y presencia de óxidos de hierro, evidenciando un grado de meteorización intermedia.



**Figura 25.** Riolita alterada evidenciando el avance del frente de meteorización y un grado de meteorización avanzada.

La cuarta roca (Figura 25) corresponde a la riolita con un grado de meteorización avanzada, el cual es evidenciado por la presencia de minerales del grupo de las arcillas, junto con óxidos de hierro.



**Figura 26.** Riolita evidenciando alineación de minerales máficos.

Por otro lado, la roca mostrada en la Figura 26 es una riolita que presenta un fuerte bandeamiento de minerales, evidenciado por los minerales máficos (biotita), producto de esfuerzos dirigidos de forma perpendicular a dicha alineación.

### **TRABAJO DE LABORATORIO.**

El trabajo de laboratorio consistió en primer lugar en el tratamiento físico de las muestras y su posterior estudio con las diferentes técnicas instrumentales. En lo que respecta al tratamiento físico, el mismo fue realizado en dos partes; la primera para las muestras de suelos y la segunda para las muestras de rocas.

Debido a que los minerales neoformados durante el proceso de meteorización están asociados a las fracciones más finas; el tratamiento físico de las muestras contempló además la separación de las muestras de material alterado a través de un proceso de tamizado en húmedo, con tamices ASTM de acero inoxidable. Esto permitió separar la fracción limo-arcilla ( $< 63 \mu\text{m}$ ) y posteriormente utilizando la agitación ultrasónica se separó la fracción menor a  $2 \mu\text{m}$  (fracción arcilla). Esta última técnica permite la dispersión rápida de las partículas sin necesidad de contaminar la muestra o alterar su morfología (Rivillo et al., 1979).

El procedimiento comienza pesando alrededor de 10 gramos de la fracción menor a  $63 \mu\text{m}$  para cada una de las muestras correspondientes a diferentes profundidades, luego se les introdujo en un beacker de 250 mL con 100 mL de agua destilada y se agitó con ultrasonido por un período de 30 minutos, y se mantuvo en reposo durante cinco minutos para separar por gravedad la fracción menor a  $2 \mu\text{m}$ , que es la correspondiente al tamaño arcilla. Este procedimiento se realizó tantas veces como fuera necesario, de manera tal de obtener suficiente cantidad de material para la aplicación de las técnicas analíticas.

Luego se procedió al análisis mineralógico, morfológico y químico del material. El primero comprendió la identificación de los minerales presentes a través de técnicas tales como: Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Óptica (MO), Espectroscopia de Infrarrojo (IR) y el Análisis Termogravimétrico (ATG). Los equipos utilizados para tal fin fueron: un Difractómetro Bruker AXS Siemens modelo D8 Advance, empleando como fuente la  $\lambda$  de la señal  $K\alpha$  de Cu, un Microscopio Olympus CX31 con Cámara Olympus DP20 y software DP2-BSW, un espectrómetro Varian 640-IR y un analizador termogravimétrico TGA6 Perkin Elmer. El análisis morfológico se realizó a través de la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), utilizándose un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-2400. Es importante resaltar que para la aplicación de las distintas técnicas no se realizó sobre las muestras ningún tratamiento térmico previo.

En cuanto a las muestras de rocas frescas y meteorizadas, el tratamiento físico fue variado y dependió de las características de cada una de ellas. Todas las rocas fueron cortadas para preparar secciones finas, con el fin de realizar el estudio petrográfico (MO). Por otra parte, las rocas pertenecientes al granito de El Parguaza que presentaban grados de alteración intermedia y

avanzada (Figuras 12 a 15), se les aplicó agitación ultrasónica directamente, con la finalidad de separar la fracción menor a 2  $\mu\text{m}$ ; de manera similar al tratamiento para el material bauxítico, y posteriormente se les realizó los análisis correspondientes.

En lo que corresponde al análisis químico del material, específicamente el análisis de elementos del grupo de las tierras raras y demás elementos traza, se realizó en Acme Analytical Laboratories Ltd., Vancouver, Canadá, quienes certificaron los resultados obtenidos. La preparación de las muestras por parte de Acme Analytical Laboratories Ltd. consistió en la fusión de 0,2 g de cada una de las muestras previamente pulverizadas con metaborato y tetraborato de litio y su posterior digestión en ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). Finalmente, una vez llevadas las muestras a solución acuosa, fueron analizadas a través de espectroscopia de masas con plasma acoplado por inducción.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

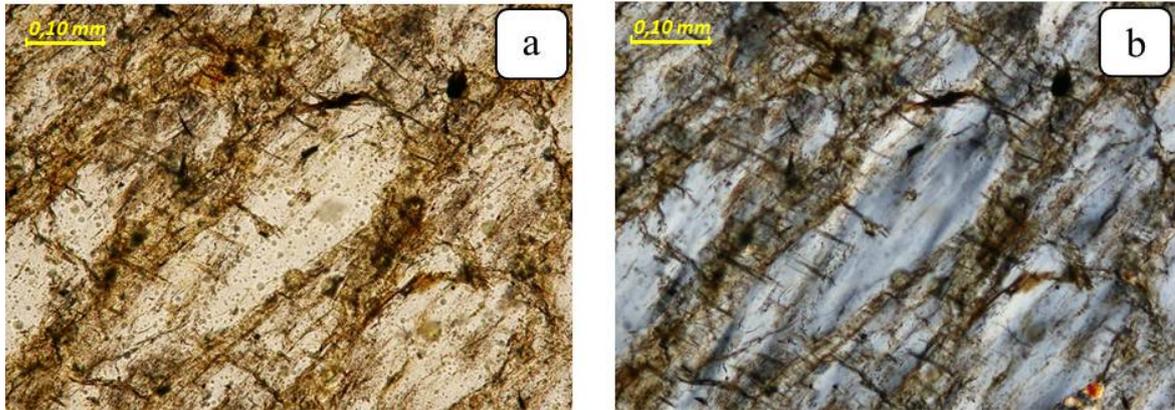
### PETROGRAFÍA

#### Granito de El Parguaza

Los resultados mostrados a continuación corresponden al análisis mineralógico de secciones finas de las tres (3) muestras de rocas que evidencian distintos grados de alteración del granito de El Parguaza (Figuras 10 a 15), el cual es el basamento del yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos. Para el estudio de dichas secciones se utilizó el microscopio petrográfico, dado que este permite la identificación rápida de minerales, así como la observación de las distintas texturas generadas como consecuencia de la transformación mineralógica y morfológica.

Al estudiar los efectos del proceso de meteorización sobre las rocas es necesario hacerlo de forma progresiva, es decir, comenzando con el material rocoso menos alterado, pasando progresivamente a rocas con mayor grado de alteración, hasta llegar a aquellas que han sido expuestas a condiciones extremas de meteorización. Esto permite una mejor comprensión del proceso de meteorización en cada una de sus etapas, así como también la evaluación de los cambios morfológicos y mineralógicos que experimentan los minerales contenidos en las rocas.

Según lo anteriormente expuesto, la Figura 27 presenta dos micrografías correspondientes a la muestra de roca granítica que presenta un halo de alteración (Figuras 10 y 11). Allí puede notarse claramente el color gris azulado característico de los feldespatos (Ortoclasa) (b), resulta evidente el grado de alteración incipiente que han experimentado los mismos hacia su periferia, denotada por la forma irregular de los bordes, así como por la presencia de productos de alteración de color marrón (posibles arcillas del grupo de las illitas o hidrómicas, dado que las mismas se originan por meteorización de los feldespatos). Estos productos de alteración podrían estar mezclados con algunas arcillas primitivas asociadas a estados intermedios entre el feldespato potásico y los productos cristalinos de arcilla; tal como sugieren Tazaki y Fyfe (1987).

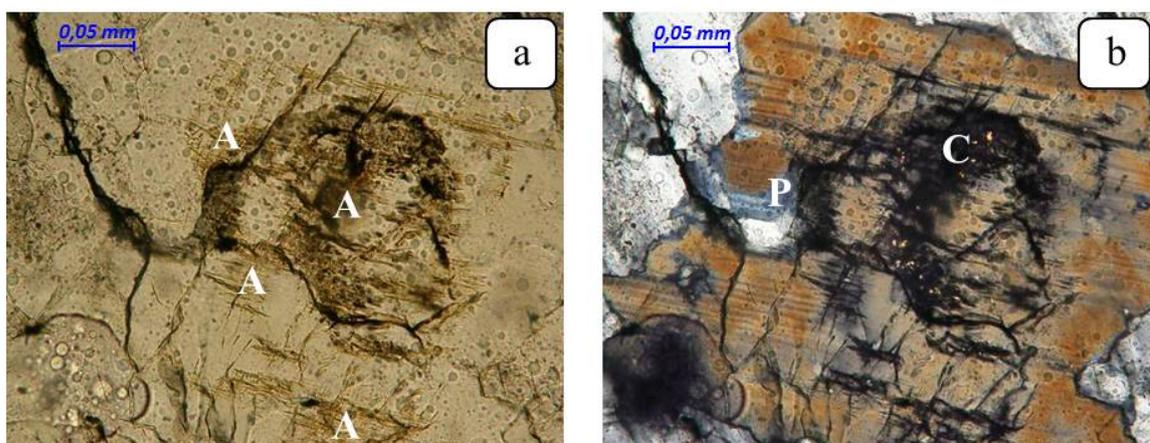


**Figura 27.** Feldespato potásico (Ortoclasa) con alteración incipiente a minerales de arcilla. a) Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.

Es importante hacer notar, que los minerales de arcillas están localizados en microfracturas o zonas de debilidad del feldespato; dichas fracturas son consecuencia de la descompresión que ha sufrido la roca al ser expuesta al ambiente superficial. Por otra parte, la localización preferencial de minerales neoformados es indicativo que el proceso de síntesis de arcillas sobre los feldspatos es producto de la cristalización a partir de disoluciones acuosas que penetran en las cavidades de las microfracturas; concordando esto con la propuesta de Banfield y Eggleton (1990) quienes indican que la formación de algunos productos protocristalinos de meteorización puede ocurrir a través de procesos de reprecipitación.

Las Figuras 28a y 28b corresponden a la zona del halo de alteración de la roca mostrada anteriormente en las Figuras 10 y 11. Ambas imágenes corresponde a un cristal de plagioclasa que ha sido sometido a un proceso de meteorización incipiente, dado que aún puede apreciarse parte de su maclado (b). Por otra parte también puede observarse claramente fracturas del cristal (a), así como la presencia de cavidades en color oscuro; además de la existencia de una fase mineral (A) de color verde claro (probablemente minerales arcillosos del grupo de la illita, en virtud que dichas arcillas son productos característicos de alteración de las plagioclasas), que se extiende de manera perpendicular a las microfracturas y que coinciden en orientación con los planos de maclado mostrados en la Figura 28b, característicos de la oligoclasa. Esta evidencia

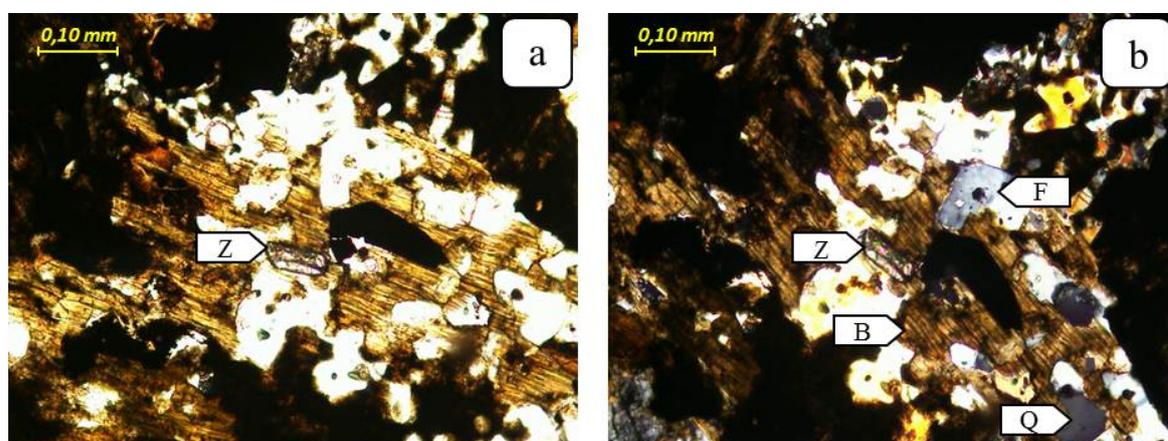
refuerza la idea que la disolución procede por ataque preferencial en sitios de debilidad favorecidos energéticamente, tales como: clivajes, planos de maclado y fracturas (Berner y Holdren, 1977; Nixon, 1979). De igual forma se muestra una cavidad (C) que se ha favorecido por el desarrollo de microfracturas, así como la formación de nuevos minerales. Por otro lado puede observarse la existencia de una porción de la plagioclasa (Oligoclasa) que no ha experimentado alteración (P).



**Figura 28.** Plagioclasa (Oligoclasa) maclada con alteración a minerales arcillosos del grupo de la illita. a) Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.

En la siguiente sección fina se muestra un conjunto de minerales de la roca, los cuales aún preservan la textura granítica (textura reliquia) (Figura 29). Allí se observa en la parte central un pequeño cristal euhedral de circón (Z); identificado por su relieve notable, alta birrefringencia y extinción paralela. Este circón se encuentra rodeado de mica biotita alterada (B), cuarzo (Q), así como por un cristal de feldespato (F), el cual presenta poca evidencia de alteración en su periferia; esto confirma la mayor resistencia del feldespato al proceso de meteorización al compararlo con la biotita. Una de las características del circón es la resistencia al proceso de meteorización; de allí que sea clasificado como un mineral resistato, a diferencia de la biotita y el feldespato que son más propensos a la alteración. Por su parte, el comienzo de la alteración de la biotita está caracterizado por la fragmentación a lo largo de planos de debilidad, que conduce a un proceso de cloritización, además de la presencia de óxidos de hierro dispersos, otro indicio del comienzo de alteración de la biotita es la formación de la estructura en forma de escoba en los bordes de la mica.

Por otro lado, las características observadas en la biotita podrían coincidir con la propuesta realizada por Banfield y Eggleton en 1988, los cuales indican que en la primera etapa de alteración de la biotita ocurre el desarrollo de una interstratificación biotita/vermiculita, con cantidades menores de caolinita y goethita asociada, sin que ocurra un incremento global de volumen, requiriéndose para ello sólo la adición de agua. La posibilidad de corroborar efectivamente la formación de la interstratificación indicada, parte por la realización de un análisis a través de microscopía electrónica de transmisión y la obtención de un patrón de difracción electrónica característico.



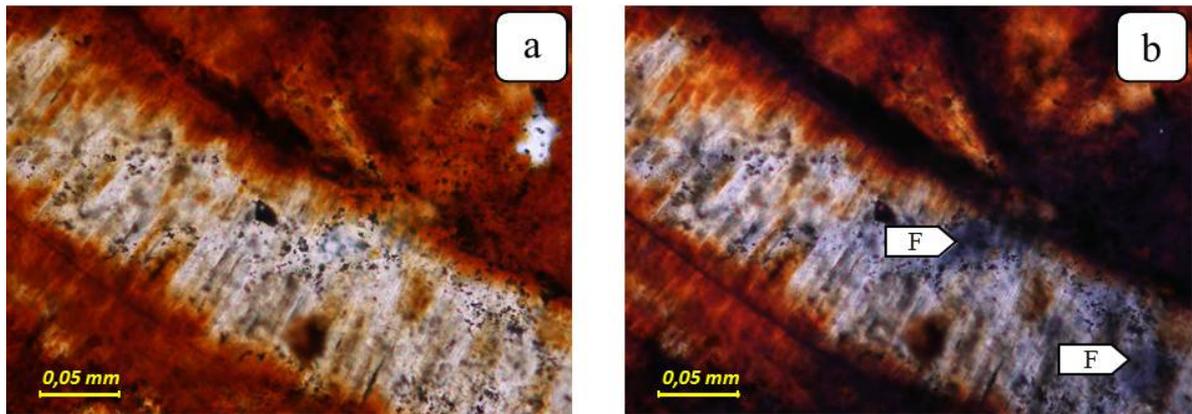
**Figura 29.** Pequeño cristal de circón (Z), con biotita (B), cuarzo (Q) y feldespato alterado (F). a) Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.

Por su parte, el feldespato (F) presenta débiles signos de alteración hacia la periferia, indicando esto que la alteración comienza en la superficie del cristal y la misma debe estar asociada a dislocaciones, depresiones, clivaje y/o fracturas (Banfield y Eggleton, 1990). Los diferentes grados de alteración observados en la biotita y en el feldespato, así como la no alteración del circón, reafirman la estabilidad relativa de estos minerales, y concuerda con lo establecido por Goldich (1938), para este grado de alteración de las rocas.

Al incrementarse el grado de meteorización, se compromete la estabilidad termodinámica de los minerales expuestos al proceso de meteorización, la cual ocasiona que algunas especies solubles tales como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , sean movilizadas, provocando de esta forma un enriquecimiento relativo de las especies tales como Al, Fe y Ti, de aquí que los cambios químicos

y mineralógicos vayan acompañados por cambios en la morfología (Figura 30). La estructura curvada observada en ambas micrografías corresponde a la denominada caolinita en forma de libro o caolinita vermiforme, descrita por Keller 1978; Tazaki, 1981 y Fentaw y Mengistu, 1998. En dicha estructura el color amarillo pálido corresponde a la presencia de caolinita, mientras que la coloración rojiza está asociada a oxihidróxidos de Fe (goethita); por su parte, el color marrón oscuro corresponde probablemente a la hematita. La presencia de goethita y hematita, indica un grado de meteorización intermedia, según la clasificación de Kronberg y Nesbitt (1981). Un detalle significativo de la Figura 30b es la presencia de un relicto de feldespato; evidenciado por la existencia de dos pequeñas zonas de color gris (F).

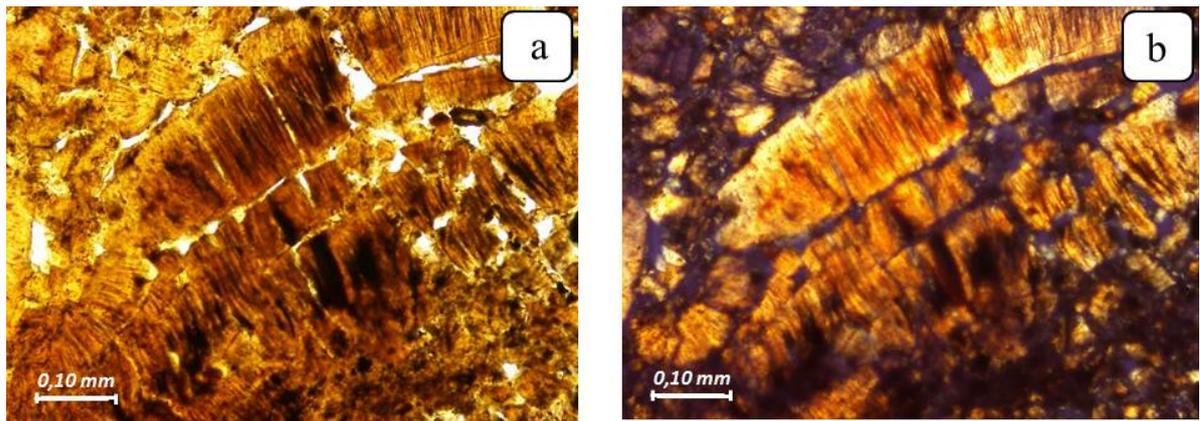
Por su parte, la presencia de caolinita indica un incremento en el grado de meteorización, como consecuencia de la hidrólisis experimentada por el feldespato, lo que se traduce en un enriquecimiento relativo de Al. De igual forma, la existencia de oxihidróxidos de Fe, así como de hematita, evidencian la poca movilidad del Fe en el ambiente de meteorización. Es importante resaltar que la alteración del feldespato a caolinita debió comenzar desde la periferia del feldespato hacia la parte interna del mismo, dado que puede observarse en la parte central de la estructura en forma de libro un relicto del feldespato (F).



**Figura 30.** Relicto de Feldespato alterándose a caolinita en presencia de un gran contenido de goethita y cantidades menores de hematita. a) Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.

Luego de formarse la caolinita con morfología tipo libro, la estructura es debilitada como consecuencia del avance del proceso de meteorización, tal como puede apreciarse en ambas imágenes de la Figura 31. La coloración amarilla corresponde a la presencia de caolinita, mientras que la rojiza corresponde a la goethita y la marrón oscura a hematita. De igual forma, puede observarse el incremento en el grado de meteorización respecto a la Figura 30, dada la inexistencia de relictos de feldespato. Es importante señalar que las imágenes corresponden a las muestras del saprolito, la cual presenta costras de óxidos de Fe (Figuras 14 y 15). Dada la presencia de caolinita, goethita y hematita, se puede afirmar que presenta un grado de meteorización avanzada.

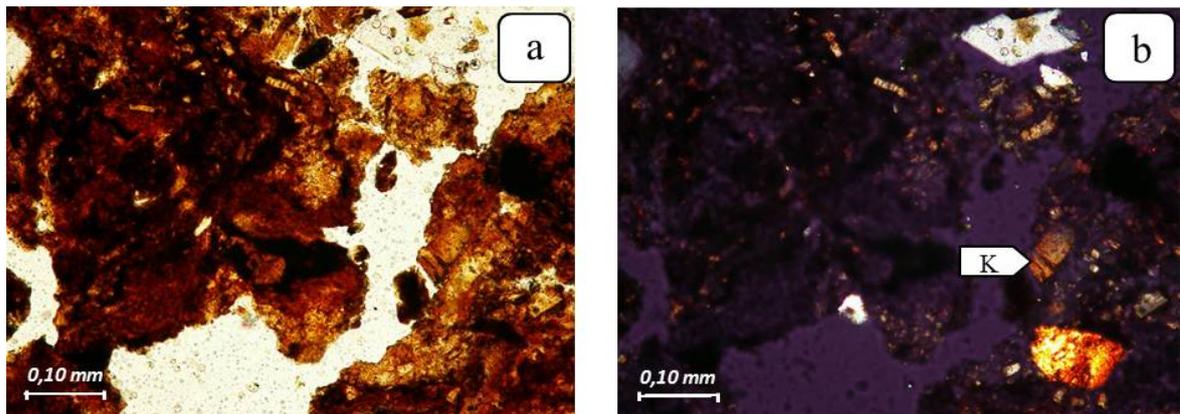
Por otra parte, un nuevo indicio que corrobora el incremento en el grado de meteorización de esta muestra es el debilitamiento de la estructura en forma de libro de la caolinita, la cual ha perdido continuidad, observándose distintas fracturas a lo largo de las venillas. Es también indicativa del incremento en el grado de alteración la presencia de una mayor abundancia de goethita y hematita.



**Figura 31.** Caolinita tipo libro, producto de la alteración del feldespato, con presencia de goethita y hematita. a) Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.

A medida que el proceso de meteorización se hace extremo (Figura 32), se observan sólo los minerales goethita y hematita, dado que también se incrementa la hidrólisis sobre la caolinita, ocasionando su desilificación y posterior desaparición. La goethita y la hematita son fácilmente reconocibles debido al color marrón rojizo claro del primero y el segundo por un marrón bastante oscuro (Figura 32a). Un detalle interesante que puede observarse en esta figura es la presencia de un pequeño fragmento de caolinita en forma de libro hacia la parte inferior derecha de la imagen (K). Esto es debido a la preservación del mismo dentro de costras de hematita y goethita, evitándose su alteración. Es importante recordar que la caolinita al no estar favorecida termodinámicamente bajo las condiciones del ambiente superficial debería alterarse a gibbsita.

Las tres muestras de rocas estudiadas a través de las distintas secciones finas, han mostrado consistencia entre los resultados mineralógicos y el comportamiento de los elementos mayoritarios (Al, Fe y Si) reportados por Dávila (1998), Rodríguez (1998) y Rodríguez (2000). En este sentido, puede decirse que los minerales que contienen especies potencialmente solubles, tales como:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , además de elementos fácilmente oxidables como el  $\text{Fe}^{2+}$ , son los que experimentan un mayor grado de alteración.



**Figura 32.** Hematita y goethita con relictos de caolinita tipo libro. a) Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.

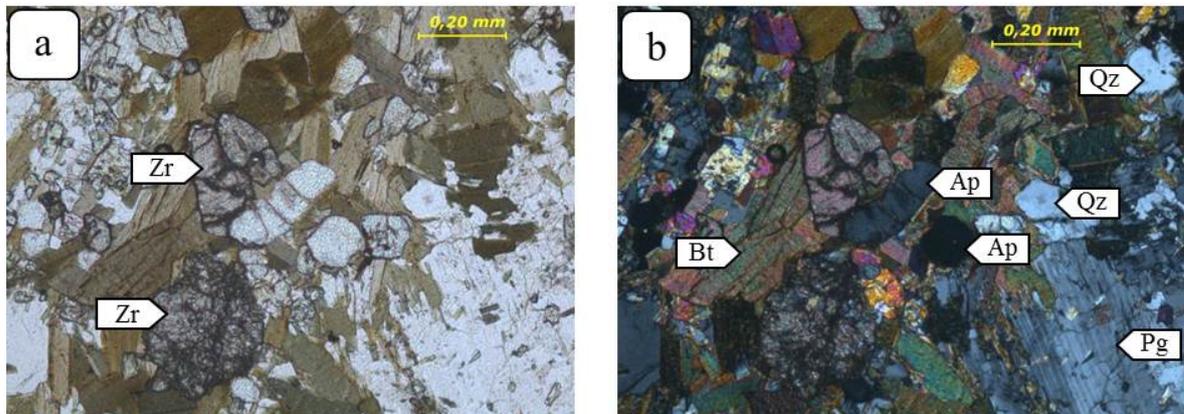
Por otra parte, la alteración del feldespato potásico (ortoclasa) está controlada por la debilidad estructural, la cual es apreciada a través de microfracturas producidas por la descompresión. Este sistema de microfracturas es la vía a través de la cual circulan las soluciones acuosas que promueven la disolución del mineral, así como la formación de nuevos minerales tales como las arcillas.

Por su parte, la plagioclasa (oligoclasa) presenta un mayor grado de alteración que el feldespato potásico, dado que puede apreciarse la existencia de cavidades generadas por la disolución del mineral. Este mayor grado de alteración, respecto al del feldespato es consistente con el orden relativo de estabilidad mineral propuesto por Goldich (1938).

### **Granito de Santa Rosalía**

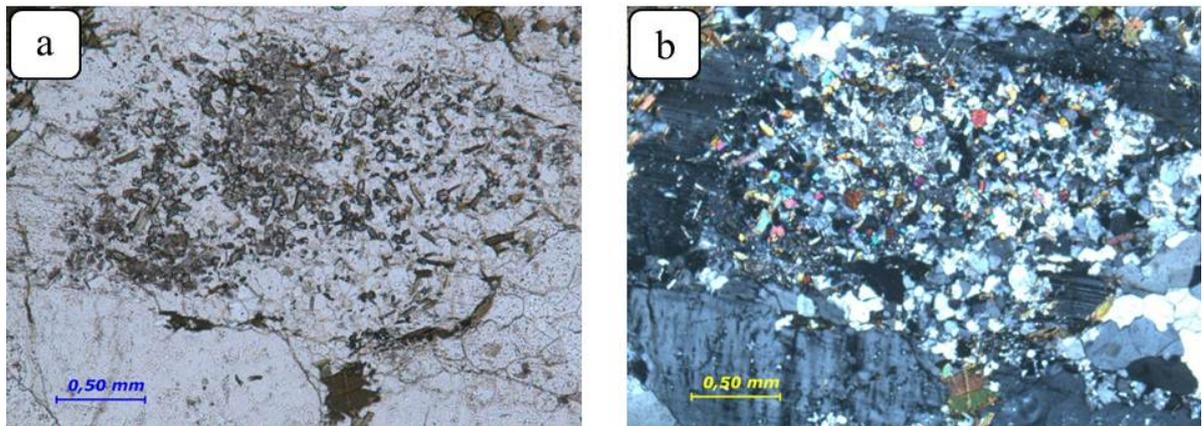
A continuación se presenta el análisis mineralógico de las cuatro (4) muestras de rocas del Granito de Santa Rosalía, las cuales presentan distintos grados de alteración, como consecuencia del desarrollo del proceso de meteorización. Las figuras 33, 34 y 35 corresponden a la roca fresca del Granito de Santa Rosalía.

En las microfotografías de la Figura 33 puede apreciarse la mineralogía característica reportada previamente para el Granito de Santa Rosalía por Ríos (1972).



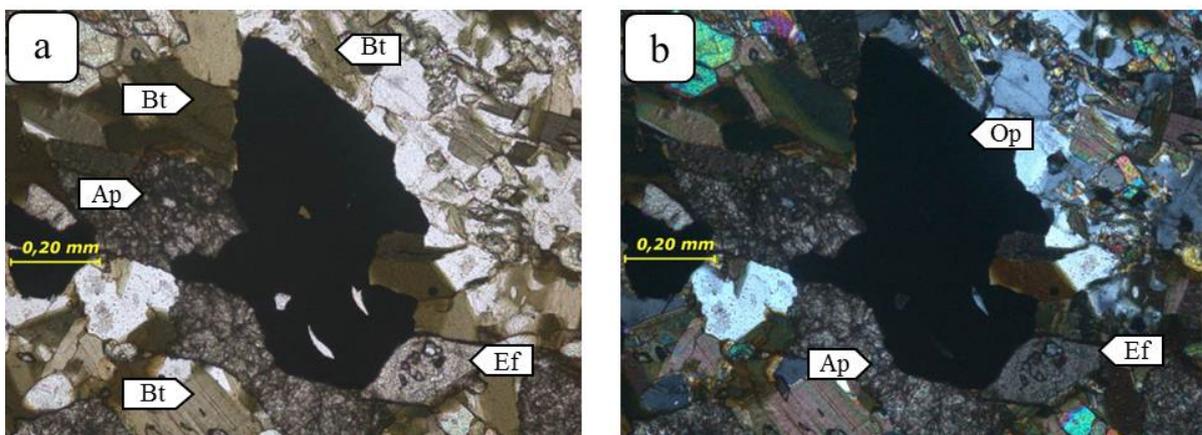
**Figura 33.** Biotita (Bt), Apatito (Ap), Plagioclasa (Pg), Cuarzo (Qz) y circón (Zr). a) Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.

Claramente son distinguibles los circones anhedrales y el apatito por el alto relieve que muestran, siendo el del circón mayor que en el apatito. La biotita es distinguible por su color marrón (Figura 33a) con nícoles paralelos, así como su fuerte pleocroísmo y alta birrefringencia con nícoles paralelos, cabe destacar que la biotita es el único mineral ferromagnesiano que predomina en esta roca. De igual forma es notable el maclado característico de las plagioclasas. Esta roca a pesar de ser descrita en muestra de mano como roca fresca, exhibe en sección fina evidencias de alteración, lo que indica un grado de meteorización incipiente. Esto se observa en detalle en la Figura 34, donde puede apreciarse la epidotización de la plagioclasa, la cual a su vez es reconocida dado su maclado hacia la periferia del cristal, mientras que en la parte central del cristal es donde aparecen los cristales euhedrales de epidoto.



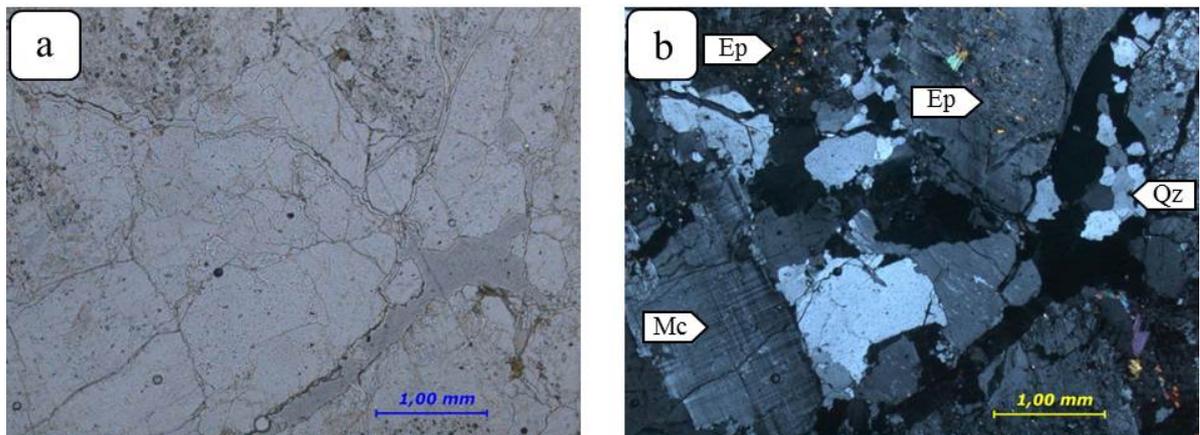
**Figura 34.** Epidotización de la plagioclasa. a) Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.

El desarrollo de la epidotización mostrado en la figura anterior sugiere que desde las etapas iniciales de la meteorización los fluidos enriquecidos en metales alcalinos solubles y ácido ortosilícico ( $H_4SiO_4$ ) penetran a través de microfracturas y espacios de poros intercristalinos e intracristalinos promoviendo la síntesis de minerales neoformados. Esto confirma que la formación de estos últimos ocurre de forma preferencial en lugares favorecidos energéticamente, tal es el caso de los planos de maclado (Berner y Holdren, 1977; Nixon, 1979).



**Figura 35.** Presencia de opacos (Op), esfena (Ef), apatito (Ap) y biotita (Bt). a) Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.

En el Granito de Santa Rosalía uno de los minerales accesorios reportado por Ríos (1972) es la esfena, este mineral es conocido también como titanita [ $\text{CaTiO}(\text{SiO}_4)$ ] y se caracteriza por exhibir su forma de cuña. El cristal de esfena mostrado en la Figura 35 (a y b) es un mineral secundario que se ha formado como consecuencia de la alteración de la ilmenita (mineral opaco) y el apatito. La esfena es fácilmente identificada por su mayor relieve y la forma característica de cuña de los cristales.



**Figura 36.** Poros y Fracturas rellenas de sílice y bálsamo. Microclino (Mc) con maclado tartán. Epidoto (Ep) y Cuarzo (Qz). Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.

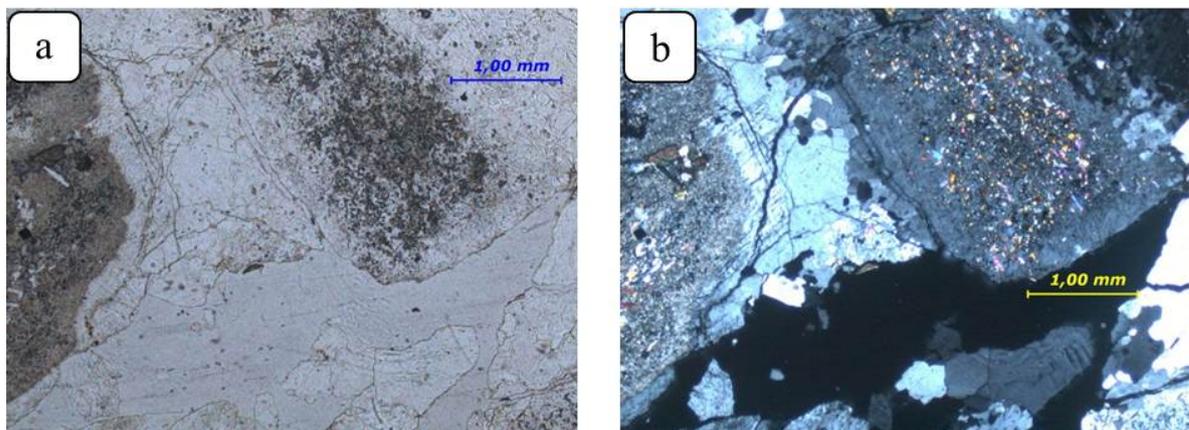
Las figuras 36 y 37 son las micrografías correspondientes al saprolito (Figura 18). Aquí puede apreciarse un conjunto de fracturas inter e intragranulares las cuales están rellenas de sílice como consecuencia de la desilificación que han experimentado los minerales preexistentes. Es de hacer notar que la abundancia de fracturas ocasiona la gran friabilidad del saprolito y desde el punto de vista evolutivo primero se generan las fracturas, las cuales permiten que circulen las soluciones con alto contenido de ácido ortosilícico y posteriormente a partir de estas soluciones precipita la sílice.

Por su parte, en la Figura 36b, puede observarse el mineral microclino con su maclado tartán, además de cristales anhedrales de cuarzo, así como también la epidotización de la plagioclasa. La presencia de fracturas en la roca probablemente se deba a un proceso de descompresión experimentado por la misma, dado que los bordes de las fracturas coinciden, lo que lleva a

sugerir que el relleno de las fracturas con sílice es un proceso posterior a la formación de las mismas.

La Figura 37, de manera similar, presenta un patrón de fracturas inter e intragranular, en algunos casos con fracturas lineales, las cuales están controladas por el clivaje y el maclado, mientras que en otras no, lo cual indica un predominio de la meteorización física (Scarciglia et al, 2005). Una característica particular que puede apreciarse en la micrografía 37b es la epidotización de la plagioclasa mostrando bordes limpios, la cual es consecuencia de la serie de reacción continua propuesta por Bowen. Durante la cristalización magmática las plagioclasas ricas en calcio cristalizan primero y posteriormente lo hacen las plagioclasas con mayor contenido de sodio, enriqueciéndose la zona más interna de los cristales de plagioclasa con calcio, mientras que en los bordes se incrementa el contenido de plagioclasa sódica.

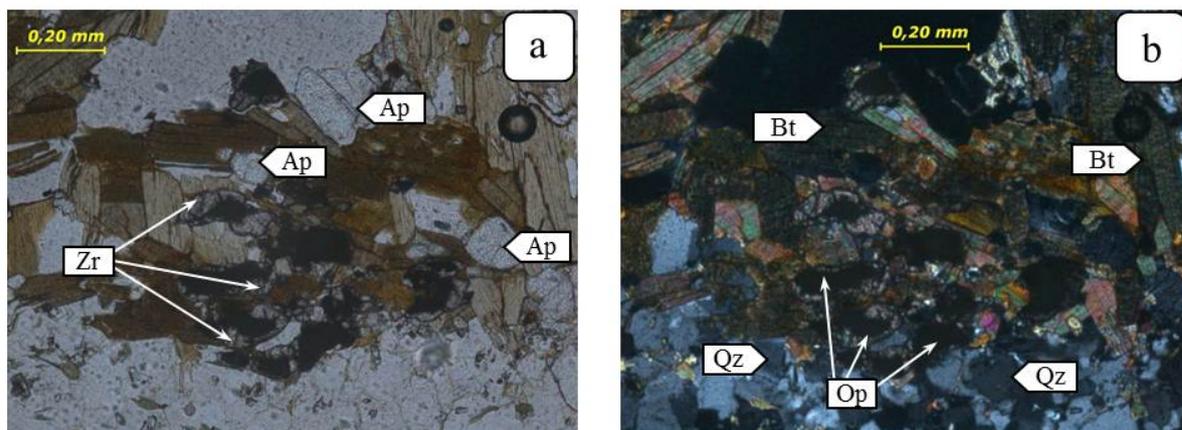
Una vez que un cristal de plagioclasa es expuesto al proceso de epidotización, este se verá favorecido en la zona interna del cristal dado que es allí donde existe la mayor inestabilidad termodinámica producto del mayor contenido de calcio, observándose de esta manera la epidotización en el núcleo del cristal, mientras que hacia los bordes del mismo al estar más enriquecidos en sodio presentará bordes limpios de epidotización.



**Figura 37.** Poros y fracturas rellenas de sílice y bálsamo. Plagioclasa epidotizada. Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.

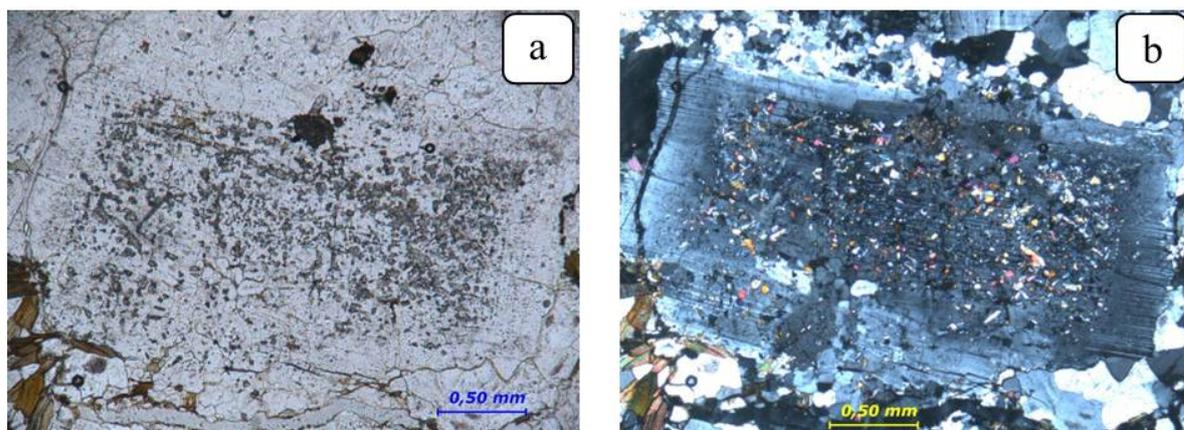
Las Figuras 36 y 37, también evidencian las llamadas “surface etching” o superficies grabadas, las cuales son consecuencia del proceso de meteorización química, el cual va desgastando la superficie de los cristales debido a la desilificación y desalcalinización.

Seguidamente se presentan las micrografías asociadas a la roca granítica que presenta un grado de meteorización intermedia y que es fácilmente deleznable. Esta roca se diferencia de la anterior en el incremento en el contenido de óxidos de hierro. La afirmación anterior está sustentada en la Figura 38, en la cual puede apreciarse la existencia de minerales opacos, los cuales colindan con la biotita. Esto sugiere que el mineral observado debe ser hematita formada por la alteración de la biotita. Por otro lado, también son identificados minerales como apatito, circón y cuarzo.



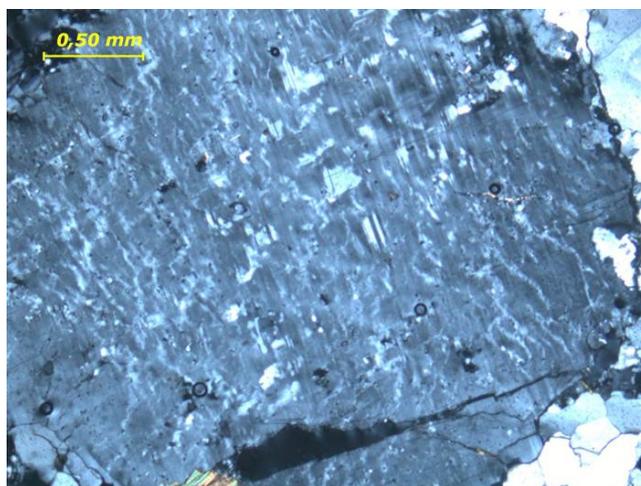
**Figura 38.** Biotita (Bt), apatito (Ap), circón (Zr), cuarzo (Qz) y opacos (Op). a) Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.

Por otra parte, algunos de los cristales de biotita comienzan a separarse parcialmente en fragmentos a lo largo de los planos de clivaje, mientras que otros exhiben bordes redondeados, lo cual confirma el comienzo del proceso de alteración de este mineral.



**Figura 39.** Epidotización de la plagioclasa mostrando bordes limpios. a) Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.

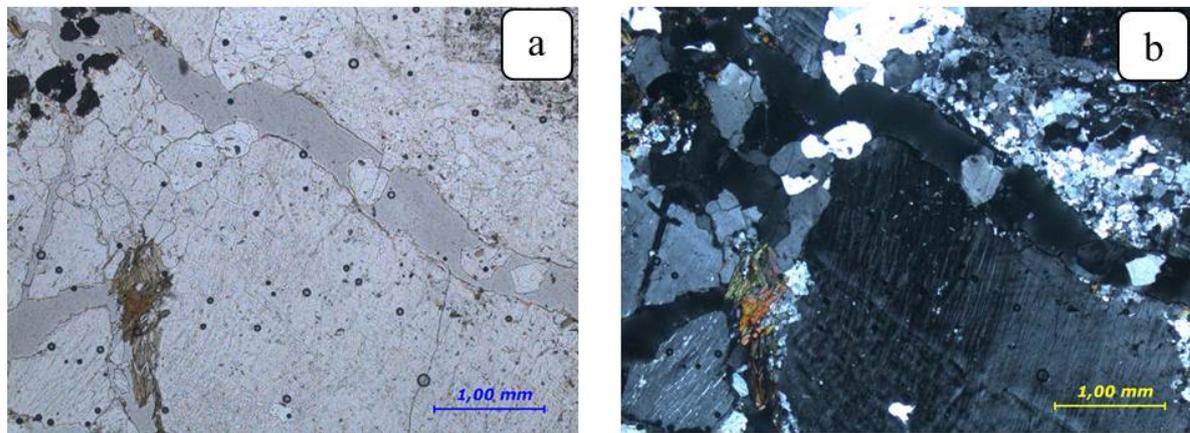
En lo que respecta a la Figura 39, puede notarse claramente como la epidotización de la plagioclasa está localizada en la parte interna del cristal, mostrando bordes en los cuales no ocurre la epidotización (bordes limpios). Como se comentó anteriormente, dicha epidotización es consecuencia de un mayor contenido de calcio en la parte interna del cristal respecto a los bordes del mismo, en los cuales el contenido de sodio es mayor.



**Figura 40.** Feldespato potásico perthítico.

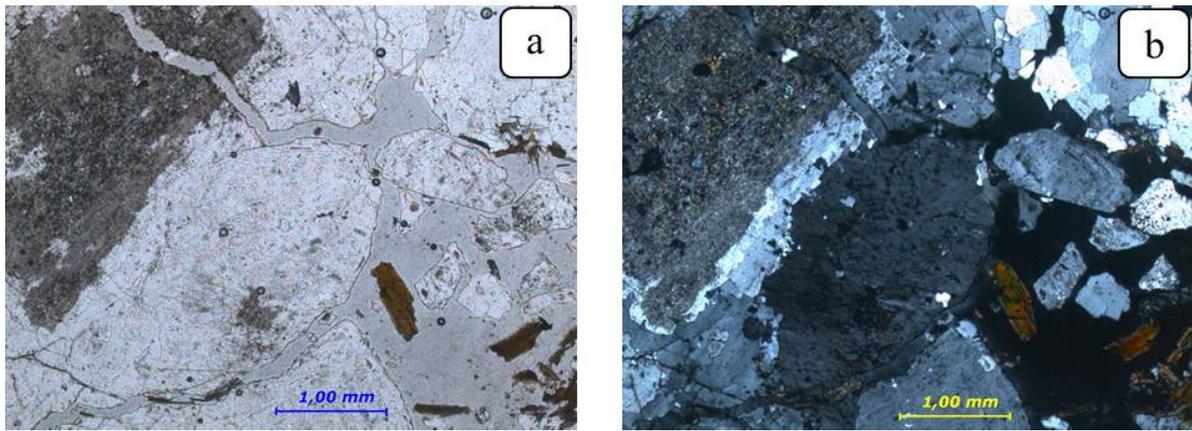
En lo concerniente a la micrografía de mostrada en la Figura 40, puede apreciarse un gran cristal de feldespato potásico, el cual presenta inclusiones de plagioclasa, lo cual genera una textura perthítica. Es apreciable hacia la parte inferior de la micrografía una fractura de descompresión, la

cual ha sido rellenada por sílice, dado el incremento en la desilificación de los minerales preexistentes.



**Figura 41.** Fracturas rellenas de sílice. a) Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.

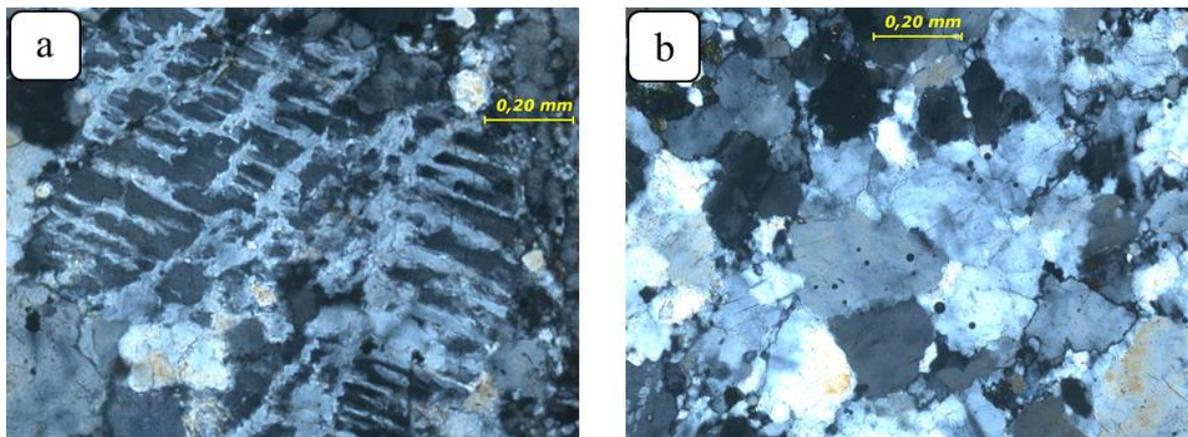
Las micrografías de la roca con grado de alteración intermedio del Granito de Santa Rosalía (Figura 20) son mostradas en las figuras 41 y 42. La primera exhibe un patrón de fracturas rellenas de sílice ( $\text{SiO}_2$ ). Es interesante observar (Figura 41a) que dentro de la fractura más amplia aparecen tres (3) cristales que fueron arrastrados por los fluidos ricos en sílice ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ), quedando atrapados durante la precipitación del  $\text{SiO}_2$ . Por otro lado, se puede observar que la gran fractura se desarrolla entre los límites de separación del cristal de feldespato y el grupo de cristales de cuarzo. Por su parte, la Figura 42 exhibe un cristal de plagioclasa epidotizada con bordes limpios que ha sido fracturado por descompresión y posteriormente la fractura se ha rellenado con sílice. La gran cantidad de poros que exhibe la roca en sección fina se evidencia en la fácil disgregación que experimenta toda la roca.



**Figura 42.** Fracturas rellenas de sílice y poro relleno con bálsamo. a) Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.

### Formación Caicara

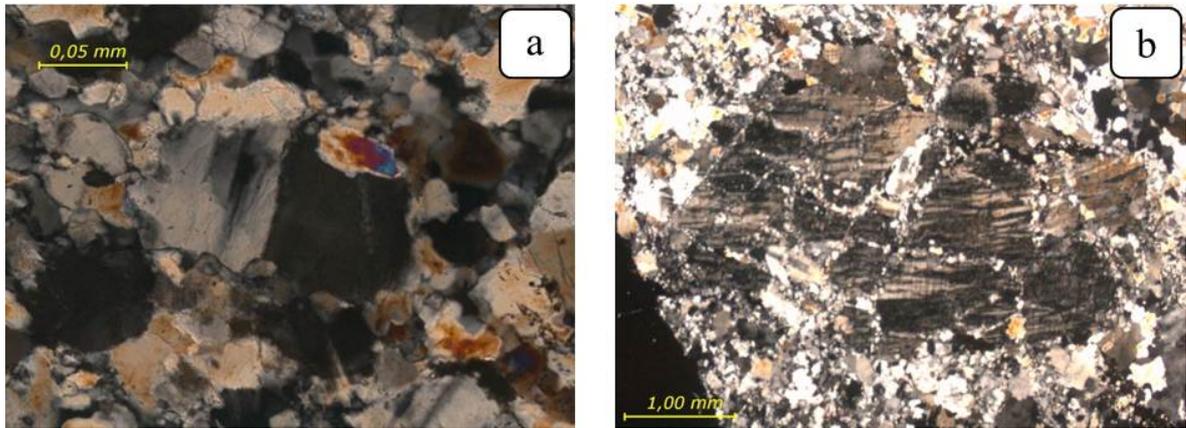
En la presente sección se expondrán las micrografías correspondientes a las rocas mostradas en las figuras 22 a 26. Resulta útil recordar que las primeras cuatro rocas corresponden a riolitas con distintos grados de meteorización y la quinta roca (Figura 26) es una riolita que exhibe un fuerte bandeamiento de minerales máficos.



**Figura 43.** a) Pertita (Microclino-Plagioclasa). b) Cristales de cuarzo y feldespato potásico.

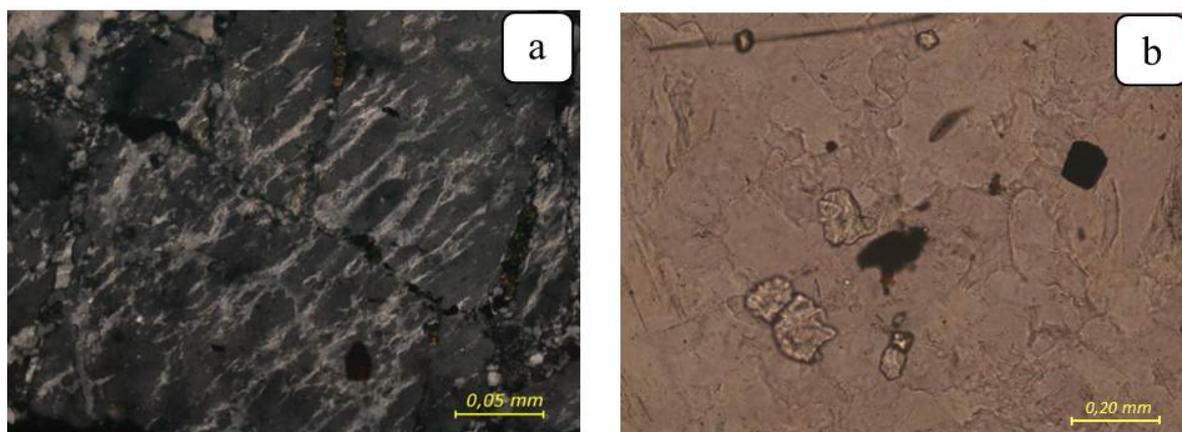
Las micrografías mostradas en la Figura 43, corresponden a la roca fresca (riolita) y fueron adquiridas con nicoles cruzados. Aquí se evidencia la textura pertítica del microclino y la plagioclasa sin rastros de alteración, así como también la disposición de un mozaico de cristales

de cuarzo y plagioclasa, sin alteración visible. Esta mineralogía observada concuerda con la mineralogía reportada por Ríos (1972).



**Figura 44.** a) Cristal de oligoclasa y cristal de moscovita. b) Microclino alterado.

Por otra parte, las micrografías de las figuras 44 y 45, ambas obtenidas con nícoles cruzados, corresponden a la riolita que exhibe meteorización incipiente (Figura 23). En la primera se puede apreciar en la parte central un cristal de oligoclasa que exhibe su maclado y sobre el mismo un pequeño cristal de mica moscovita (a), en la cual no hay evidencias de alteración. Por otro lado, en la Figura 44b puede notarse un cristal de microclino peritico alterado, el cual presenta gran cantidad de fracturas, las cuales al parecer están rellenas de sílice. El aspecto nublado del microclino, con su superficie alterada es indicativo de su meteorización la cual ocasiona un colapso de la estructura como consecuencia de la desilificación.

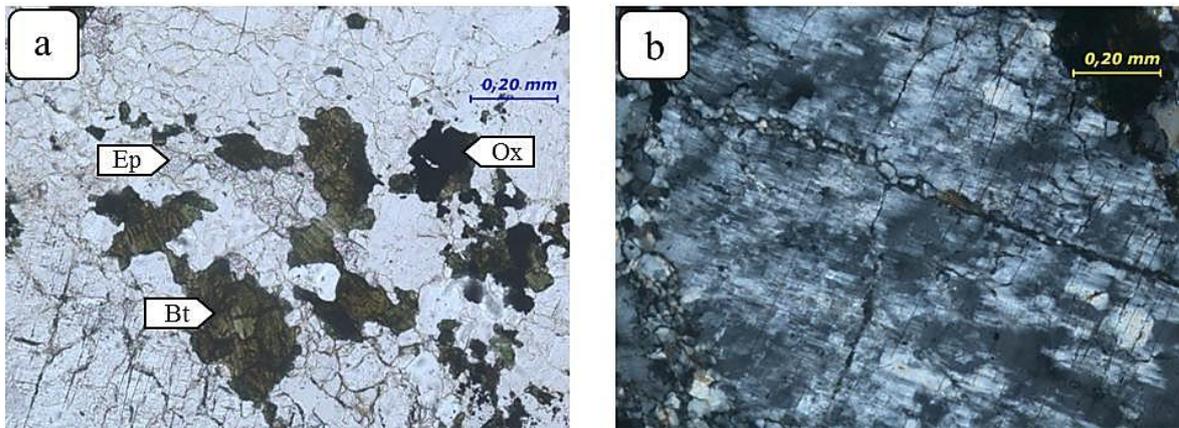


**Figura 45.** a) Feldespato perítico. b) Cristales de epidoto, cristal de pirita y óxidos de hierro.

En lo que respecta a la Figura 45, se puede apreciar en la imagen indicada con la letra a (nícoles cruzados) un gran cristal de feldespato perítico que presenta un patrón de fracturas las cuales se encuentran mineralizadas por sílice y en otros casos por circones, estos últimos son identificables por su mayor relieve y alta birrefringencia. De igual forma, puede apreciarse hacia la parte inferior de la imagen un cristal de circón aislado. Por su parte, la Figura 45b evidencia la existencia de cristales de epidoto, además de un cristal euhedral de pirita y óxidos de hierro, es importante indicar que esta micrografía a diferencia de la anterior fue obtenida con los nícoles paralelos.

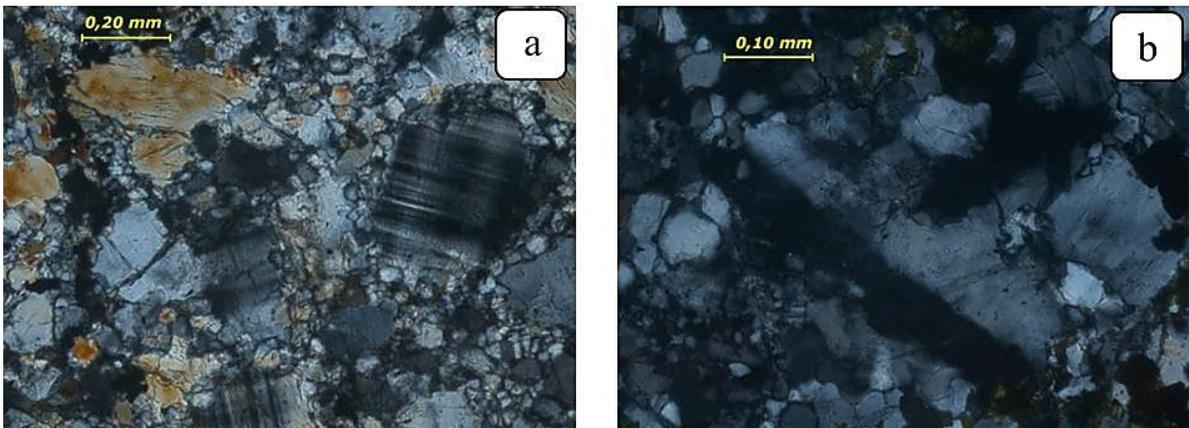
Las imágenes mostradas a continuación (Figuras 46 y 47), son micrografías obtenidas de la riolita que presenta un halo de alteración con grado de meteorización intermedia. La micrografía de la Figura 46a es obtenida con nícoles paralelos y en la misma se evidencia el incremento del grado de meteorización dado que aparecen óxidos de hierro, los cuales se presentan como mineral opaco. Resulta evidente que el origen de estos óxidos está asociado a la alteración de la biotita presente en la muestra dado su color marrón y tonalidades verdosas. Por su parte, los cristales de epidoto son fácilmente visualizados por su mayor relieve.

Los bordes redondeados de la biotita sugieren su alteración, al igual que las horadaciones que se pueden observar en algunos de los cristales, a pesar de no existir evidencias podría estar ocurriendo cloritización de algunos cristales de biotita.



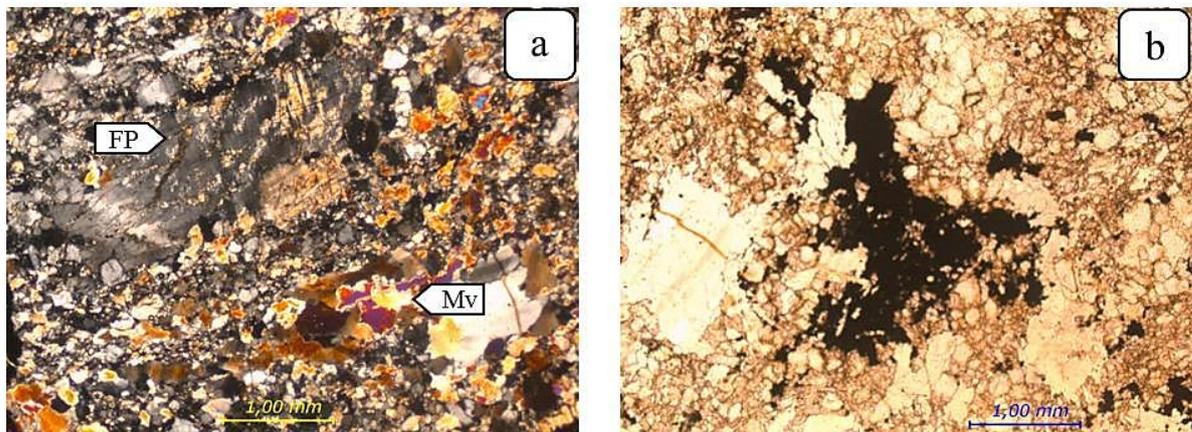
**Figura 46.** a) Biotita (Bt) , óxidos de hierro (Ox) y epidoto (Ep). b) Pertita microclinica con lámina de oligoclasa.

La micrografía correspondiente a la Figura 46b, obtenida con nícoles cruzados, evidencia una pertita microclínica con una delgada lámina de oligoclasa que atraviesa todo el cristal. En términos del proceso de meteorización esta micrografía no evidencia rasgos de alteración.



**Figura 47.** a) Microclino y cuarzo. b) Plagioclasa andesina.

Por su parte, la Figura 47, (nícoles cruzados) muestra el característico maclado del microclino, estando dichos cristales embebidos en una matriz de cristales anhedrales de cuarzo más pequeños. Para la Figura 47b, puede observarse un cristal de plagioclasa, en este caso en particular resulta ser andesina sin alteración, dado su ángulo de extinción y figura de interferencial biaxial.

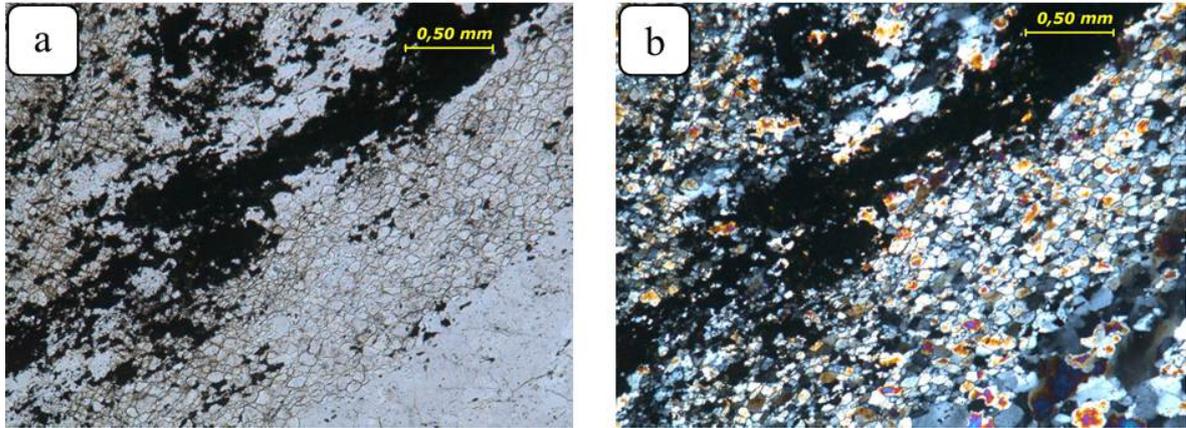


**Figura 48.** a) Feldespato perítico (FP), muscovita (Mv) y cuarzo. b) Óxido de hierro.

En lo concerniente a la riolita que tiene un grado de meteorización avanzada, se obtuvieron las micrografías mostradas en la Figura 48. La primera de esta micrografías (a) obtenida con nícoles cruzados, presenta un cristal de feldespato perítico, el cual se encuentra rodeado de una matriz de cuarzo, el aspecto borroso del feldespato indica que está alterándose. Por otro lado, es notable también la presencia de mica moscovita, la cual es un mineral accesorio en estas riolitas (Ríos, 1972). Por su parte, la Figura 48b, obtenida con nícoles paralelos, exhibe una gran área de un mineral opaco, el cual en este caso es óxido de hierro, indicando un mayor grado de meteorización.

Para finalizar, la Figura 49 corresponde a la roca que presenta alineación de minerales máficos, allí puede apreciarse, en ambas micrografías, la presencia de cristales de cuarzo subhedrales, los cuales han experimentado esfuerzos de compresión lo cual ha permitido deformarlos y obtener una alineación de estos cristales. También es notable la orientación de los óxidos de hierro, la cual es paralela al bandeamiento de cristales de cuarzo. Hasta este punto, la petrografía ha evidenciado características cristalinas que han permitido distinguir distintos minerales y algunas texturas que evidencian la transformación experimentada por algunos de ellos. Por otra parte, ha quedado en evidencia las limitaciones del análisis petrográfico, en cuanto al estudio morfológico de minerales opacos tales como los óxidos de hierro y titanio, así como en aquellos minerales con baja dureza como las arcillas, imposibilitando la preparación de las secciones finas, de aquí que

en la siguiente sección se presentaran los resultados obtenidos a través de la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).



**Figura 49.** Roca bandeada. Bandas de biotita y cuarzo. a) Nícoles paralelos, b) Nícoles cruzados.

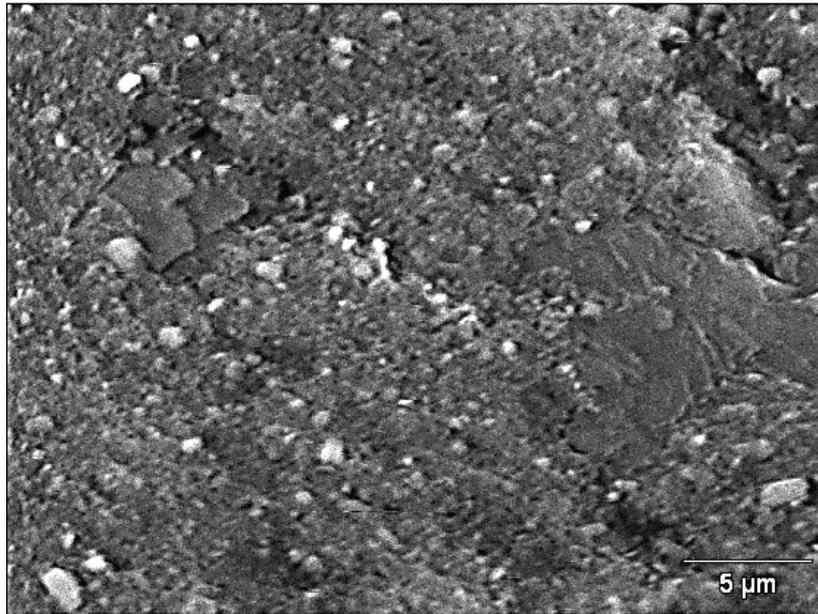
## **MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

Con el fin de estudiar los cambios morfológicos de las muestras de suelo, se utilizó la técnica de microscopia electrónica de barrido. Esta permite visualizar tamaños y formas de las partículas que han sido sintetizadas durante el desarrollo del proceso de meteorización, identificándose de esta manera los cambios asociados a las diferentes etapas del proceso.

### **Perfil de suelo asociado al Granito de El Parguaza**

Para obtener información que resultara contrastante y significativa, se procedió al estudio morfológico de dos muestras de bauxita producidas bajo condiciones extremas de meteorización del granito de El Parguaza, correspondientes a intervalos de 0-1 m y 36-37 m de profundidad; dado que el primer intervalo contiene el material más alterado y el segundo corresponde a uno de menor grado de alteración. De igual forma se realizó un estudio morfológico para las dos muestras de roca del mismo granito, las cuales exhibían el mayor grado de alteración; la primera de estas con un grado de meteorización intermedia (Figuras 12 y 13) y la segunda un grado avanzado (Figuras 14 y 15).

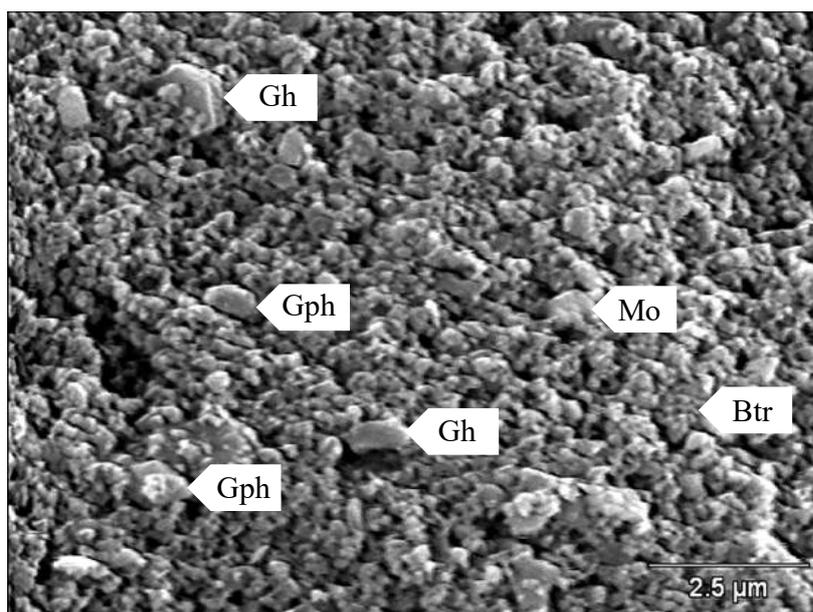
En la Figura 50, puede observarse el aspecto general del material correspondiente al intervalo 0-1 m del perfil del yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos. En esta micrografía puede apreciarse gran cantidad de pequeñas partículas de aspecto terroso las cuales no superan los 3  $\mu\text{m}$ , siendo similares a las mostradas por Rivillo et al (1979). Es importante observar el parecido con la gibbsita criptocristalina presentada por Horbe et al (2005) al estudiar el perfil de Paragominas en Brasil, desarrollado sobre areniscas arkósicas, pelitas y lutitas.



**Figura 50.** Partículas  $<63\ \mu\text{m}$  correspondiente al intervalo 0-1 m del perfil laterítico de Los Pijiguaos.

El estudio a detalle de este intervalo puede ser observado en la Figura 51. En esta micrografía puede apreciarse el pequeño tamaño de partículas individuales, las cuales no sobrepasan los  $0,5\ \mu\text{m}$  de diámetro; también es importante señalar que la mayoría de las partículas se encuentran formando agregados. Estos agregados corresponden a partículas de gibbsita cementadas por hematita y cantidades menores de goethita, siendo corroborado por la DRX. El aspecto terroso del material residual de este intervalo es muy similar a la gibbsita criptocristalina reportada por Horbe et al. (2005).

Es necesario resaltar la presencia de partículas de gibbsita que muestran una morfología hexagonal (Gh), así como otras pseudo hexagonales (Gph). Estos últimos cristales, así como algunos angulares y otros con formas irregulares son características distintivas de meteorización química (Horbe et al, 2005). Es de hacer notar que la meteorización química de la gibbsita está ocurriendo durante la meteorización extrema, dado que la muestra de suelo estudiada corresponde a la parte superior del perfil de meteorización, en donde existe exposición constante a períodos alternantes de lluvia y sequía. Es de hacer notar, que la alteración de la gibbsita podría estar asociada a un proceso de resilificación.

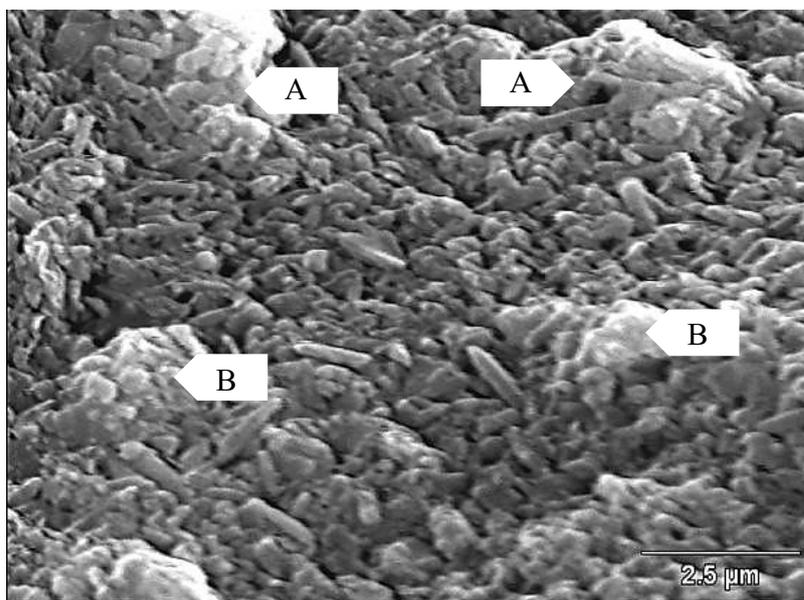


**Figura 51.** Material alterado <math><63\ \mu\text{m}</math> correspondiente al intervalo 0-1 m del perfil laterítico de Los Pijiguaos. Obsérvese el conglomerados de partículas, cristales de gibbsita hexagonal (Gh), pseudo-hexagonal (Gph), y texturas de micro-oolitas (Mo) y botroidal (Btr).

Es importante observar la presencia de agregados de partículas con texturas de micro-oolitas (Mo) y botroidales (Btr), las cuales se corresponden con hematita o goethita, lo que será corroborado por los análisis rayos X, termogravimétrico y espectroscopia de Infrarrojo. Las características anteriormente descritas sugieren que en la fracción tamaño arcilla comienzan a sintetizarse los minerales neoformados, la hematita que corresponde a una fase terminal de alteración, se presenta como pequeñas partículas que cementan a las partículas de mayor tamaño.

Por su parte, la gibbsita de este intervalo presenta distintos hábitos (hexagonales y pseudo-hexagonales) como consecuencia de la recristalización a la cual está sometida la parte superior del perfil. De aquí se puede inferir que la morfología pseudo-hexagonal de la gibbsita corresponde a microcristales que aún no han crecido lo suficiente para exhibir la característica morfología hexagonal, y la misma no debe confundirse con productos de deshidratación de la gibbsita, tal como la boehmita, dado que los espectros de DRX, el ATG e IR no indican la presencia de este mineral.

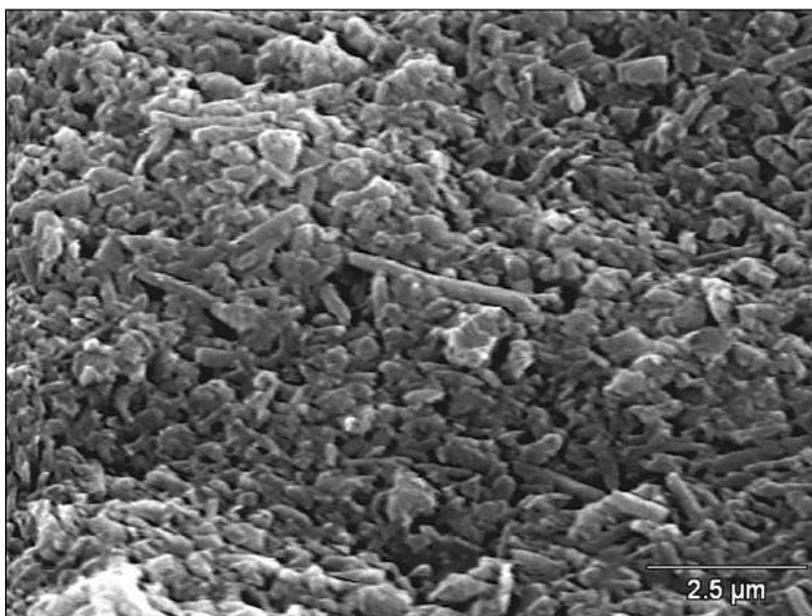
Las Figuras 52 y 53 corresponden al material residual del intervalo 36-37 m. Ambas imágenes muestran la morfología característica de la halloysita tubular, similares a las descritas por Adamo et al (2001), De Oliveira et al (2007) y Etame et al (2009). La mayoría de estas partículas de halloysita tubular están bastante sueltas, sin embargo, también se presenta en forma de agregados de halloysita (A). Estos últimos muestran interdigitación de los tubos de halloysita, aunque la longitud de los mismos es mucho menor a los que se encuentran sueltos. Dada la presencia de otros agregados de partículas (B) que muestran aspecto terroso, pareciera que los agregados de halloysita se encuentran realmente aglomerados por la presencia tal vez de goethita, dado que es un mineral de hierro que tiende a actuar como agente cementante, a la vez que es el mineral de hierro más hidratado que podría esperarse, dada la profundidad del intervalo.



**Figura 52.** Material alterado  $<63 \mu\text{m}$  correspondiente al intervalo 36-37 m del perfil laterítico de Los Pijiguaos. Obsérvese la abundancia de partículas alargadas de halloysita, así como también la presencia de masas de agregados tubulares (A) y masas de agregados de partículas terrosas (B).

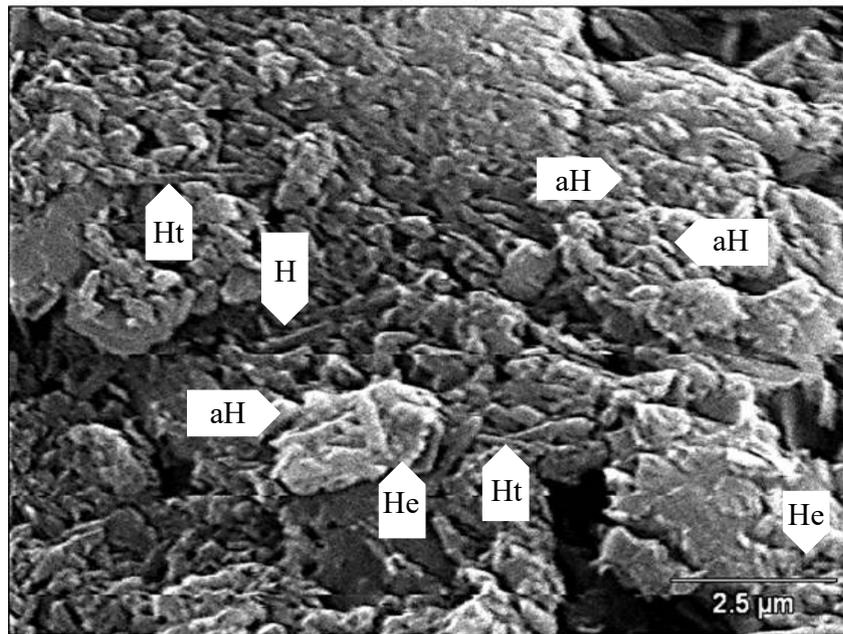
Es importante observar, que los microtubos de halloysita no presentan abertura en ninguno de sus extremos, como es distintivo en este mineral; así como el hecho que a mayor longitud del tubo, se observa que el diámetro del mismo no permanece constante. Esto probablemente sea debido a la

presencia de impurezas, particularmente de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dentro de la estructura cristalina de la halloysita tubular, tal como sugieren Tazaki y Fyfe (1987) en su estudio de arcillas primitivas precursoras formadas sobre feldespato potásico, en el cual describen la presencia de halloysita tubular con protuberancias a lo largo de dichas partículas.



**Figura 53.** Detalle del material alterado  $<63 \mu\text{m}$  correspondiente al intervalo 36-37 m del perfil laterítico de Los Pijiguaos. Obsérvese claramente que la partícula alargada en el centro de la imagen supera escasamente los  $2,5 \mu\text{m}$ .

La Figura 54 muestra varias características de una posible secuencia de evolución de la halloysita, la cual comienza con el desarrollo de halloysita esferoidal (He), la cual posteriormente forma agregados de partículas esféricas que poseen un aspecto botroidal (aH); el desarrollo de la estructura esférica está sustentado por los trabajos de Tazaki y Fyfe (1987); Adamo et al (2001) y Certini et al (2006). Luego la halloysita esférica evoluciona a tubos de halloysita bien desarrollados (H) y por último, los tubos de halloysita muestran variaciones en su espesor (Ht), asociadas a la desilificación, la cual es consecuencia del incremento en el grado de meteorización.

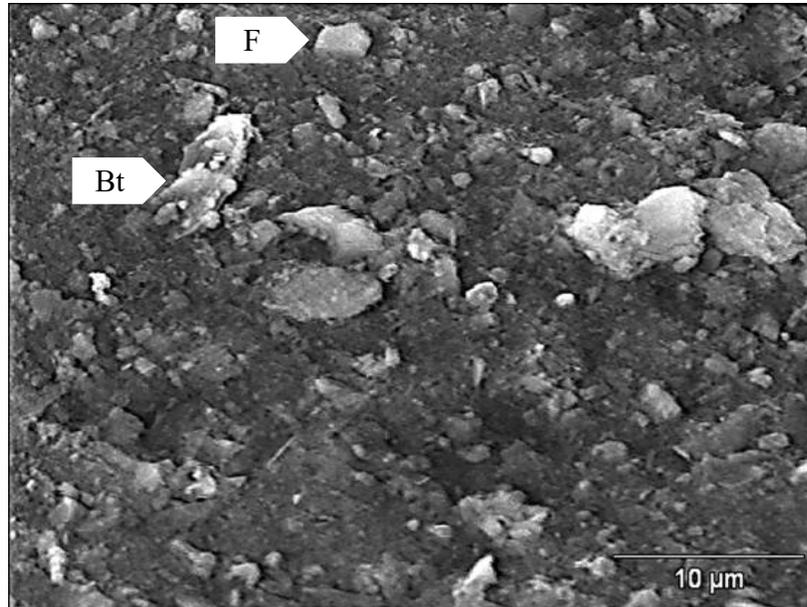


**Figura 54.** Detalle del material alterado  $<63 \mu\text{m}$  correspondiente al intervalo 36-37 m del perfil laterítico de Los Pijiguaos. Halloysita (H), agregados de partículas (aH) y halloysita esférica (He).

Por otra parte, cuando la halloysita tubular no está completamente desarrollada, se forman agregados en los cuales los tubos están interdigitados (aH), de tal manera que la agitación ultrasónica no logra separarlos completamente. Es importante señalar que los tubos de halloysita cuando están bien desarrollados alcanzan longitudes de un poco más de  $2,5 \mu\text{m}$ , mientras que en su forma esférica sus diámetros son menores a  $0,5 \mu\text{m}$ .

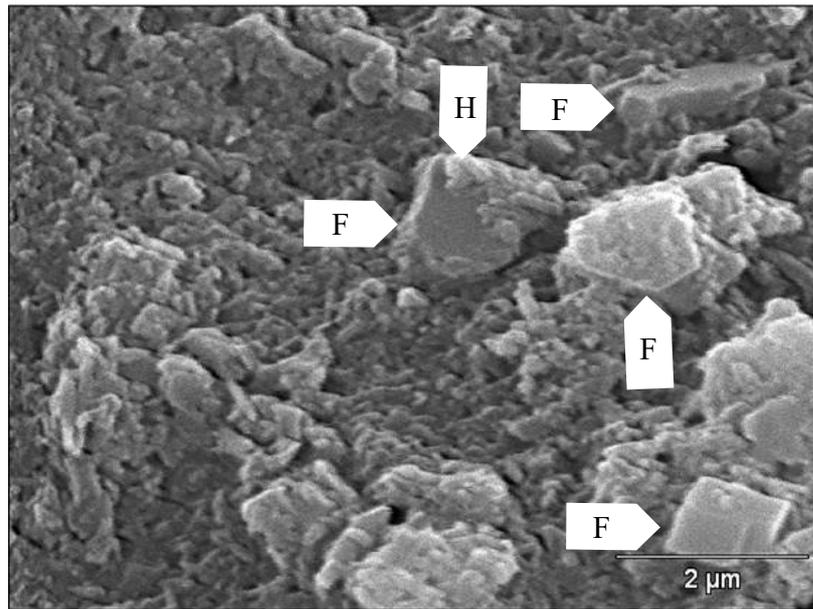
Con el fin de comparar los cambios morfológicos de los minerales neoformados durante las primeras etapas del proceso de meteorización, se procedió a estudiar el material alterado presente en las rocas con diferentes estadios de alteración. La Figura 55, muestra el aspecto general del material alterado ( $< 63 \mu\text{m}$ ) perteneciente a la roca que presenta un grado de meteorización intermedia. Allí puede observarse la presencia de algunas partículas grandes que superan los  $5 \mu\text{m}$ , entre las que se observa una partícula con hábito hojoso, la cual concuerda con el mineral biotita (Bt). La presencia de este mineral en la muestra es consistente con el grado de alteración de la roca, dado que es un saprolito con un grado de meteorización intermedio que exhibe textura

granítica, tal como fue sustentado por el estudio petrográfico. También se puede apreciar una pequeña partícula, la cual podría ser de feldespato potásico (F) alterándose a halloysita.



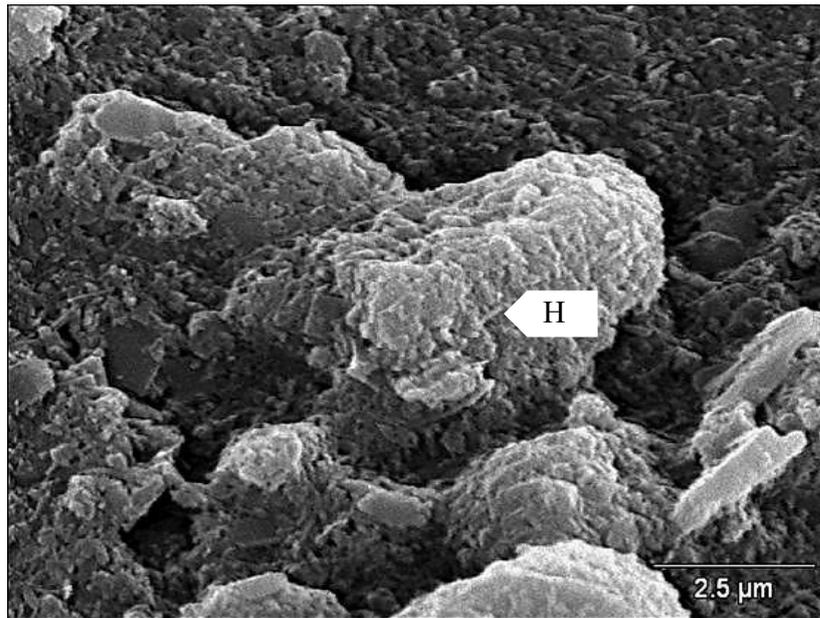
**Figura 55.** Aspecto general del material alterado  $<63 \mu\text{m}$  obtenido de una roca con meteorización intermedia luego de la dispersión ultrasónica. Biotita (Bt), Feldespato (F).

Al aumentar la resolución de la imagen (Figura 56) puede verse en detalle la variedad de minerales presentes en este material. En esta micrografía puede apreciarse varios cristales de feldespato (F). De igual forma, puede confirmarse el crecimiento de partículas de halloysita tubular sobre cristales de feldespato (H). Esta afirmación está sustentada en el trabajo de Banfield y Eggleton (1990), en el cual obtienen datos microtexturales y químicos que sugieren una formación secuencial de productos de meteorización sobre plagioclasas y feldespato potásico.



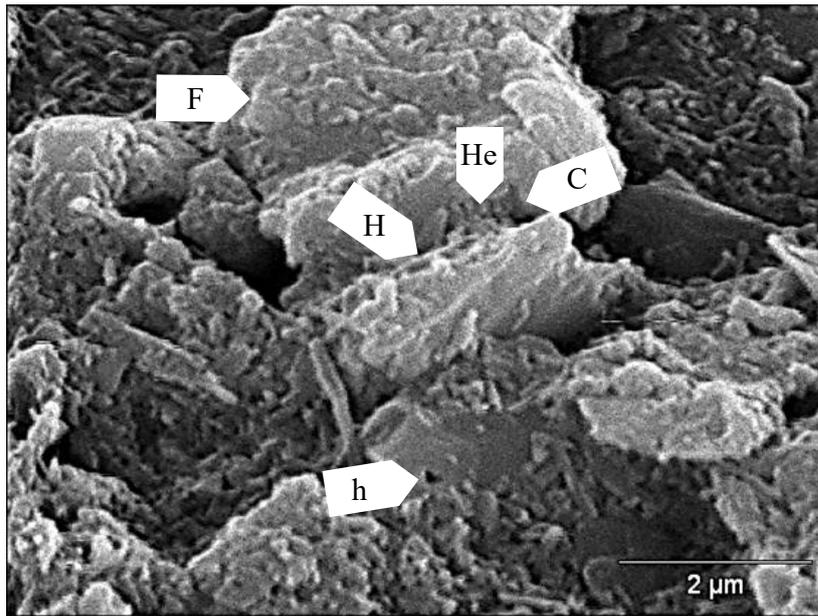
**Figura 56.** Detalle del material  $<63 \mu\text{m}$  obtenido de una roca con meteorización intermedia. Feldespato potásico (F) y halloysita (H).

En el estudio de la síntesis de minerales, es importante entender la relación existente entre el mineral primario y el mineral neoforado. De aquí la importancia de la Figura 57, en la cual puede apreciarse la destrucción del cristal de feldespato a expensas del crecimiento de halloysita tubular (H). Llama la atención la existencia de una estructura en capas o niveles, paralelos al plano de la imagen. Pareciera que la síntesis de la halloysita comienza en planos de debilidad del cristal feldespato, que son paralelos entre sí. Este razonamiento es consistente con lo expuesto por Banfield y Eggleton (1990) quienes indican que la alteración comienza en la superficie del cristal y la misma debe estar asociada a dislocaciones, depresiones, clivaje y/o fracturas.



**Figura 57.** Detalle de cristal de feldespato alterado y crecimiento de halloysita (H) en el material de alteración de la roca con meteorización intermedia.

Por otro lado, en la Figura 58 puede observarse claramente la estructura escalonada del cristal de feldespato (F), así como el colapso del mismo a lo largo del plano de clivaje (C). En el espacio entre los planos de clivaje puede apreciarse el crecimiento de tubos de halloysita (H) y minerales con morfología esférica, los cuales corresponden a halloysita esférica (He). Esta micrografía evidencia una posible secuencia evolutiva a partir del feldespato, la cual inicia con la formación de la halloysita esferoidal a partir del feldespato, para luego transformarse en halloysita tubular. También resulta importante observar la existencia de una cavidad u horadación de disolución (h).



**Figura 58.** Detalle de la ruptura del cristal de feldespato (F) a lo largo de plano de clivaje (C) y crecimiento de halloysita (H). Horadación de disolución (h).

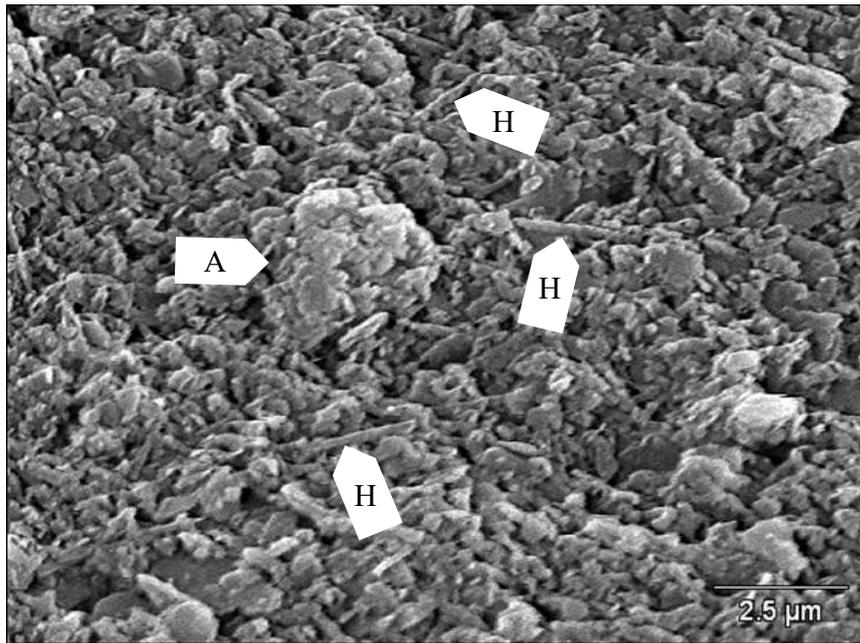
La Figura 59, muestra el aspecto general del material recolectado a partir de la roca con exhibe un grado de meteorización avanzada. En esta micrografía puede apreciarse la gran cantidad de partículas alargadas de halloysita, así como la presencia de agregados de partículas de aspecto terroso. Por otra parte, destaca la inexistencia de minerales primarios tales como: feldespato y biotita, dada su creciente inestabilidad frente al proceso de meteorización.

Es de hacer notar, que el estudio morfológico de las partículas que constituyen la muestra es el que permite identificar las partículas alargadas de halloysita, así como la hematita que cementa a los agregados de partículas. Estos minerales no podrían haber sido detectados por la técnica de DRX, tal como será descrito más adelante.



**Figura 59.** Aspecto general del material alterado  $< 63 \mu\text{m}$  de la roca con meteorización avanzada, luego de la agitación ultrasónica.

Para detallar con mayor precisión el material alterado en esta muestra puede observarse la Figura 60. Aquí es notable la presencia de un agregado de partículas (A); las cuales deben corresponder según la mineralogía a masas de hematita o goethita. Otra característica que se puede apreciar, es la existencia de partículas dispersas de halloysita tubular (H), las cuales presentan superficies irregulares, confiriéndole variaciones al diámetro del tubo en toda la extensión. Estas irregularidades en la superficie de los cristales de halloysita indican que su estructura cristalina ha comenzado a debilitarse como consecuencia del alto contenido relativo de Fe presente en el medio. Tazaki y Fyfe (1987) indican que la halloysita esférica se transforma en tubular por un decrecimiento en el contenido de Fe; por el contrario, en la roca con meteorización avanzada se presenta un enriquecimiento de Fe, por lo que es de esperar que el colapso de la estructura tubular sea producto de la incorporación de óxidos hidratados de hierro.



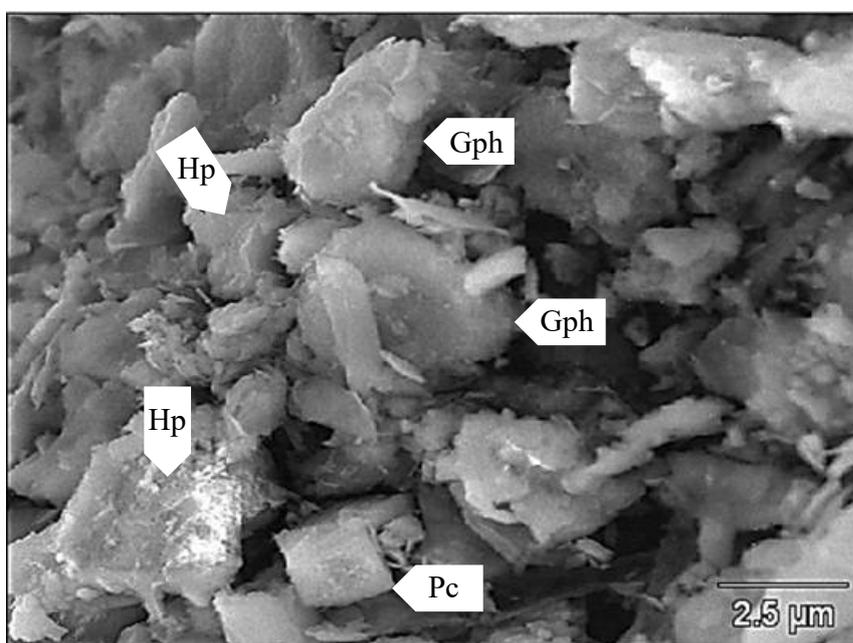
**Figura 60.** Detalle del material alterado  $<63 \mu\text{m}$  de la roca con meteorización avanzada, luego de la agitación ultrasónica. Agregado de partículas (A) y halloysita tubular (H).

El estudio morfológico del material bauxítico y rocoso ha evidenciado la presencia no sólo de minerales neoformados, sino de texturas que indican el comienzo de la alteración de dichos minerales, tal es el caso de la halloysita y de los feldespatos, respectivamente. En lo que respecta a la halloysita se ha logrado establecer una posible secuencia evolutiva que se inicia con la alteración del feldespato, la cual da origen a esferoides de halloysita los cuales forman agregados de partículas esféricas de aspecto botroidal, para luego dar paso a tubos de halloysita bien desarrollados que finalmente por incremento en el contenido de hierro y por desilificación muestran variaciones en el espesor de los tubos.

Es importante acotar, que la caracterización morfológica de minerales, en algunos casos resulta difícil si no está acompañada de alguna otra técnica de análisis químico “in situ”, como por ejemplo espectroscopia dispersiva de energía de rayos X o difracción de electrones.

## Perfil de suelo asociado al Granito de Santa Rosalía

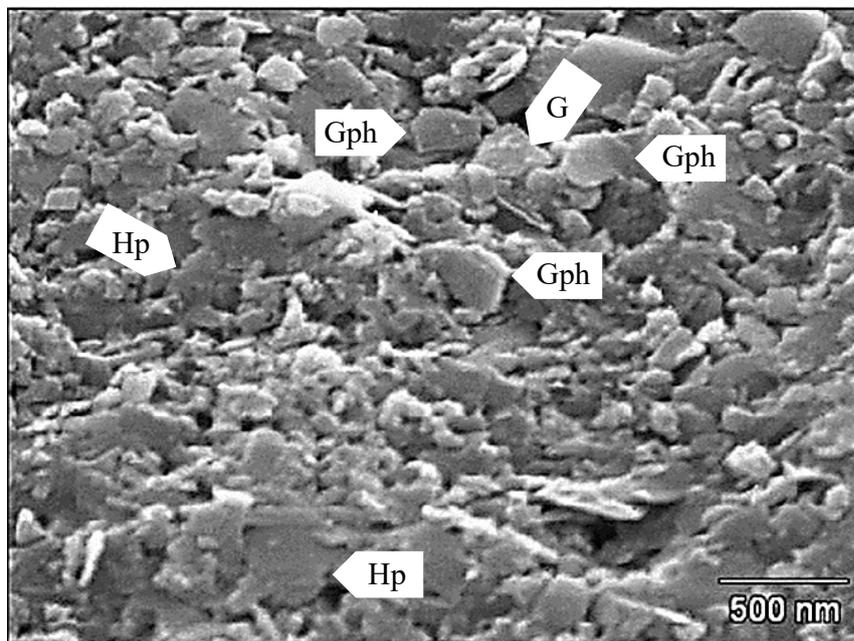
Para el estudio morfológico de los minerales neoformados del perfil de meteorización desarrollado sobre el Granito de Santa Rosalía se observaron con el microscopio electrónico de barrido un total de cinco (5) muestras de suelo correspondientes a los intervalos 0-25 cm, 25-50 cm, 50-75 cm, 75-100 cm y 100-125 cm. Es importante recordar que estas muestras fueron agitadas con ultrasonido para separar la fracción menor a 2  $\mu\text{m}$  que resulta de interés ya que en dicha fracción es donde comienzan a sintetizar los minerales neoformados.



**Figura 61.** Aspecto general de los productos de alteración correspondientes al intervalo 0-25 cm del perfil de Santa Rosalía. Gibbsita pseudo-hexagonal (Gph). Halloysita en placas (Hp). Partícula corroída (Pc).

Las imágenes mostradas en las figuras 61 y 62 exponen el aspecto general de los productos de alteración en los primeros 25 cm del perfil desarrollado sobre el Granito de Santa Rosalía. Puede notarse (Figura 61) que los cristales de gibbsita pseudo-hexagonal (Gph) poseen características anhedrales, las cuales resultan como consecuencia de la exposición de las mismas a la meteorización. Por otro lado, resaltan dos partículas de halloysita en placas (Hp) sobre las cuales se evidencia el crecimiento en su superficie de halloysita tubular, así como también una partícula

de feldespato que evidencia corrosión en su superficie (Pc). Las asociaciones entre la mineralogía y la respectiva morfología fueron luego corroboradas por difracción de rayos X.



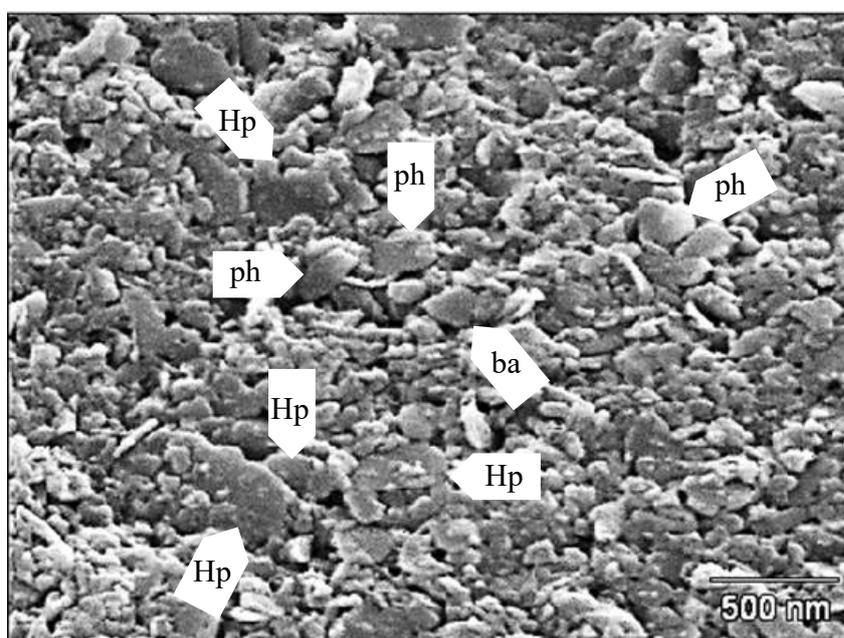
**Figura 62.** Detalle de los productos de alteración correspondientes al intervalo 0-25 cm del perfil de Santa Rosalía. Gibbsita pseudo-hexagonal (Gph), halloysita en placas (Hp). Gibbsita con superficie corroída (G).

Por su parte, en la micrografía de la Figura 62 puede observarse una variedad de morfologías, destacándose la gibbsita pseudo-hexagonal, la cual es confirmada tanto por la difracción de rayos X, así como por el análisis termogravimétrico. Por otro lado, destacan las placas de halloysita, siendo identificado este mineral tanto por espectroscopia de infrarrojo y análisis termogravimétrico. Estas placas son similares a las reportadas por Tsohis-Katagas et al (2004) al estudiar depósitos de caolín desarrollados sobre un gneiss de la facie de la anfibolita en Leucogia, Grecia. Es significativa la presencia de algunos cristales de gibbsita pseudo-hexagonal presentando superficies de corrosión (G) similares a las descritas por Horbe et al 2005 en su estudio en perfiles de lateríticos desarrollados sobre areniscas arkósicas, pelitas y lutitas.

La Figura 62 exhibe partículas muy pequeñas con tamaños aproximados a los 125 nm, las cuales deben corresponder a gibbsita criptocristalina. Es importante señalar que no se puede descartar la presencia de caolinita con cierto grado de desorden, dado que los picos de los espectros de

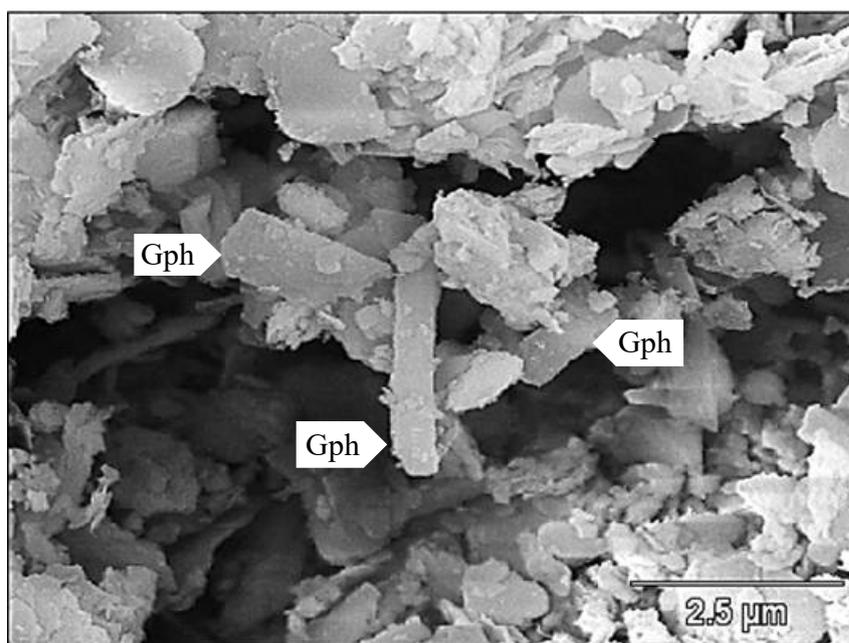
difracción de rayos X son coincidentes con los de la halloysita. Por otro lado, la morfología de la caolinita exhibe un hábito hexagonal, que puede ser confundido tanto con la gibbsita como con la halloysita que también puede mostrar igual hábito.

Al profundizar en el perfil (25-50 cm) (Figura 63), se puede apreciar la ausencia de las partículas hexagonales, sin embargo si puede observarse la presencia de partículas pseudohexagonales (ph) y en algunos casos con bordes angulosos (ba) característicos de la gibbsita. Es también importante destacar las formas tabulares o en forma de placa propias de la halloysita (Hp).



**Figura 63.** Productos de alteración correspondientes al intervalo 25-50 cm del perfil de Santa Rosalía. Partículas pseudohexagonales (ph), Partículas con bordes angulosos (ba). Halloysita en placas (Hp).

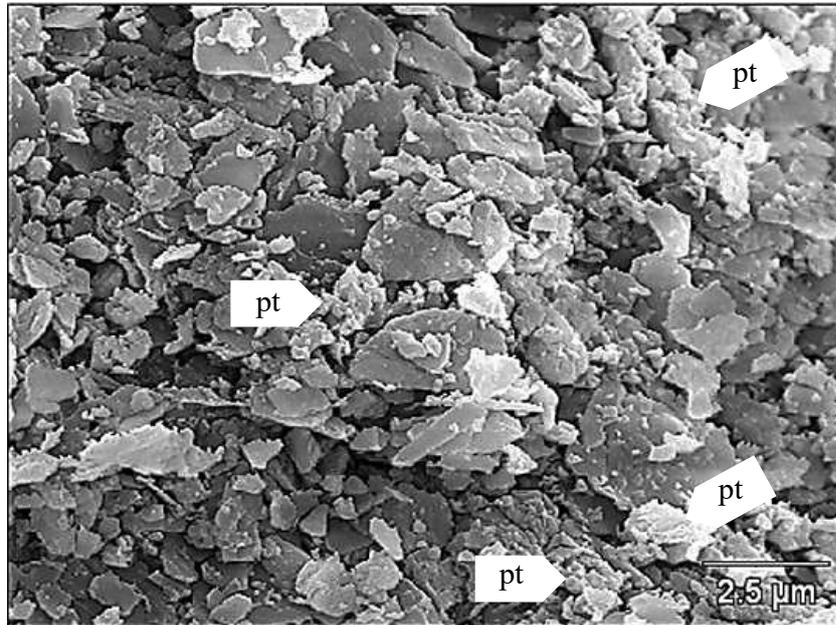
En lo que respecta al material más fino que se aprecia en la Figura 63, se puede afirmar que debe corresponder tanto a gibbsita criptocristalina y a halloysita hexagonal, cuya morfología es similar a la mostrada por Singer et al (2005) al estudiar halloysita desarrollada sobre rocas volcánicas, a la vez que son corroborados tanto por IR y ATG. En esta muestra son significativas las características anhedrales observadas, las cuales indican que el material se encuentra probablemente en un proceso de evolución o transición hacia formas y hábitos característicos.



**Figura 64.** Detalle del material neoforado correspondiente al intervalo 50-75 cm del perfil de Santa Rosalía. Gibbsita pseudohexagonal (Gph).

El material correspondiente al intervalo 50-75 cm (Figuras 64) muestra claramente tres cristales euhedrales que exhiben un aspecto tabular, allí destacan sus bordes completamente rectos, lo que sugiere que corresponden a cristales de gibbsita pseudohexagonal (Gph). De igual forma destaca la gran cantidad de partículas de aspecto escamoso con bordes redondeados (cristales anhedrales) los cuales podrían estar asociados a halloysita y/o caolinita, siendo muy similares a los mostrados por Domínguez et al (2008) en su estudio de caolines en la provincia de Chubut, Argentina. Al comparar estas partículas con las del intervalo anterior (25-50 cm) es notorio el mayor tamaño de las partículas de gibbsita respecto a la halloysita, lo cual indica que está favorecido el desarrollo de la gibbsita hacia la parte superior del perfil, mientras que el desarrollo de las partículas de halloysita está favorecido a con el incremento de la profundidad.

Por su parte la Figura 65 muestra otro aspecto de los minerales neoforados correspondiente al intervalo 50-75 cm, allí puede apreciarse la gran cantidad de cristales con características de escamas, los cuales poseen bordes redondeados, probablemente podría tratarse de una caolinita pobremente cristalizada además de halloysita. La presencia de caolinita está fundamentada en los espectros de IR, los cuales serán discutidos más adelante.

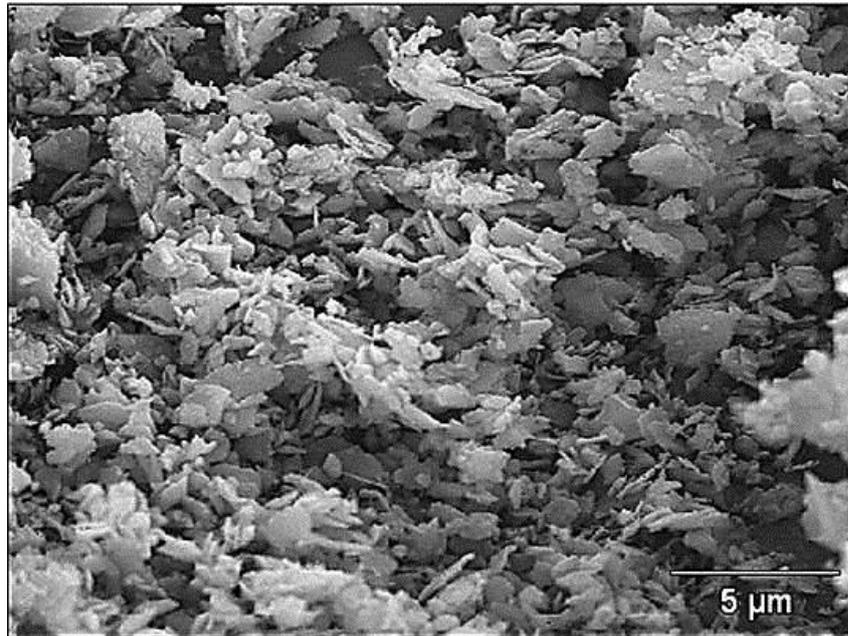


**Figura 65.** Aspecto escamoso de minerales neoformados correspondientes al intervalo 50-75 cm del perfil de Santa Rosalía. Partículas de aspecto terroso (pt).

Por otra lado, también puede apreciarse un conjunto de agregados de partículas que poseen un aspecto terroso (pt), estas partículas probablemente sean de gibbsita, dado su pequeño tamaño, lo que significa que están comenzando a desarrollarse para posteriormente alcanzar su forma hexagonal característica correspondiente a la parte superior del perfil donde se encuentra el material más evolucionado, debido a las condiciones alternantes de sequía y lluvia que favorecen la recristalización.

Los minerales neoformados correspondientes al intervalo 75-100 cm (Figura 66) muestran un aspecto escamoso similar al intervalo anterior, el cual predomina en la micrografía. Las escamas exhiben tamaños que no superan los 3  $\mu\text{m}$ , inclusive algunas no superan 1  $\mu\text{m}$  de diámetro.

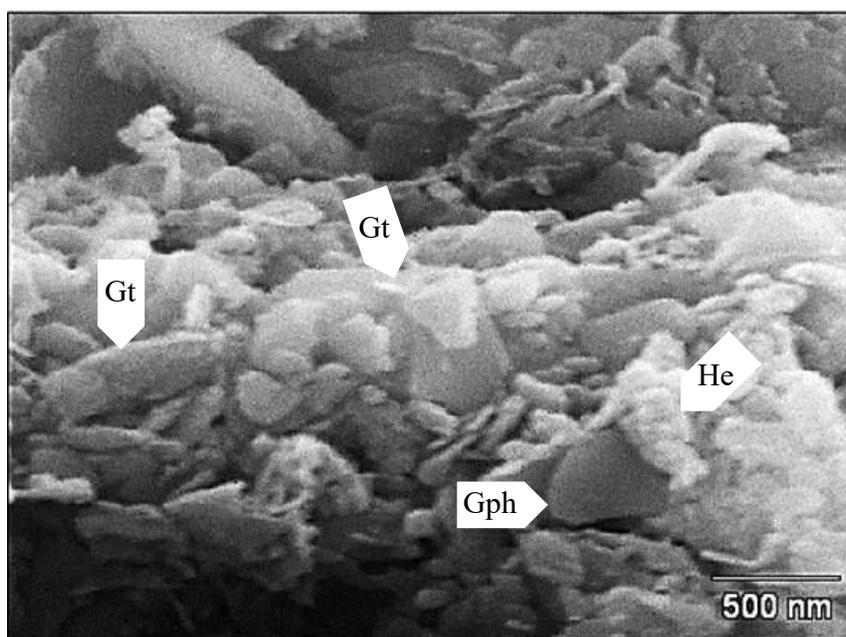
Al comparar el material del intervalo 75-100 cm con el observado en el intervalo 50-75 cm no pareciera que existen diferencias significativas. Esto supone que la magnificación utilizada para la adquisición de las imágenes no permitió dilucidar mayores detalles, debido a esto durante la adquisición de la micrografía de la Figura 67 se magnificó la imagen, lográndose observar una serie de detalles que han pasado desapercibidos en la Figura 66.



**Figura 66.** Gran cantidad de partículas de aspecto escamoso correspondientes al intervalo 75-100 cm del perfil de Santa Rosalía.

Ahora puede observarse una partícula en forma de escama, la cual tiene los bordes bastante redondeados a pesar de mostrar un borde recto, la cual podría tratarse de gibbsita pseudo-hexagonal (Gph). Un hecho curioso es el agregado de partículas (He) que yace sobre esta escama, las cuales son muy parecidas a las mostradas por Singer et al (2004) siendo caracterizadas por estos como halloysita esferoidal en su forma hidratada ( $10 \text{ \AA}$ ). Es importante indicar en este punto que a través del análisis termogravimétrico se ha identificado en esta muestra halloysita de  $10 \text{ \AA}$ , lo cual corrobora que esta morfología esferoidal es inequívocamente del mineral halloysita. Por otra parte, también pueden observarse partículas de aspecto tabular con caras facetadas las cuales están asociadas a gibbsita tabular (Gt).

Con la evidencia mostrada hasta el momento se confirma lo sugerido por Certini et al (2006) quienes señalan que la ocurrencia de gibbsita no necesariamente está asociada a procesos de meteorización intensa durante largos períodos de tiempo, por el contrario, la gibbsita podría estar asociada junto con la halloysita a las primeras etapas del proceso de meteorización.



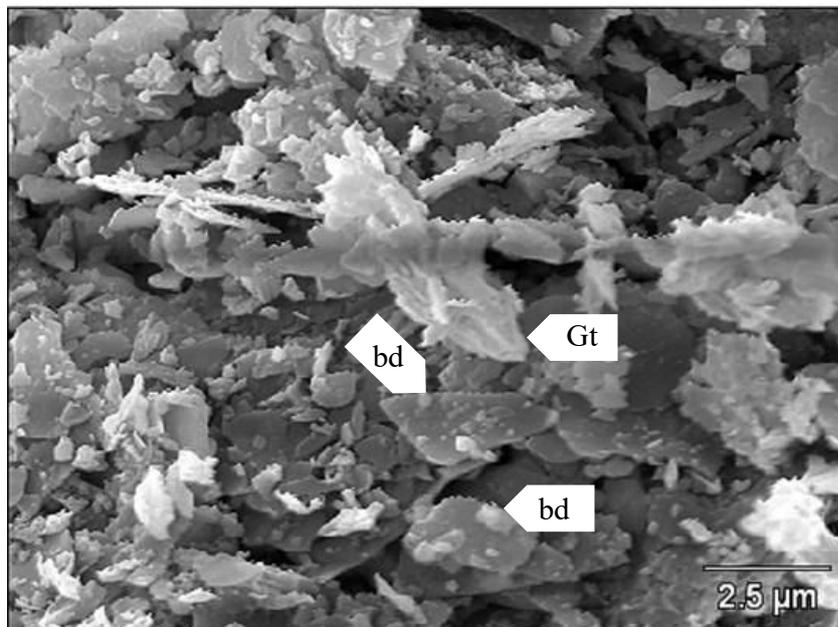
**Figura 67.** Detalle del material neoforzado correspondiente al intervalo 75-100 cm del perfil de Santa Rosalía. Gibbsita pseudo-hexagonal (Gph), Gibbsita tabular (Gt). Halloysita esférica (He).

Para describir el material neoforzado correspondiente al intervalo 100-125 cm pueden observarse las micrografías correspondientes a las Figuras 68 y 69. De forma similar al intervalo anterior, allí se muestra una gran cantidad de partículas de aspecto escamoso, las cuales podrían estar asociadas a caolinita o halloysita, siendo corroborado posteriormente a través del análisis termogravimétrico y de infrarrojo.

Una característica distintiva de la micrografía de la Figura 68 es un agregado de partículas que parecen crecer sobre una estructura prismática característica de la gibbsita prismática o tabular (Gt). Otro detalle significativo son los bordes aserrados o dentados en algunas de las escamas (bd) debido a la presencia de cristales muy pequeños. Dichos cristales al parecer son de halloysita esférica. Esto sugiere que el crecimiento de los cristales de aspecto escamoso (caolinita o halloysita) se realiza a expensas de partículas más pequeñas.

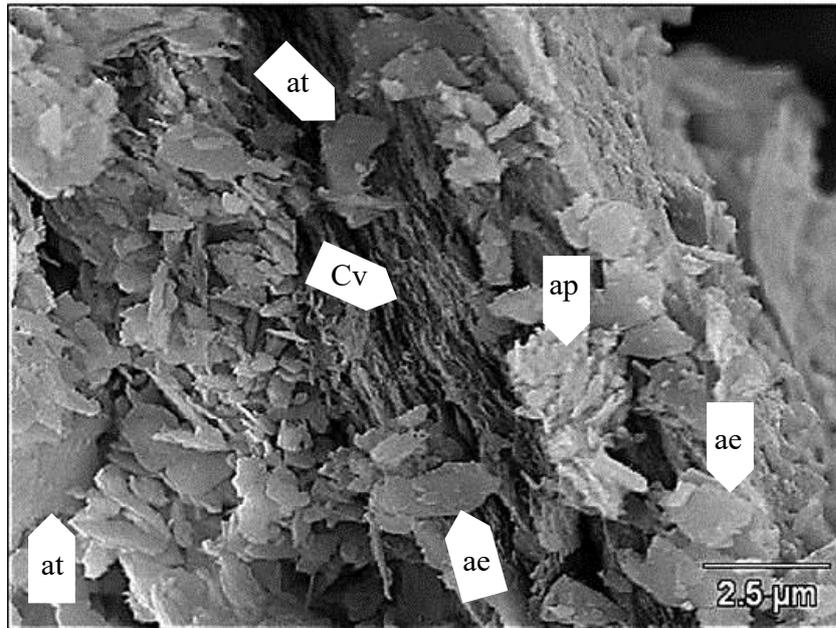
La sugerencia anteriormente realizada de alguna forma expone una secuencia evolutiva para la formación de la halloysita, la cual comenzaría con la formación de halloysita hidratada (10 Å) en su forma esférica, la cual luego se transforma en halloysita laminar (10 Å). En la Figura 68

también destaca un conglomerado de partículas que parecen exhibir una morfología tabular el cual podría estar asociado a la gibbsita.



**Figura 68.** Morfología en escamas y/o laminar de los productos neoformados correspondientes al intervalo 100-125 cm del perfil de Santa Rosalía. Gibbsita tabular (Gt), partícula con bordes dentados (bd).

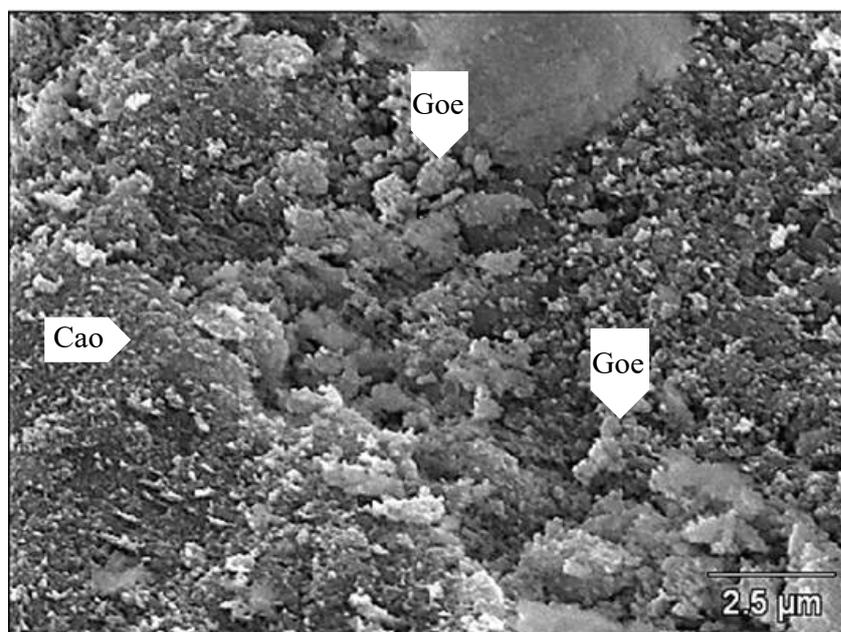
Por otro lado, en la Figura 69 puede notarse la presencia de partículas de aspecto escamoso o laminar (ae), junto con partículas de aspecto tabular (at) y agregados de partículas (ap), las cuales yacen sobre láminas de caolinita vermiforme (Cv). Las partículas en forma de escamas pueden ser atribuidas tanto a caolinita como halloysita, mientras que las partículas de aspecto tabular podrían estar asociadas a gibbsita. De igual forma destaca el agregado de partículas señalado en la imagen como (ap), el cual pudiera ser atribuido a partículas gibbsita prismática.



**Figura 69.** Morfología laminar y/o escamosa del material neoformado del intervalo 100-125 cm del perfil de Santa Rosalía. Caolinita vermiforme (Cv), partícula de aspecto escamoso (ae), partícula de aspecto tabular (at), agregados de partículas (ap).

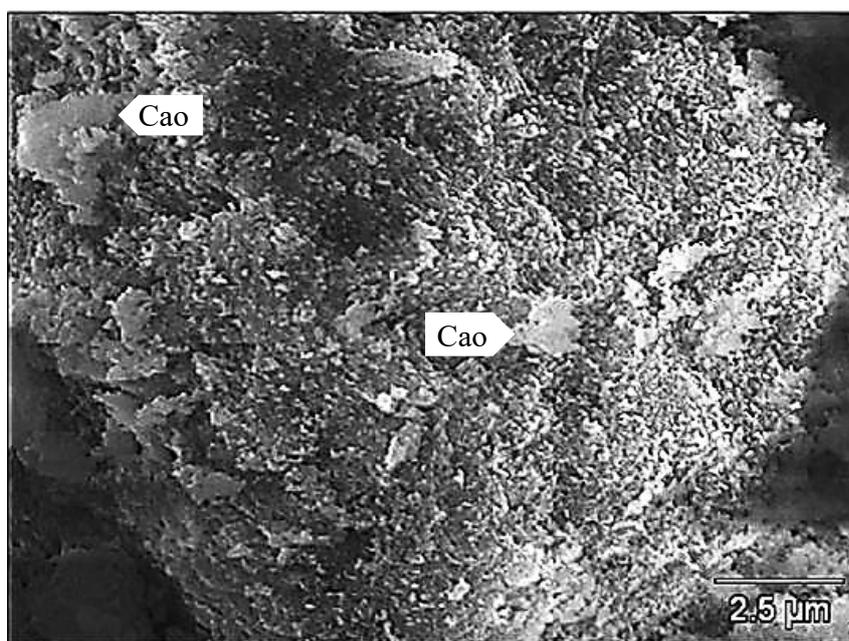
### **Perfil de suelo asociado a la Formación Caicara**

El estudio de la morfología de minerales neoformados asociados al perfil de meteorización desarrollado sobre las rocas volcánicas (riolitas) de la Formación Caicara se realizó en la fracción <math><63 \mu\text{m}</math> de un total de cuatro (4) muestras de suelo correspondientes a los intervalos 0-20 cm, 20-40 cm, 40-60 cm y 60-80 cm. Al observar la Figura 70, la cual corresponde al material neoformado del intervalo 0-20 cm puede apreciarse una gran cantidad de partículas que presentan un aspecto terroso, lo que sugiere que podría ser caolinita criptocristalina (Cao), dado que es muy similar a la mostrada por Horbe et al (2005) y en virtud que los espectros de difracción de rayos X confirman su presencia. De igual forma, en la parte central de la micrografía se puede reconocer grupos o clusters de partículas muy pequeñas (tono gris claro), los cuales exhiben un aspecto botroidal, lo que sugeriría que podrían ser partículas de goethita (Goe), siendo esto sustentado por difracción de rayos X y el análisis termogravimétrico.



**Figura 70.** Productos neoformados <math><63\ \mu\text{m}</math> correspondientes al intervalo 0-20 cm del perfil de Caicara del Orinoco. Goethita (Goe), caolinita criptocristalina (Cao).

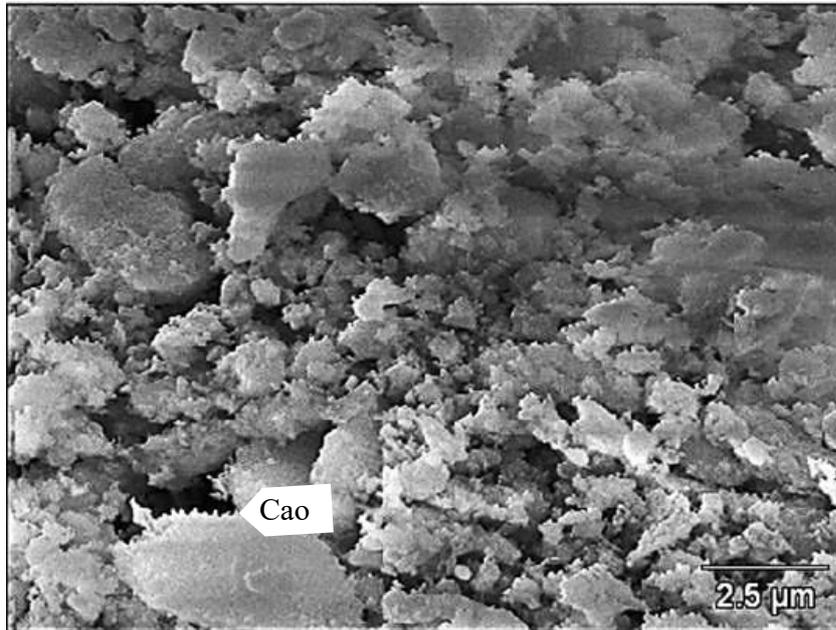
En lo concerniente a la Figura 71 (intervalo 0-20 cm), puede apreciarse el aspecto terroso de un gran agregado de partículas que ocupa prácticamente la totalidad de la imagen. Sobre este gran agregado puede notarse la existencia de partículas más pequeñas (gris claro), así como estructuras en forma de placas irregulares, correspondiendo ambas morfologías al mineral caolinita, siendo esta mineralogía confirmada a través de la difracción de rayos X. Por otro lado, la formación de este agregado podría estar promovida por la cementación de óxidos y oxihidróxidos de hierro que la agitación ultrasónica no logra dispersar, ya que la difracción de rayos X confirma la presencia de hematita y goethita, siendo ratificada esta última a través del análisis de infrarrojo y termogravimetría.



**Figura 71.** Agregado de partículas de los productos neoformados correspondientes al intervalo 0-20 cm del perfil de Caicara del Orinoco. Placas de caolinita (Cao).

Los productos neoformados del intervalo 20-40 cm (Figura 72), indican la ausencia de grandes agregados de partículas, presumiblemente esto se deba a una disminución del contenido de óxidos de hierro, similar a lo que ocurre con el perfil de meteorización de Los Pijiguaos, en donde Dávila (1998) señala que el Fe se acumula hacia la parte superior del perfil y su concentración decrece con la profundidad. Llama la atención en esta micrografía una partícula de color gris claro en la parte inferior izquierda, la cual pareciera tener bordes aserrados como los que pudieron observarse en la Figura 68, estos pequeños cristales que le dan el aspecto aserrado o dentado corresponden a caolinita (Cao), dado que dicho mineral es corroborado por DRX, ATG e infrarrojo.

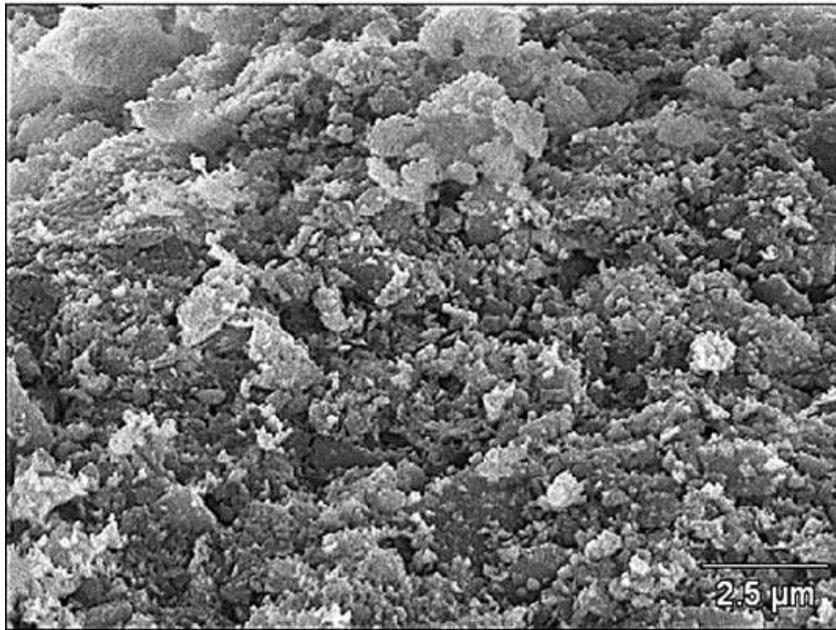
Otro hecho significativo de la Figura 72 es la ausencia de partículas cristalinas euhedrales, la tendencia general observada corresponde con agregados de partículas redondeadas, así como estructuras en forma de placa, características de la caolinita. Al comparar las morfologías de los minerales neoformados del intervalo 20-40 cm con las del intervalo 0-20 cm, no parecen existir diferencias significativas, salvo por la formación de grandes agregados, que como ya se comentó anteriormente posiblemente se deba a la presencia de óxidos y oxihidróxidos de hierro.



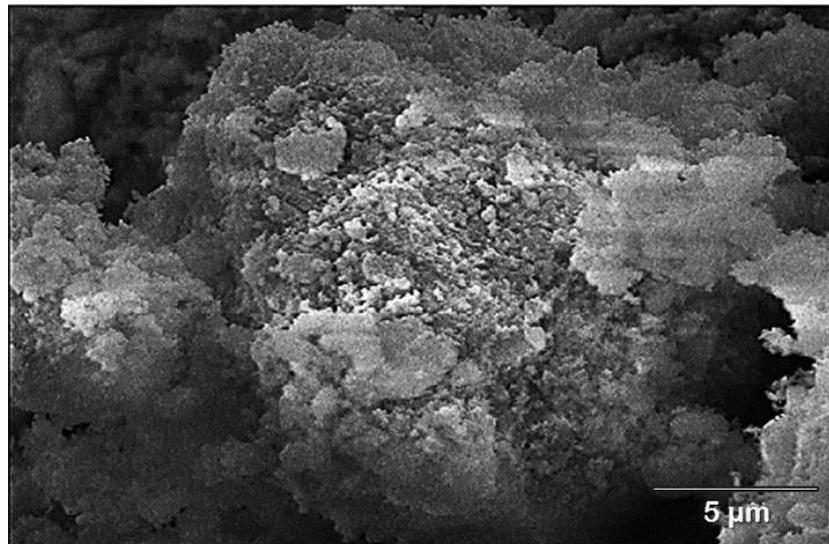
**Figura 72.** Productos de meteorización  $<63 \mu\text{m}$  correspondientes al intervalo 20-40 cm del perfil de Caicara del Orinoco. Caolinita (Cao).

Para los productos de meteorización correspondientes al intervalo 40-60 cm (Figura 73) se evidencia el aspecto terroso que parece prevalecer en toda la extensión del perfil estudiado para las rocas volcánicas de la Formación Caicara. De igual forma puede apreciarse la existencia de conglomerados de partículas redondeadas a subredondeadas.

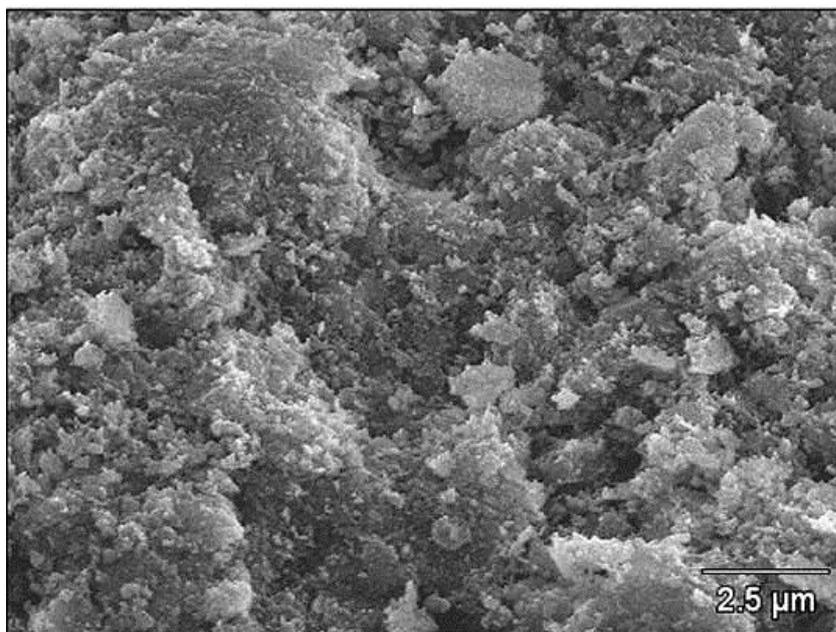
Por su parte, el intervalo 60-80 cm (figuras 74 y 75) evidencia nuevamente el aspecto terroso de las partículas, así como también la formación de agregados de partículas. Cuando se comparan estas imágenes con las correspondientes a los intervalos superiores (0-20 cm, 20-40 cm y 40-60 cm) no parece haber diferencias significativas en cuanto a tamaño y morfología de las partículas, lo que sugiere que el proceso de meteorización no ha permitido diferenciar el material neoforado.



**Figura 73.** Aspecto terroso de productos de meteorización  $<63 \mu\text{m}$  correspondientes al intervalo 40-60 cm del perfil de Caicara del Orinoco.



**Figura 74.** Agregado de partículas de aspecto terroso de los productos de alteración  $<63 \mu\text{m}$  del intervalo 60-80 cm del perfil de Caicara del Orinoco.



**Figura 75.** Caolinita criptocristalina contenida en el intervalo 60-80 cm del perfil de Caicara del Orinoco.

Cuando se compara la morfología de las partículas del material neoforado de la Formación Caicara, con el material neoforado tanto de Los Pijiguaos, como el de Santa Rosalía, es claro notar que las partículas de Caicara son menos distintivas, es decir que los hábitos cristalinos no son distinguibles. Esto tal vez se debe a que no han alcanzado las condiciones químicas para tener un buen desarrollo cristalino, esta afirmación está sustentada por los espectros de difracción de rayos X para las muestras de Caicara, en los cuales se puede apreciar la amplia señal de fondo o ruido asociado a un pobre desarrollo cristalino, a pesar de que se logran identificar minerales que poseen buenas intensidades en la señal y picos muy simétricos.

Por otra parte, es necesario contrastar la afirmación anterior con el hecho que el material de partida que está expuesto al proceso de meteorización es una roca con textura afanítica (riolitas de la Formación Caicara), mientras que el granito de El Parguaza y el granito de Santa Rosalía son rocas de textura fanerítica. Estos términos texturales indican diferencia entre los tamaños de granos de los minerales, y el proceso de meteorización debería desarrollarse a velocidades distintas sobre las dos texturas indicadas. Al considerar el área superficial de cada grano para una textura fanerítica, esta será menor respecto a la textura afanítica, por lo cual ésta última tiene una

mayor área expuesta al proceso de meteorización, lo que incrementaría la velocidad con la cual se altera y en consecuencia debería haber una diferencia entre los productos de alteración de ambas texturas.

En lo concerniente a los espectros de difracción de rayos X y el análisis termogravimétrico no dan cuenta de la existencia de gibbsita en el intervalo 60-80 cm, pero sí de caolinita y goethita. Lo que indica que el material mostrado en las Figuras 74 y 75 corresponde a caolinita criptocristalina muy similar a la mostrada por Horbe et al (2005) en el perfil de Paragominas en Brasil, típico de perfiles muy poco evolucionados.

Al hacer una evaluación del material alterado correspondiente a la fracción menor a 63  $\mu\text{m}$  del perfil desarrollado sobre las rocas volcánicas de la Formación Caicara, puede sugerirse que dada la inexistencia de cristales bien desarrollados y la gran cantidad de partículas criptocristalinas, especialmente de caolinita, así como la ausencia de minerales terminales como hematita, que el perfil de meteorización de Caicara está menos evolucionado que el de Los Pijiguaos, pero si es más evolucionado que el de Santa Rosalía.

A manera de conclusión, se puede afirmar que la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), ha permitido identificar morfologías cristalinas que hubieran sido imposibles de reconocer a través de estudios petrográficos, lo que ha permitido establecer secuencias evolutivas para algunos minerales, pero también mostrado sus limitaciones en torno al ordenamiento interno de los minerales. En virtud de esto, en la próxima sección se presentarán los resultados correspondientes a los análisis de rayos X, los cuales revelan información que permite identificar minerales con base en su estructura interna, lo cual complementa la información obtenida a través de MEB.

## **DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

A continuación se presentan y discuten los resultados correspondientes a los estudios por la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), la cual permite obtener información cualitativa de los compuestos cristalinos presentes en una muestra sólida. Para la discusión desarrollada a lo largo de este capítulo se dará mayor importancia a la información mineralógica de carácter cualitativo, ya que la finalidad de la difracción de rayos X en este trabajo, es la de identificar cambios mineralógicos dentro de los distintos perfiles de meteorización estudiados, a saber: Los Pijiguaos (Granito de El Parguaza), Cerro Soroima (Granito de Santa Rosalía) y Cerro Pan de Azúcar (Formación Caicara). Por otra parte, en algunos casos se utilizará la intensidad de los picos principales y de mayor reflexión para establecer el orden correlativo de abundancia de los minerales presentes en las muestras, sin llegar a realizar cuantificación de forma porcentual.

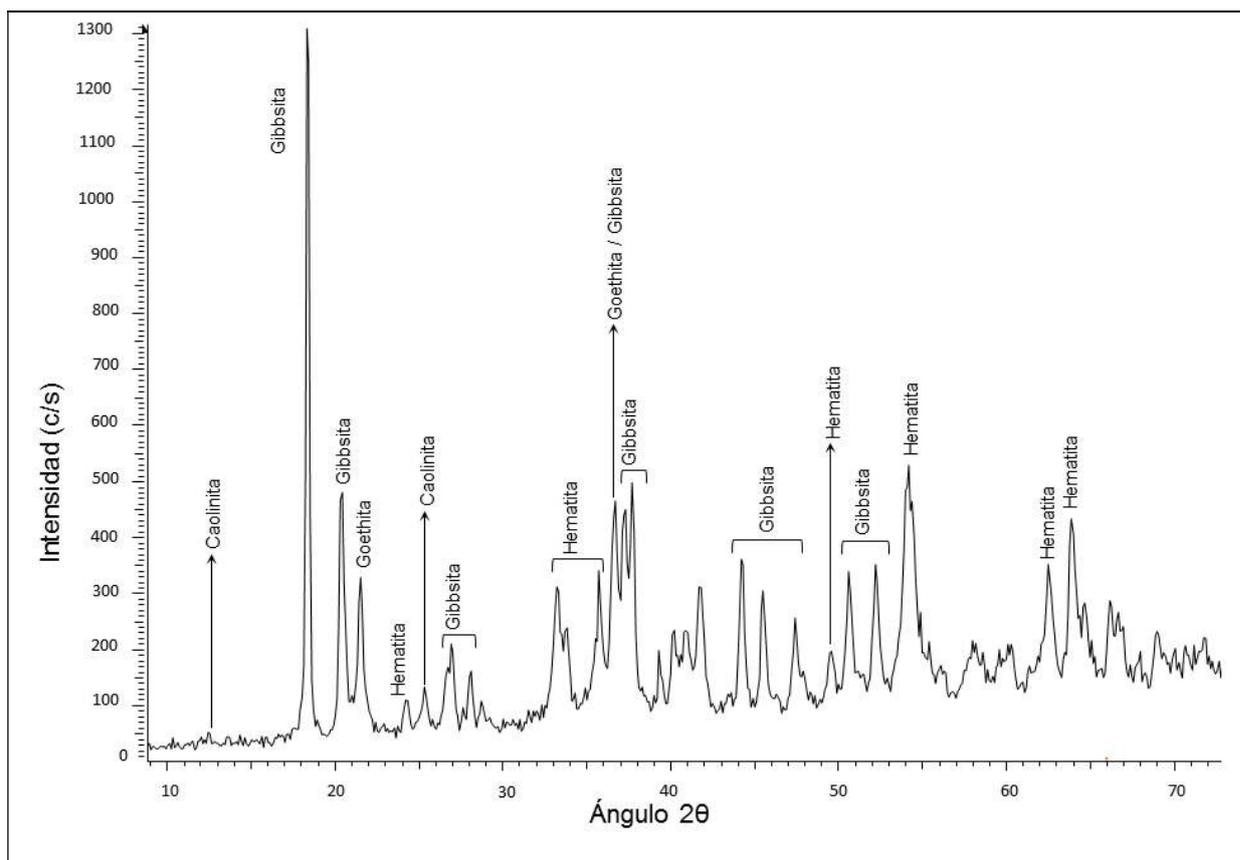
### **Perfil de suelo asociado al Granito de El Parguaza**

Es conveniente aclarar que las muestras de suelo utilizadas para este estudio corresponden a la fracción <63  $\mu\text{m}$  de los intervalos 0-1 m; 1,4-1,5 m; 1,9-2,0 m y 36-37 m, dado que se pretende evaluar cambios mineralógicos a distintas profundidades. De manera similar, se realizó el estudio de los minerales contenidos en la misma fracción para dos muestras de rocas meteorizadas (Figuras 12 y 14) que poseen distintos grados de alteración.

Para comenzar con el análisis mineralógico, a continuación se presenta el espectro de DRX del material alterado correspondiente al intervalo 0-1 m (Figura 76), el mismo presenta bastante complejidad debido a la presencia de distintas fases cristalinas. En el difractograma, es claro observar la existencia de un alto grado de cristalinidad, dada la gran intensidad de la señal, así como la buena resolución de los picos. La señal más intensa corresponde a la gibbsita, siendo el mineral predominante en este intervalo; esto es consistente con lo reportado por Dávila (1998), cuando indica un enriquecimiento de gibbsita hacia la parte superior del perfil de Los Pijiguaos.

Por otra parte, las fases minerales que pueden identificarse en este espectro en orden decreciente de abundancia según las intensidades relativas de sus respectivas señales son: gibbsita, hematita,

goethita y caolinita. Un hecho significativo es la ausencia de cuarzo en la muestra, a pesar de provenir de la alteración de una roca granítica. La explicación a este hecho radica en la desilificación a la que ha sido sometida la parte superior del perfil producto de la intensa meteorización, que ha conducido a la alteración del cuarzo, por lo menos a niveles no detectados por la técnica de DRX.

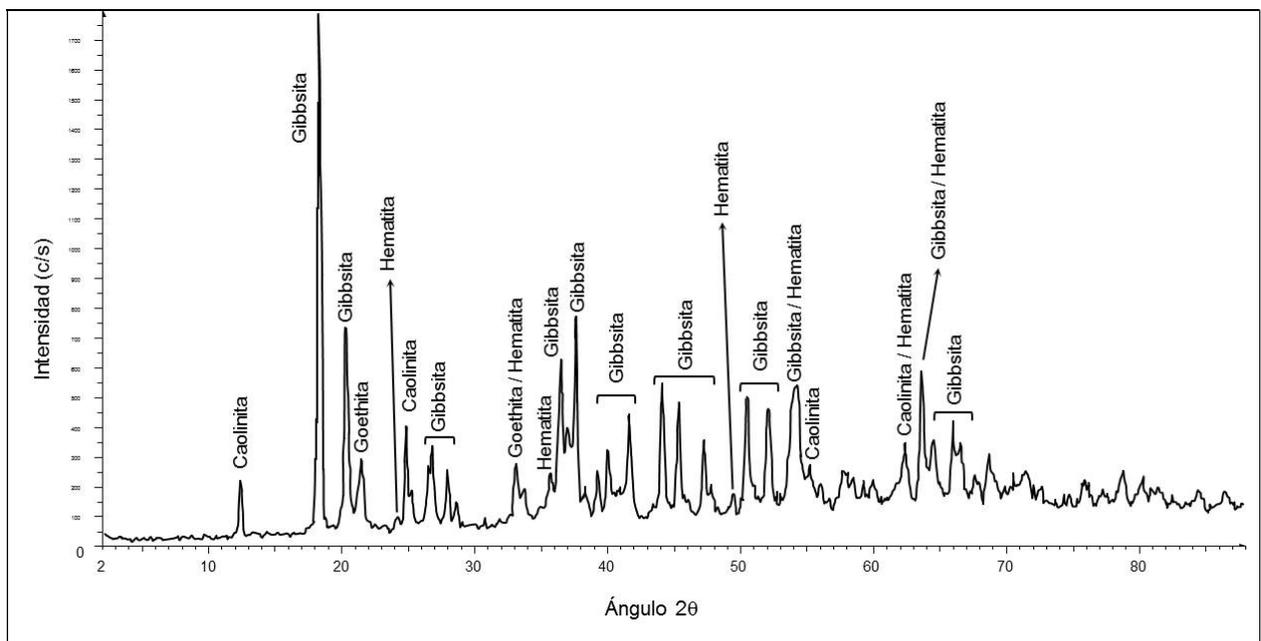


**Figura 76.** Espectro de DRX para el material alterado <63  $\mu\text{m}$  del intervalo 0-1 m del perfil laterítico de Los Pijiguaos.

Para la muestra del intervalo 1,4-1,5 m se obtuvo el espectro mostrado en la Figura 77. En el mismo se puede observar una buena resolución de los picos indicando un buen desarrollo cristalino de las fases minerales presentes. Son claramente observables los picos asociados a gibbsita, goethita, caolinita y con un poco de dificultad se puede apreciar la presencia de hematita, dada su baja concentración. El menor contenido de hematita es coherente con lo

reportado por Dávila (1998) cuando indica que el contenido de hierro disminuye con el aumento de la profundidad.

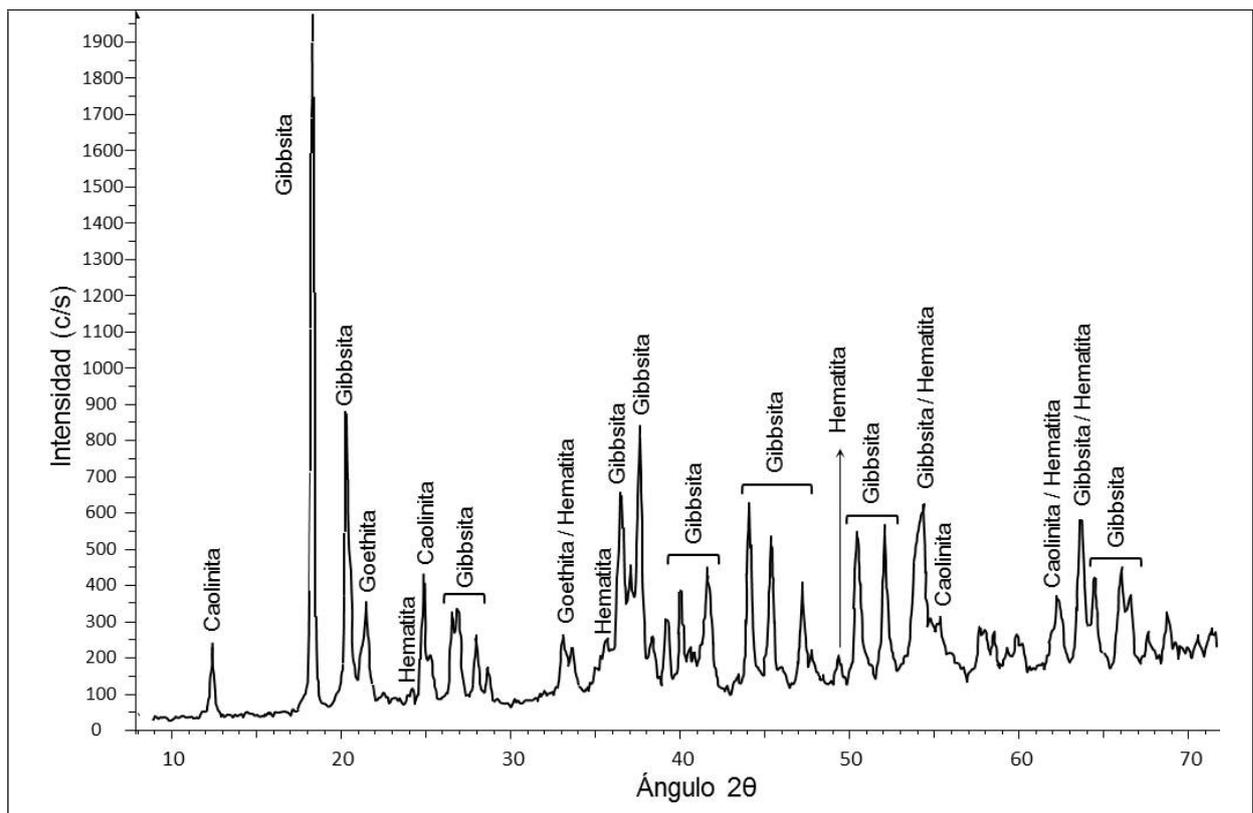
Al comparar este espectro con el del intervalo 0-1 m puede observarse claramente que se ha incrementado el contenido de caolinita, dado que ha aumentado la intensidad de la señal. Este incremento es consistente con el hecho que al descender dentro del perfil de meteorización el material del suelo es menos evolucionado. Para entender por qué se incrementa el contenido de caolinita al descender dentro del perfil, es necesario recordar que la génesis de esta arcilla comienza con la hidrólisis de las plagioclasas y del feldespato potásico. A medida que el proceso de meteorización progresa y existen condiciones de drenaje moderado y una relación agua/roca alta (hidrólisis avanzada) se produce caolinita, esto ocurre hacia la parte inferior del perfil. Una vez que se forma la caolinita en conjunción con un buen drenaje y una relación agua/roca muy alta (hidrólisis extrema) ocurre la pérdida de sílice de la caolinita y se forma gibbsita, siendo estas condiciones propias de la parte superior del perfil de meteorización. De aquí que el contenido de caolinita disminuye significativamente al ascender en el perfil.



**Figura 77.** Espectro de DRX para el material alterado <63  $\mu\text{m}$  del intervalo 1,4-1,5 m del perfil laterítico de Los Pijiguaos.

En lo que respecta a la señal asociada a la goethita puede notarse que ha disminuido, al igual que la hematita. Este descenso del contenido de hematita tal vez se debe a que dicho mineral tiende a concentrarse en forma de grandes costras en la parte superior del perfil de meteorización, dada la mayor exposición al proceso de meteorización. Por otra parte, la ausencia de cuarzo en la muestra del intervalo 1,4-1,5 m es indicativo que aún prevalecen las condiciones extremas de meteorización, las cuales han promovido la desilificación del material residual bauxítico.

El descender dentro del perfil de meteorización a 2 m de profundidad (Figura 78) la fase mayoritaria sigue siendo la gibbsita, mientras que la hematita y la goethita son las dos fases minoritarias. En lo que respecta a la caolinita, la misma se convierte en la segunda fase mayoritaria, después de la gibbsita; siendo coherente este comportamiento con la tendencia creciente de la caolinita de concentrarse al aumentar la profundidad.

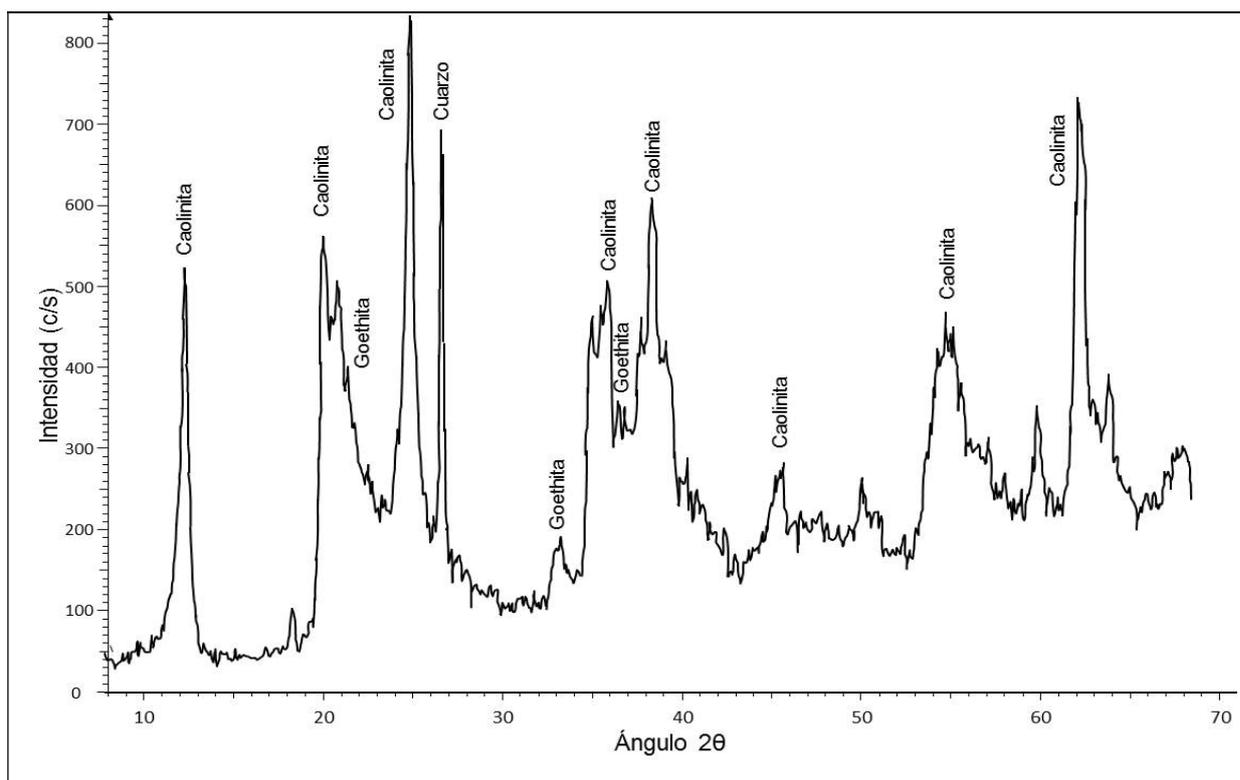


**Figura 78.** Espectro de DRX para el material alterado <63  $\mu\text{m}$  del intervalo 1,9-2,0 m del perfil laterítico de Los Pijiguaos.

Al comparar los resultados de este espectro con el del intervalo anterior, queda claro que no existen variaciones significativas respecto a las fases minerales presentes, dada la similitud existente entre ellos. En lo que respecta a las cantidades relativas, es claro el incremento del contenido de caolinita, así como la disminución de gibbsita, hematita y goethita con la profundidad. Por su parte, el cuarzo permanece ausente dada las condiciones extremas de meteorización que promueven la desilificación y posterior lixiviación.

La Figura 79 muestra la composición mineralógica del material residual del intervalo 36-37 m; en el mismo puede observarse la presencia de caolinita y goethita. Una de las características que pueden ser apreciadas en este espectro es la diferencia en el grado de cristalinidad mineral; por un lado la caolinita presenta una buena señal, la cual está reflejada en la gran intensidad y estrechez de sus picos, indicando un buen desarrollo cristalino. Por su parte, la goethita muestra pocas bandas, las cuales están caracterizadas por la baja intensidad, indicando el bajo contenido relativo de este mineral. También es significativa la gran cantidad de ruido o fondo; el cual puede ser atribuido a especies amorfas o con bajo grado de cristalinidad.

Las especies amorfas en esta muestra puede estar asociada a la formación de oxhidróxidos no cristalinos de Si y Al, similares a los reportados por Rodríguez (2000) y Eggleton (1987); este último sugiere que estos oxhidróxidos poseen texturas de esferas huecas, las cuales están rellenas de agua. Esto es consistente con las morfologías esféricas observadas en las micrografías obtenidas para esta muestra.



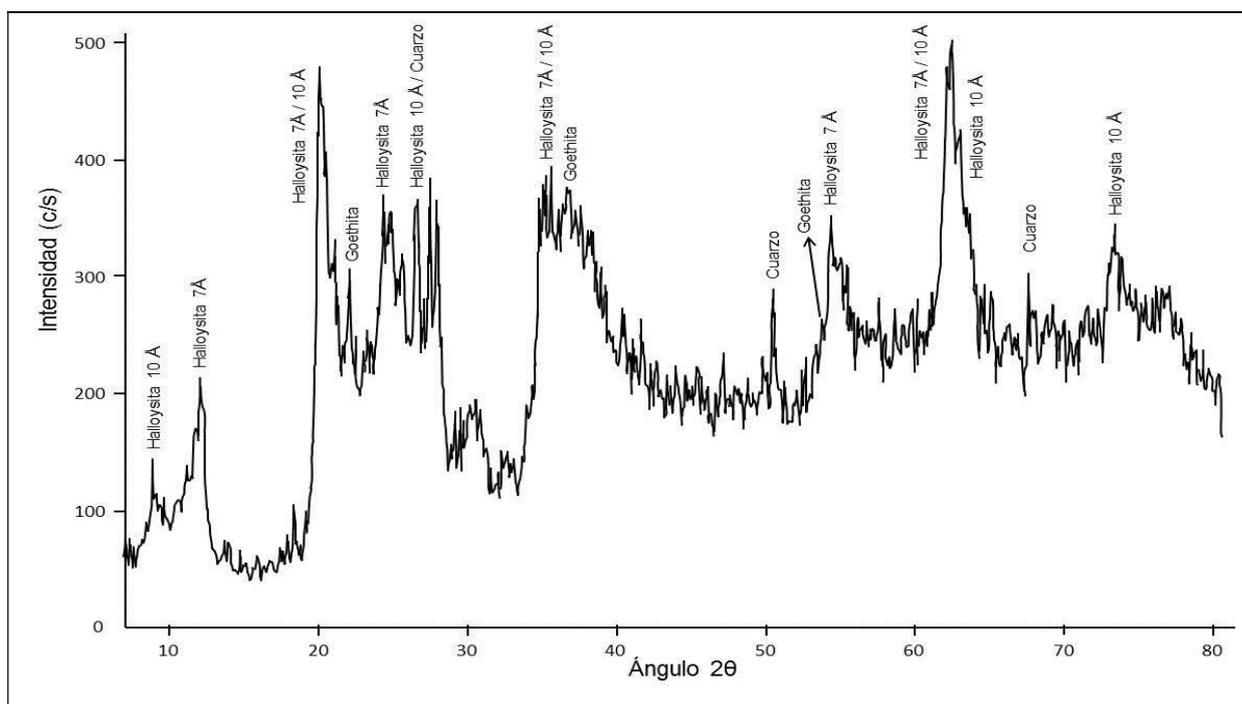
**Figura 79.** Espectro de DRX para el material alterado  $<63 \mu\text{m}$  del intervalo 36-37 m del perfil laterítico de los Pijiguaos.

A continuación se presentan los difractogramas correspondientes a las muestras de rocas alteradas. El difractograma del material separado por agitación ultrasónica de la roca con meteorización intermedia; según la clasificación de Kronberg y Nesbitt (1981), es mostrado en la Figura 80. Allí puede apreciarse la gran cantidad de ruido o fondo, así como la falta de simetría de algunos picos; los cuales son indicativos del poco grado de cristalinidad. Es necesario recordar que la altura base del difractograma siempre está condicionada por la presencia de especies amorfas. A pesar de estas últimas, pueden ser identificadas algunas fases cristalinas tales como: halloysita hidratada ( $10 \text{ \AA}$ ), halloysita deshidratada ( $7 \text{ \AA}$ ), goethita y cuarzo, siendo descartada la presencia de caolinita a través del ATG.

En este punto, es necesario indicar que la presencia de halloysita no había sido detectada en las muestras anteriores, tal como puede apreciarse en los difractogramas; esto se debe a que la génesis de la halloysita está asociada a la disolución del feldespato y precipitación bajo condiciones extremas de lixiviación (Tazaki y Fyfe, 1987), es decir, en las etapas iniciales del

proceso de meteorización. Es claro que la halloysita es la fase mayoritaria en el material menor a 2  $\mu\text{m}$  para la roca con meteorización intermedia; pero esto no significa que esté ausente en la muestra del material bauxítico correspondiente a 36 m, tal como ha sido mostrado a través de la MEB, sino que la señal se encuentra solapada por la presencia de otras fases mayoritarias como la caolinita.

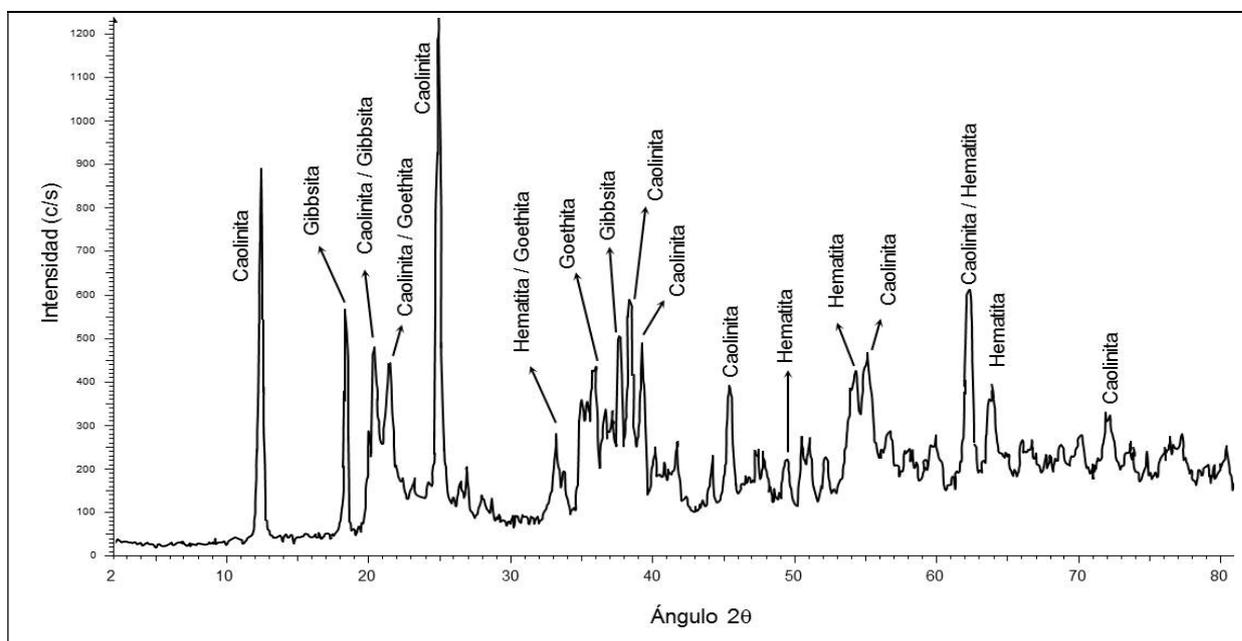
En lo que respecta a la presencia de halloysita, es importante indicar que la halloysita de 10  $\text{\AA}$  se diferencia de la 7  $\text{\AA}$  por el mayor grado de hidratación de la primera, lo cual ocasiona un incremento en el espaciamiento basal; así como también que la conversión de halloysita de 10  $\text{\AA}$  a 7  $\text{\AA}$  ocurre por deshidratación a temperaturas que oscilan entre 70 a 100  $^{\circ}\text{C}$  y el colapso estructural por deshidroxilación ocurre a los 400  $^{\circ}\text{C}$  (Brigatti et al 2006). Por su parte, autores como Cheng et al (2010) señalan que la deshidratación de la halloysita 10  $\text{\AA}$  ocurre alrededor de los 60  $^{\circ}\text{C}$  a presión atmosférica. Esto confirma la mejor señal de la halloysita de 7  $\text{\AA}$  sobre la de 10  $\text{\AA}$ .



**Figura 80.** Espectro de DRX para el material alterado  $<63 \mu\text{m}$  de la roca con meteorización intermedia del perfil laterítico de Los Pijiguas.

Otra información relevante en este espectro es el mayor contenido de la halloysita en su forma deshidrata (7 Å) sobre la halloysita hidratada (10 Å), la cual puede ser apreciada a partir de la comparación de las intensidades relativas de los picos ubicados en 9° y 12° en la escala 2-Theta (Figura 80). Por otra parte, al hacer la correlación entre la morfología del material residual correspondiente a la muestra de roca con meteorización intermedia y el difractograma para la misma, es conveniente señalar que no es posible asociar la morfología de la halloysita tubular o esférica con un mayor o menor grado de hidratación, ya que ambas morfologías pueden tener el mismo grado de hidratación tal como lo señala Besoain (1985), lo que sí queda claro es que las distintas morfologías de la halloysita están relacionadas con la composición química, específicamente con las relaciones SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Adamo et al, 2001 y Tazaki, 1981). De acuerdo a esto, se puede afirmar que el mayor contenido de la halloysita deshidratada indica que prevalecían condiciones de deshidratación para el momento en que esta roca fue recolectada.

El espectro mostrado en la Figura 81, corresponde a la roca con meteorización avanzada, la cual muestra la existencia de cuatro fases diferentes. En este espectro puede notarse una muy buena intensidad para los picos de caolinita y gibbsita; siendo estas las fases predominantes.

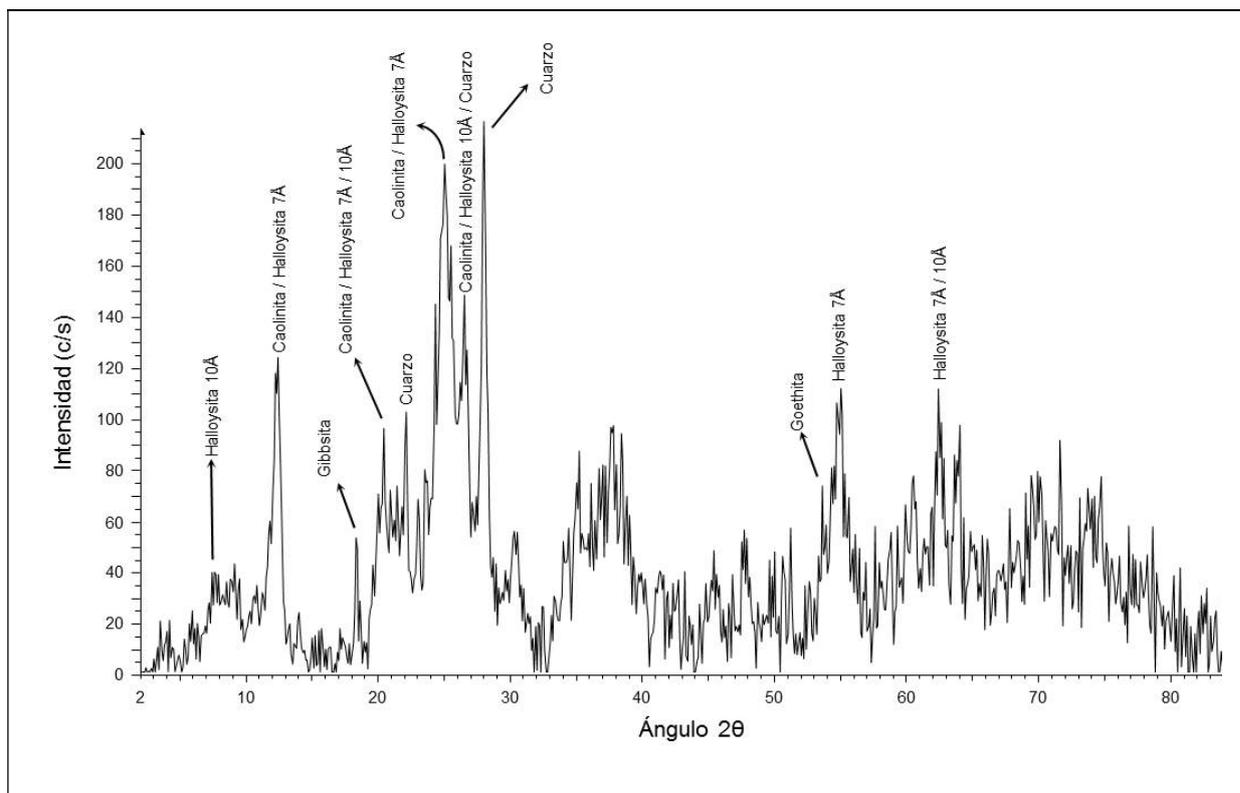


**Figura 81.** Espectro de DRX para el material alterado <63 μm de la roca con meteorización avanzada del perfil laterítico de Los Pijiguaos.

Por otra parte, en una menor proporción se detecta la presencia de goethita y hematita. Al comparar este difractograma con el de la roca con meteorización intermedia, puede apreciarse que el grado de cristalinidad de la goethita es mayor, dado que existe una mejor definición de los picos de reflexión para dicho mineral, reflejando esto una mayor evolución del material en términos del progreso del proceso de meteorización. Por su parte, la ausencia de halloysita, así como la presencia de caolinita, ratifican el avance de la meteorización. Por otra parte, la existencia de gibbsita y hematita como fases terminales de alteración, reafirma las condiciones de meteorización avanzada, a las cuales ha sido expuesta la roca.

### **Perfil de suelo asociado al Granito de Santa Rosalía**

En lo concerniente a las muestras de suelo correspondiente al perfil de meteorización estudiado del Granito de Santa Rosalía se obtuvieron los difractogramas de los intervalos 0-25 cm, 25-50 cm, 50-75 cm, 75-100 cm y 100-125 cm. La Figura 82 expone la mineralogía característica para la fracción menor a 63  $\mu\text{m}$  de la muestra de suelo correspondiente al intervalo 0-25 cm, en la misma queda evidenciada la baja cristalinidad del material neoformado dado la gran cantidad de ruido, así como por la falta de resolución de los picos, lo cual dificulta la identificación de los minerales presentes. A pesar de esto se logran identificar, minerales tales como caolinita, halloysita deshidratada (7 Å), halloysita hidratada (10 Å), gibbsita, cuarzo y goethita. Es importante señalar, que aquellos picos en los cuales aparecen identificados dos o más minerales, tales como caolinita y halloysita, es indicativo que no se puede distinguir entre uno u otro mineral debido al solapamiento que existe para ambas reflexiones.

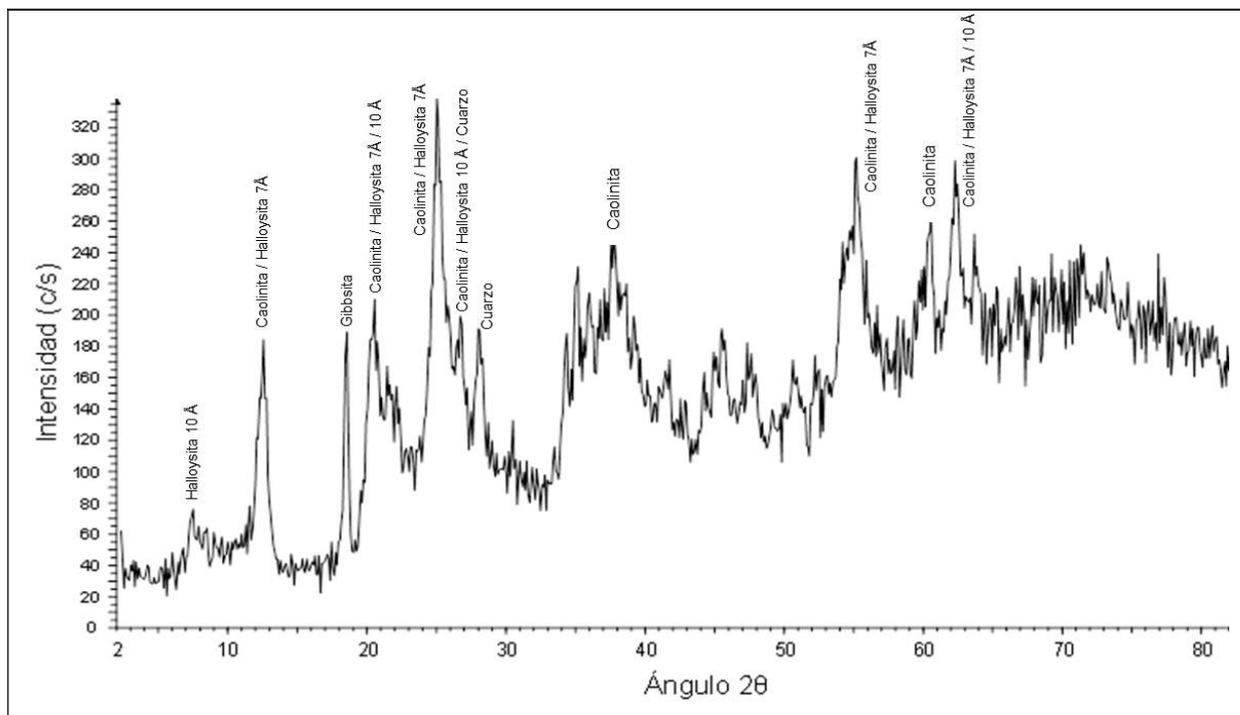


**Figura 82.** Espectro de DRX para el material alterado <63  $\mu\text{m}$  del intervalo 0-25 cm del perfil de Santa Rosalía.

A pesar de la dificultad para distinguir las reflexiones correspondiente a la caolinita y la halloysita deshidratada (7 Å), se puede sugerir que la halloysita (7 Å) se encuentra en mayor proporción que la halloysita (10 Å), esta afirmación está sustentada en la ubicación de la muestra en la parte superior del perfil, ya que está ampliamente divulgado y reconocido en la bibliografía mundial que la halloysita hidratada (10 Å) se observa en mayor proporción hacia la parte inferior de los perfiles de meteorización, mientras que la halloysita deshidratada (7 Å) se le consigue hacia la parte superior (Kleber et al, 2007).

Por otra parte, el difractograma de la Figura 83, correspondiente al intervalo 25-50 cm, pone en evidencia que el contenido de caolinita se incrementa al descender dentro del perfil de meteorización de Santa Rosalía, esto en virtud de resolverse mejor la reflexión asociada a los 38° en la escala 2 $\theta$ . Por otro lado, dicho difractograma también sugiere la disminución del contenido

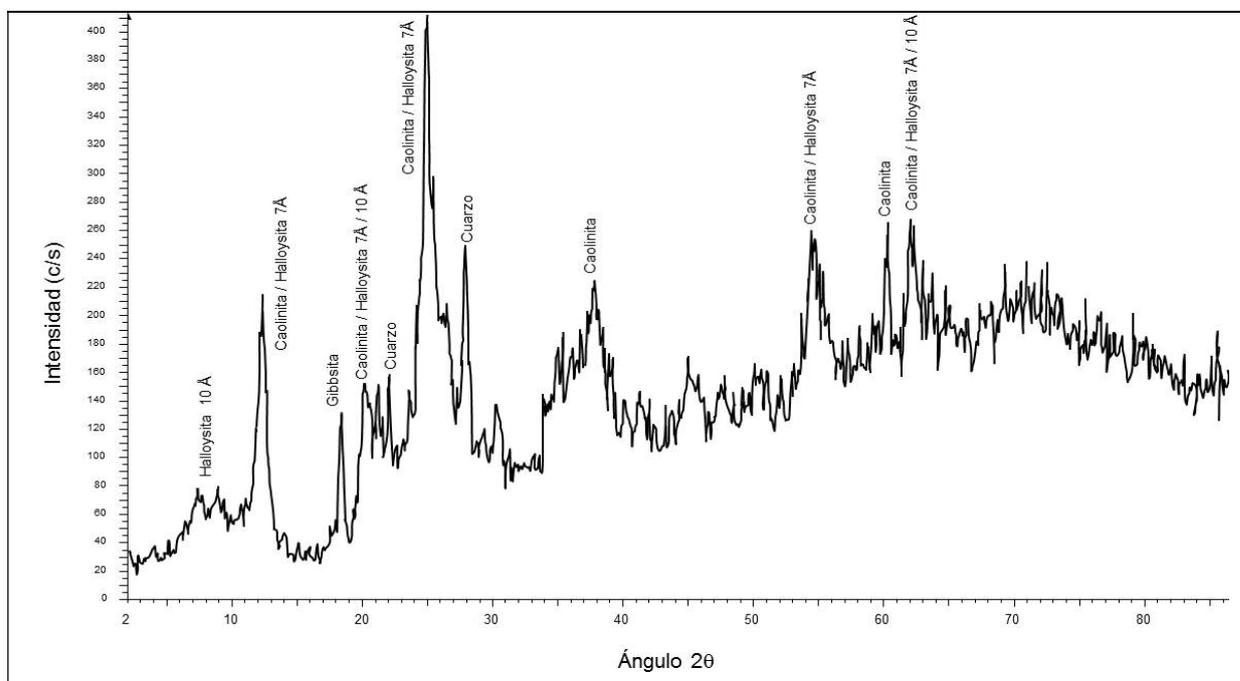
de especies amorfas, esto en virtud de la clara disminución de la señal de fondo o ruido. Otro hecho significativo asociado a los espectros de las Figuras 82 y 83, es la confirmación de lo propuesto por Certini et al (2006), quienes señalan que la gibbsita probablemente se encuentra asociada a la halloysita en las primeras etapas de la meteorización.



**Figura 83.** Espectro de DRX para el material alterado <63  $\mu\text{m}$  del intervalo 25-50 cm del perfil de Santa Rosalía.

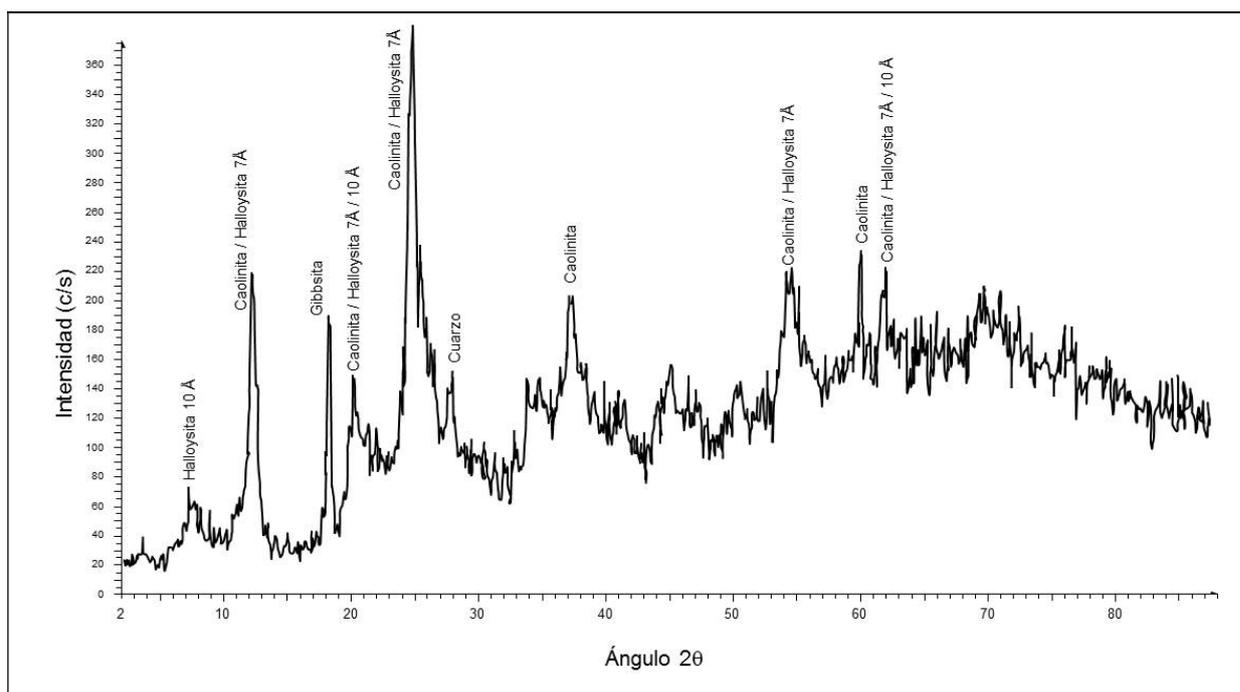
En lo correspondiente al difractograma del intervalo 50-75 cm (Figura 84), se puede apreciar una mejor resolución de los picos, respecto a los difractogramas previos (Figuras 82 y 83), así como también la presencia de especies de bajo grado de cristalinidad dado que persiste la señal de ruido. Por otra parte, es significativa, el aumento en la intensidad de reflexión para el cuarzo, al compararla con los difractogramas anteriores, lo cual indica que la concentración del mismo parece fluctuar. Esta fluctuación en la intensidad de la reflexión para el cuarzo en el material asociado a la fracción <63  $\mu\text{m}$  es contrastante con lo expuesto por Dávila (1998), Rodríguez (1998) y Rodríguez (2000) para el perfil de meteorización de Los Pijiguaos, quienes señalan que el cuarzo incrementa su concentración con la profundidad. La diferencia observada en el comportamiento del cuarzo en el perfil de Santa Rosalía con respecto al perfil de Los Pijiguaos

radica en una mayor evolución del material alterado en este último respecto al de Santa Rosalía. Por otro lado, en la Figura 84 se evidencia un leve incremento en el contenido de la Halloysita (10 Å) dado que se hace evidente una débil reflexión alrededor de los 7° en la escala 2θ.



**Figura 84.** Espectro de DRX para el material alterado <63 μm del intervalo 50-75 cm del perfil de Santa Rosalía.

Al pasar al intervalo 75-100 cm (Figura 85), se observa una gran similitud con el difractograma anterior (Figura 84), dado que son reconocidas las mismas fases minerales. La persistencia de la señal de ruido probablemente esté asociada a especies amorfas o especies no cristalinas de aluminio (Rodríguez, 2000), aunque no queda descartado que puedan ser compuestos no cristalinos de silicio, esto en virtud que los elementos Si y Al son constituyentes de las fases minerales identificadas. Es significativo que para el intervalo 75-100 cm el contenido de cuarzo parece haber disminuido con respecto a los intervalos 50-75 cm, 25-50 cm y 0-25 cm, dicha tendencia es contraria a lo reportado para perfiles de meteorización como el de Los Pijiguaos, en los cuales el contenido de cuarzo disminuye en superficie (Dávila, 1998).

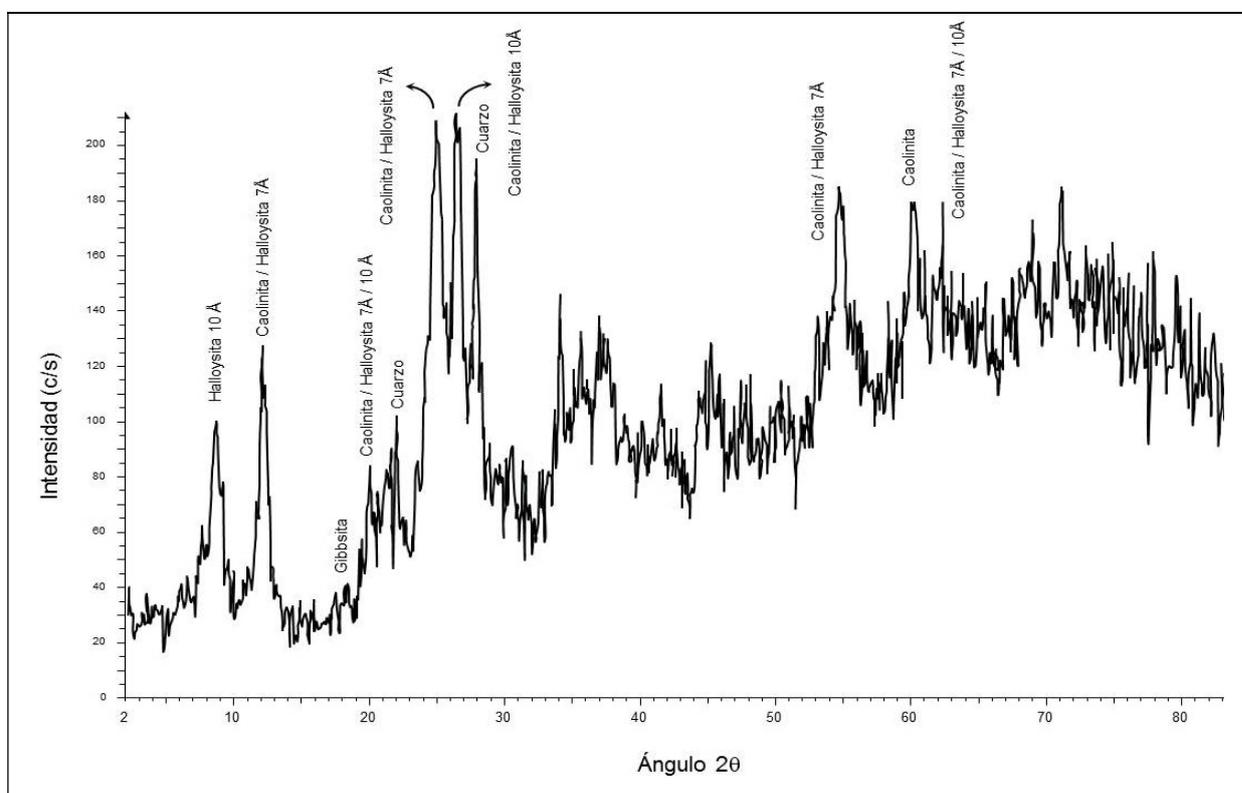


**Figura 85.** Espectro de DRX para el material alterado <63  $\mu\text{m}$  del intervalo 75-100 cm del perfil de Santa Rosalía.

Para finalizar con las muestras del perfil de meteorización de Santa Rosalía, se tiene el difractograma mostrado en la Figura 86, el cual está asociado al intervalo 100-125 cm. Allí puede apreciarse un incremento en el contenido de especies amorfas o no cristalinas de Si y Al. De igual forma, resulta significativo el incremento en el contenido de la halloysita de 10 Å ( $9^\circ$  en ángulo  $2\theta$ ) respecto al contenido de caolinita/halloysita 7 Å ( $12^\circ$  en ángulo  $2\theta$ ), lo cual resulta concordante por lo expuesto por Kleber et al 2007, quienes señalan que la halloysita en su forma hidratada (10 Å) es más abundante en la parte inferior de los perfiles de meteorización, mientras que la halloysita deshidratada (7 Å) es más abundante hacia la parte superior del perfil. De igual forma, Singer et al 2004, señalan que cuando la halloysita hidratada (10 Å) es expuesta a las condiciones de sequía y humedad cíclicas en tiempo (verano e invierno), la misma se deshidrata. Es importante señalar que la deshidratación de la halloysita 10 Å a halloysita 7 Å ocurre irreversiblemente en condiciones naturales de  $40^\circ\text{C}$  y 40 % de humedad relativa (Kohyama et al 1978).

Por otro lado, se debe tener cuidado al momento de evaluar la reflexión asociada al cuarzo ( $29^\circ$  en la escala  $2\theta$ ), a primera vista pareciera que el contenido de cuarzo es mayor en el intervalo

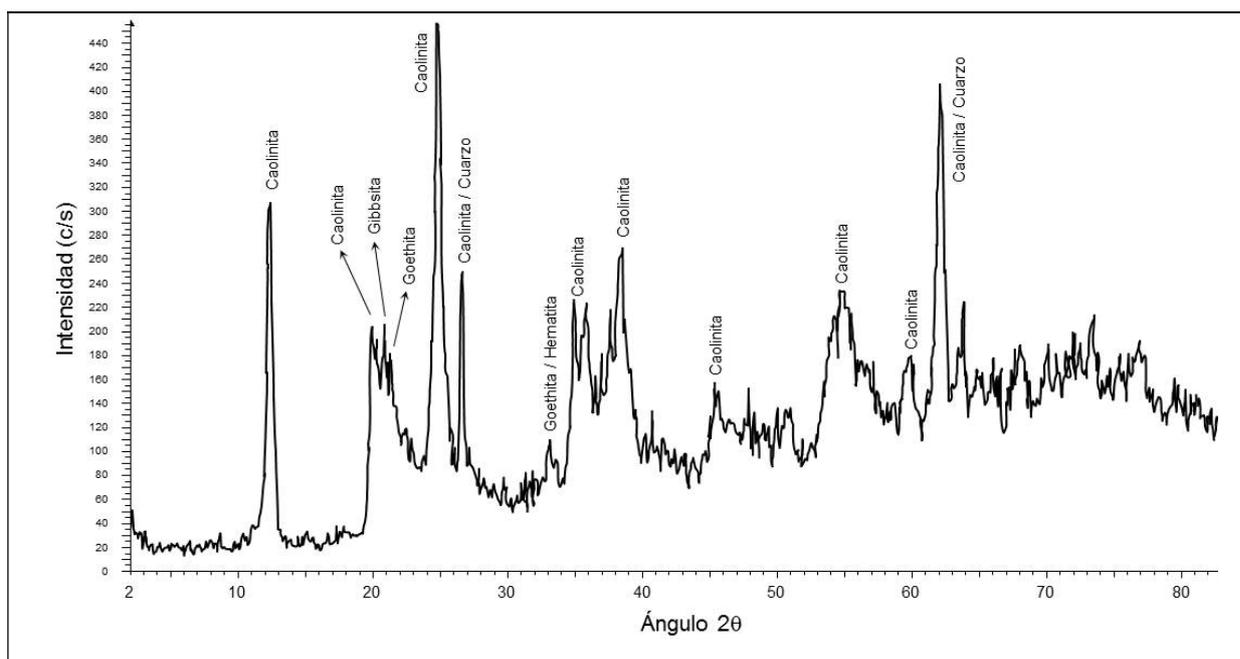
100-125 cm que en el intervalo 75-100 cm. Cuando se evalúa la reflexión asociada al cuarzo, se puede apreciar que desde el tope del perfil (0-25 cm) hasta el intervalo 100-125 cm existe una constante oscilación en la intensidad. Este comportamiento es descrito por Meléndez (1995), en una investigación realizada en el Cerro Soroima, donde encuentra que la variación de la concentración de silicio, expresado en forma de  $\text{SiO}_2$ , respecto a la profundidad, para partículas  $<0,124$  mm oscila entre valores de 55 y 60 %, atribuyendo estas oscilaciones o variaciones a la meteorización esferoidal, la cual origina diversas capas con distintos grados de alteración, por lo que en aquellas partes del perfil donde existan remanentes esferoidales la concentración de  $\text{SiO}_2$  aumentará ligeramente.



**Figura 86.** Espectro de DRX para el material alterado  $<63$   $\mu\text{m}$  del intervalo 100-125 cm del perfil de Santa Rosalía.

## **Perfil de suelo asociado a la Formación Caicara**

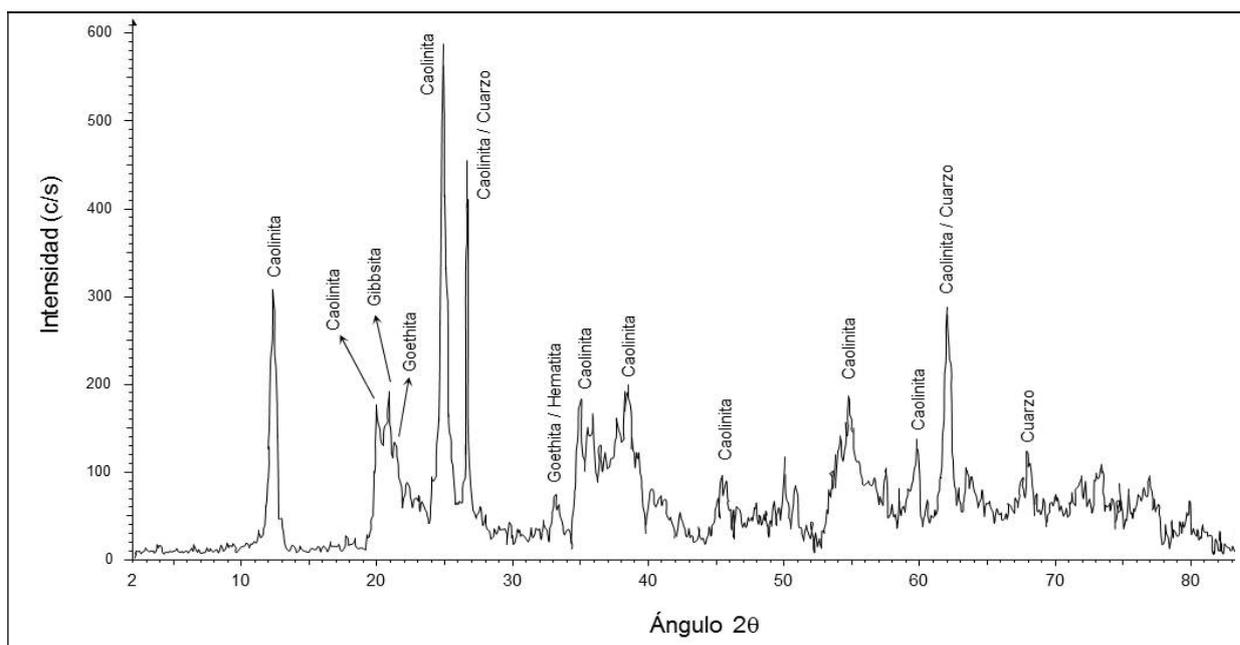
En lo que respecta a las muestras de suelo correspondiente al perfil de meteorización desarrollado sobre las rocas volcánicas de la Formación Caicara, se obtuvieron 4 difractogramas, los cuales corresponden a los intervalos 0-20 cm, 20-40 cm, 40-60 cm y 60-80 cm. La Figura 87 muestra el espectro de difracción de rayos X de la muestra asociada a los primeros 20 cm del perfil de meteorización. Allí puede identificarse las siguientes fases minerales: caolinita, cuarzo, gibbsita, goethita y hematita. Cuando se compara esta mineralogía con la mostrada para los perfiles de Los Pijiguaos y Santa Rosalía puede afirmarse que el proceso de meteorización ha sido intenso tanto en Los Pijiguaos como en Caicara, lo que ha conllevado a que ambos perfiles exhiban un grado de meteorización avanzado (Kronberg y Nesbbit, 1981), esto en virtud de la presencia de minerales como caolinita, cuarzo, gibbsita, hematita y goethita. Lo que diferencia al perfil de Los Pijiguaos con en el de la Formación Caicara es la existencia de grandes espesores del primero, mientras que el perfil de meteorización estudiado en Caicara es considerablemente más pequeño. En lo que respecta a la comparación de la mineralogía encontrada en Caicara con la mineralogía asociada al perfil de meteorización de Santa Rosalía, queda claro que el perfil de Santa Rosalía es mucho más joven y menos evolucionado, dada la presencia de fases primarias de meteorización tal como halloysita de 10 Å y 7 Å.



**Figura 87.** Espectro de DRX para el material alterado <63  $\mu\text{m}$  del intervalo 0-20 cm del perfil de Caicara del Orinoco.

Al evaluar el difractograma del intervalo 20-40 cm y compararlo con el de 0-20 cm, se puede apreciar que no hay cambio en la mineralogía existente, lo que indica que no deben existir cambios significativos en las condiciones químicas del ambiente. Si se compara la mineralogía de los intervalos 0-20 cm y 20-40 cm con los siguientes intervalos (40-60 cm y 60-80 cm), resulta evidente que no hay ningún tipo de variación en la mineralógica a lo largo de todo el perfil estudiado.

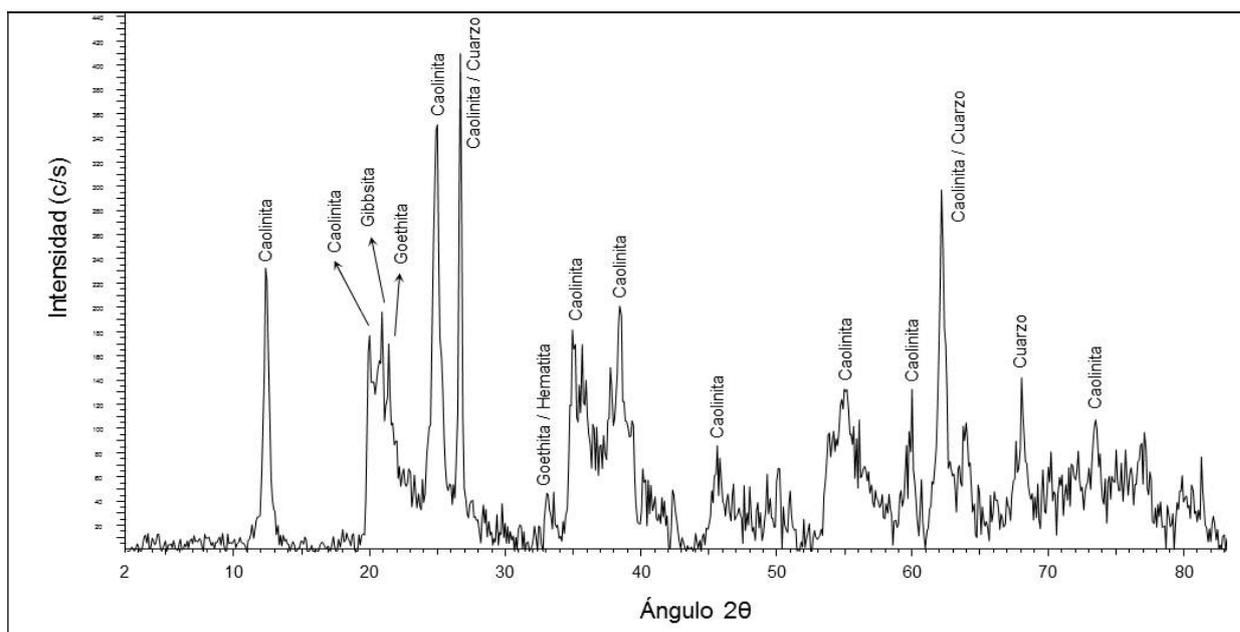
A pesar de no existir cambio significativo en la mineralogía de las muestras correspondientes a los cuatro (4) intervalos estudiados en el perfil de meteorización de Caicara, es importante notar que el contenido de cuarzo muestra una tendencia a incrementarse a medida que se desciende dentro del perfil para los intervalos 0-20 cm, 20-40 cm y 40-60 cm, siendo similar a lo encontrado por Dávila (1998), Rodríguez (1998) y Rodríguez (2000) para el perfil laterítico de Los Pijiguaos. Es importante señalar que la máxima reflexión para el cuarzo corresponde a los  $27^\circ$  en la escala  $2\theta$ , y la misma presenta solapamiento con una de las reflexiones de la caolinita.



**Figura 88.** Espectro de DRX para el material alterado <63  $\mu\text{m}$  del intervalo 20-40 cm del perfil de Caicara del Orinoco.

La Figura 90 corresponde a la muestra del intervalo 60-80 cm, allí puede notarse que la reflexión correspondiente al cuarzo en  $27^\circ$  en la escala  $2\theta$  presenta una disminución en la intensidad de la señal respecto al intervalo 40-60 cm. Esta disminución probablemente está asociada a fluctuaciones generadas por la meteorización esferoidal que genera oscilaciones en el contenido de cuarzo, tal como lo ha sugerido Melendez (1995).

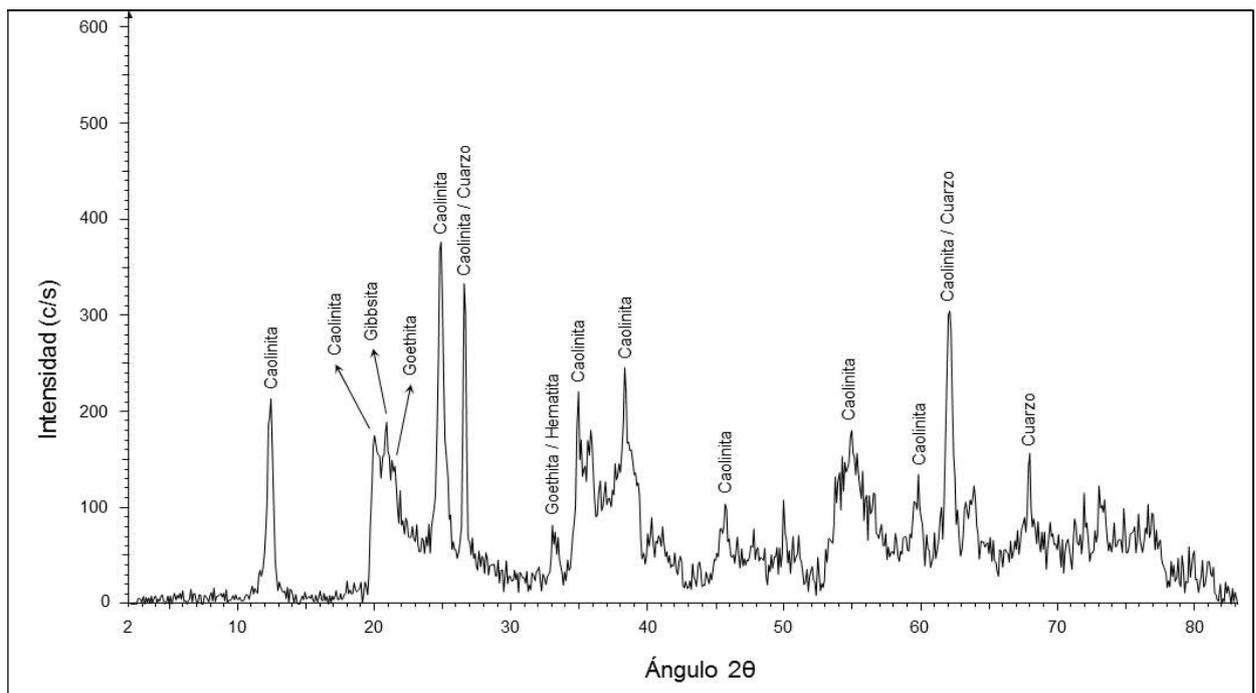
Resulta conveniente señalar, que las fluctuaciones en las intensidades asociadas a las reflexiones correspondientes al cuarzo encontradas dentro del perfil de meteorización estudiado en Caicara, así como en Santa Rosalía son características para perfiles poco evolucionados, en los cuales es posible encontrar meteorización esferoidal. De forma antagónica, en el perfil de Los Pijiguaos no se aprecian estas oscilaciones en las reflexiones para el cuarzo, esto probablemente se deba a que en dicho perfil los espesores son mayores, lo que dificulta encontrar relictos de meteorización esferoidal.



**Figura 89.** Espectro de DRX para el material alterado <63  $\mu\text{m}$  del intervalo 40-60 cm del perfil de Caicara del Orinoco.

Por otra parte, al detallar todos los difractogramas obtenidos a partir del material alterado de la Formación Caicara, es notable la disminución de la señal de fondo o ruido, a medida que se desciende por el perfil, lo cual indica que las especies de bajo orden cristalino (especies amorfas) están presentes en todos los intervalos estudiados, pero con un mayor contenido hacia la parte superior del perfil. Siendo similar a lo descrito por Rodríguez (2000) en Los Pijiguaos.

Dada la dificultad asociada al estudio de algunos minerales hidratados como las arcillas (caolinita y halloysita) a través de la DRX, y sabiendo que los mismos exhiben un comportamiento característico en cuanto a la estabilidad térmica, en la próxima sección se presentarán los resultados correspondientes al Análisis Termogravimétrico (ATG).



**Figura 90** Espectro de DRX para el material alterado <math><63 \mu\text{m}</math> del intervalo 60-80 cm del perfil de Caicara del Orinoco.

## **ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO**

A continuación se presentan los resultados de los análisis termogravimétricos realizados sobre la fracción <63  $\mu\text{m}$  de los intervalos estudiados en el perfil laterítico de Los Pijiguaos, así como en el material alterado de las muestras de rocas con grado de alteración intermedio y avanzado del granito de El Parguaza, también se presentan los termogramas del material alterado asociados a los distintos intervalos estudiados tanto para el perfil de suelo desarrollado sobre el Granito de Santa Rosalía (Cerro Soroima) como el perfil desarrollado sobre las rocas volcánicas de la Formación Caicara (Cerro Pan de Azúcar). Es importante indicar que el análisis termogravimétrico es una técnica térmica, la cual está basada en la cuantificación de la pérdida de masa de la muestra mineral al ser sometida a calentamiento de manera lineal con el tiempo (Skoog et al, 2008), lo cual permite identificar aquellos minerales que presentan cierto grado de hidratación, como es el caso de las arcillas, hidróxidos y oxihidróxidos.

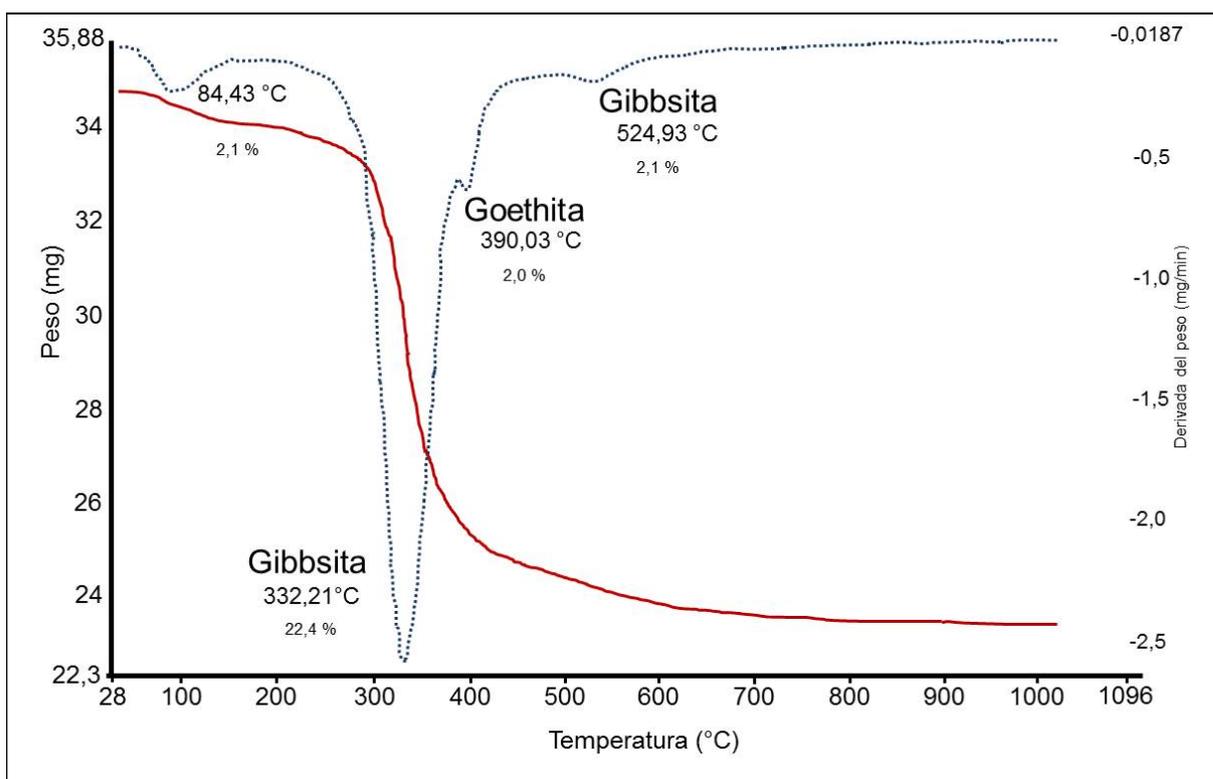
La pérdida de masa queda expresada en un gráfico denominado termograma, en el cual algunos cambios sutiles en la forma de la curva son frecuentemente difíciles de detectar, es por ello que se recurre al uso de la derivada de la curva termogravimétrica, la cual resulta mucho más diagnóstica (Gieseking, 1975).

Por otra parte, las pérdidas de masa de cada uno de los minerales en los termogramas mostrados a continuación no pueden considerarse indicadores de la cantidad relativa de cada mineral en la muestra total, ya que cada uno de ellos tiene una pérdida de agua que dependerá de la composición química y los minerales térmicamente estables no mostraran pérdida de masa (Gieseking, 1975). Así mismo, las muestras utilizadas para el estudio termogravimétrico fueron escogidas con la premisa que debían presentar distintos grados de hidratación.

### **Perfil de suelo asociado al Granito de El Parguaza**

El termograma mostrado en la Figura 91 corresponde al material alterado de los primeros diez centímetros del perfil de Los Pijiguaos. En dicho termograma es claramente visible la gran pérdida de masa (22,4 %) correspondiente a la deshidratación de la gibbsita, la cual ocurre a los

332,21 °C. Es característico observar en la curva de descomposición térmica de la gibbsita una segunda inflexión, que puede ser claramente apreciada en la derivada de la curva como un pequeño pico satélite a los 524,93 °C, que puede en algunos casos resultar imperceptible (Giesecking, 1975). Algunos autores señalan que la observación de este pico satélite es característica de muestras muy cristalizadas (Besoain, 1985).

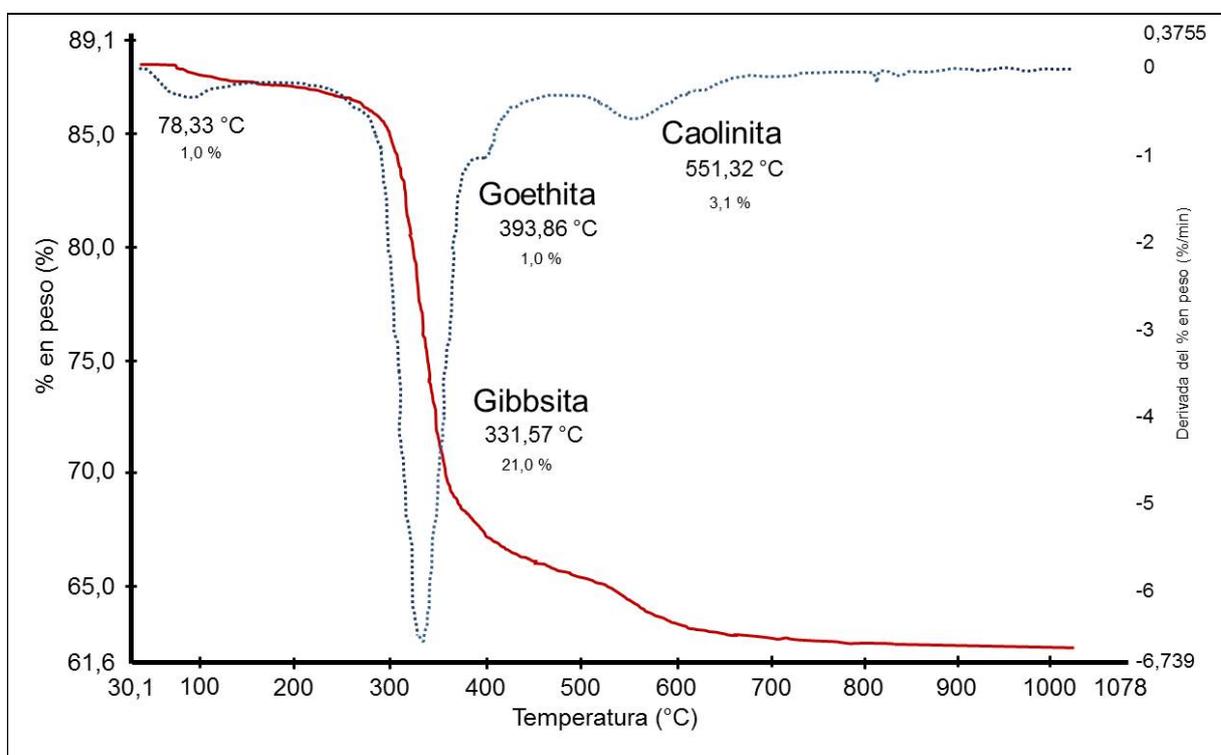


**Figura 91.** Termograma del material alterado <63 µm correspondiente al intervalo 0-0,1 m del perfil laterítico de Los Pijiguaos.

Por otra parte, puede apreciarse también una pequeña pérdida de masa (2,1 %) a los 390,03 °C, la cual corresponde a la deshidratación de la goethita para transformarse en hematita. Al evaluar la curva termogravimétrica, es prácticamente imperceptible dicha pérdida y sólo puede ser detectada a través de la derivada de dicha curva. Por otro lado, puede observarse una pérdida de masa significativa a los 84,43 °C; la cual está asociada a la expulsión de H<sub>2</sub>O que no forma parte de la estructura química de la gibbsita, sino que simplemente está adsorbida en la superficie del mineral.

En lo que respecta a la cristalinidad; la gran simetría correspondiente en la derivada asociada a la deshidratación de la gibbsita, indica que en el los primeros diez centímetros del perfil de Los Pijiguaos, la intensidad del proceso de meteorización permite la recristalización de la gibbsita con un alto orden cristalino.

Por otro lado, la curva de descomposición térmica para el intervalo 1,9-2,0 m es mostrada en la Figura 92. En la misma puede apreciarse las pérdidas de masa de la gibbsita (331,57 °C) y caolinita (551,32 °C), las cuales corresponden a 21,0 % y 3,1 %; respectivamente. Por su parte, a 393,86 °C puede apreciarse una pequeña pérdida de masa correspondiente a la goethita, la cual es solapada por la pérdida de masa asociada a la gibbsita.



**Figura 92.** Termograma del material alterado <63 µm correspondiente al intervalo 1,9-2,0 m del perfil laterítico de Los Pijiguaos.

La diferencia significativa entre este termograma (intervalo 1,9-2,0 m) y el correspondiente al intervalo 0-0,1 m es que en el primero puede identificarse la pérdida de masa asociada a la caolinita, mientras que en el segundo no. Dado el ancho de la curva asociada a la derivada

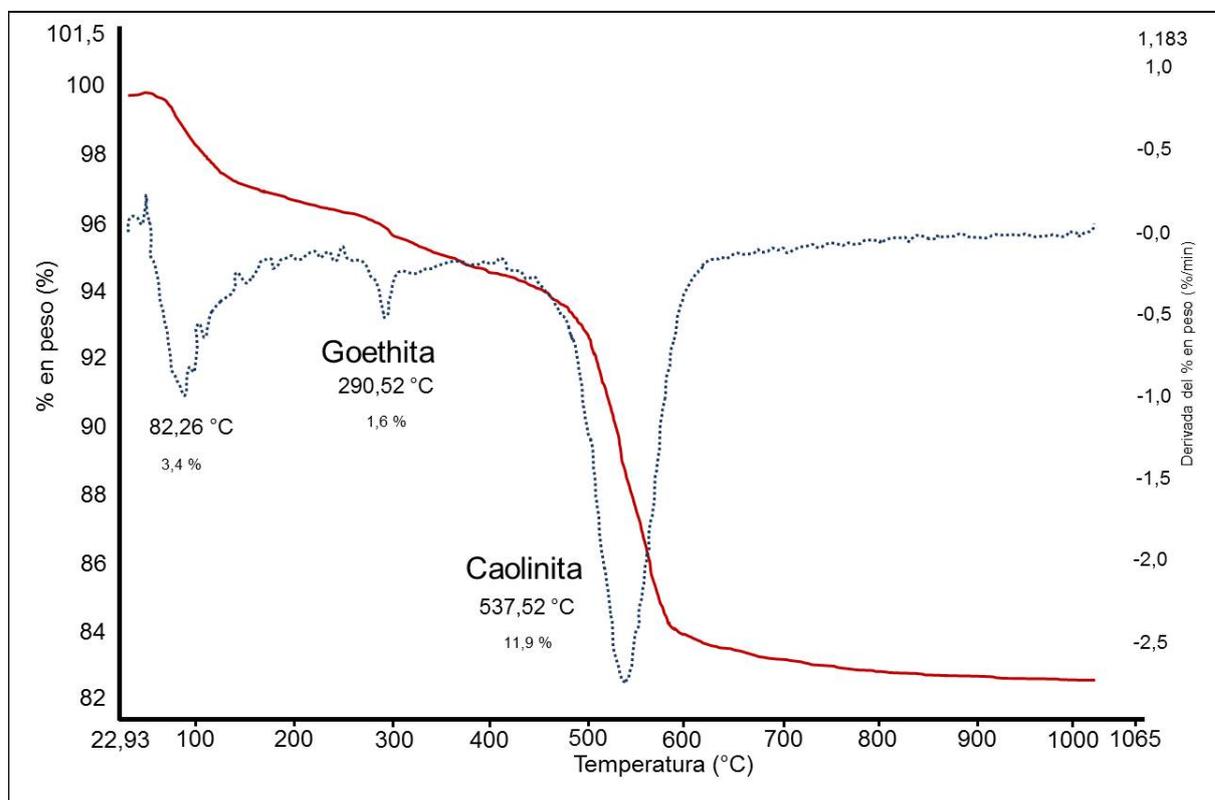
correspondiente a la pérdida de masa de la caolinita, es muy probable que exista la contribución producto del pico satélite asociado a la gibbsita. Este enmascaramiento de las pérdidas de masa no se presenta en la muestra del intervalo 0-0,1 m, ya que el contenido de caolinita en dicha debería ser menor. Esto es consistente con el hecho que al descender dentro del perfil de meteorización el contenido de caolinita se incrementa (Dávila, 1998). Por su parte, Besoain (1985) sugiere que el ensanchamiento en la derivada de la curva de pérdida de masa de la caolinita es producto de una caolinita desordenada, es decir una colinita con desorden de apilamiento de las capas *t-o* (tetraédricas-octaédricas).

La segunda diferencia significativa entre estos dos espectros es que la pérdida de agua a 78,33 °C (1 %) es mucho menor que en el termograma del intervalo de 0-0,1 m (2 %). Una posible explicación a este fenómeno es que la pérdida de agua no corresponda al H<sub>2</sub>O adsorbida, sino más bien a deshidratación de especies amorfas, las cuales tienden a concentrarse hacia la parte superior del perfil de meteorización (Rodríguez, 1998).

La Figura 93 muestra la curva de descomposición térmica para el material alterado <63 µm correspondiente al intervalo 36-37 m. En este puede observarse claramente el incremento significativo en el contenido de caolinita (537,52 °C) con respecto a los dos termogramas anteriores, siendo esto consistente con el hecho que a mayor profundidad dentro del perfil existe un incremento en el contenido de caolinita (Dávila, 1998). Por su parte, la pérdida de masa asociada a la caolinita es de 11,9 %.

Una característica significativa en el termograma de esta figura, es la presencia de goethita (290,52 °C), la cual experimenta una pérdida de masa de 1,6 %. Es importante indicar que dicho mineral había sido detectado en los dos termogramas anteriores alrededor de los 390 °C. Besoain (1985) indica que la goethita debería presentar el máximo asociado a la pérdida de masa alrededor de los 370 °C, sin embargo factores como impurezas, reemplazo isomórfico de Al, mezclas con hematita u óxidos amorfos de hierro, así como diferencias en el tamaño de partículas y grado de cristalización podrían determinar variaciones en la temperatura de deshidratación. Por su parte, MacKenzie (1957) indica que la goethita bien cristalizada debe mostrar deshidratación alrededor de 390 °C y una goethita mal cristalizada podría deshidratarse alrededor de los 300 °C.

La presencia de goethita (290,52 °C) en esta muestra es consistente con la información obtenida a partir de la difracción de rayos X, la cual corrobora la existencia de este mineral, pero con máximos de difracción muy anchos y de baja intensidad, indicando poca cristalinidad.



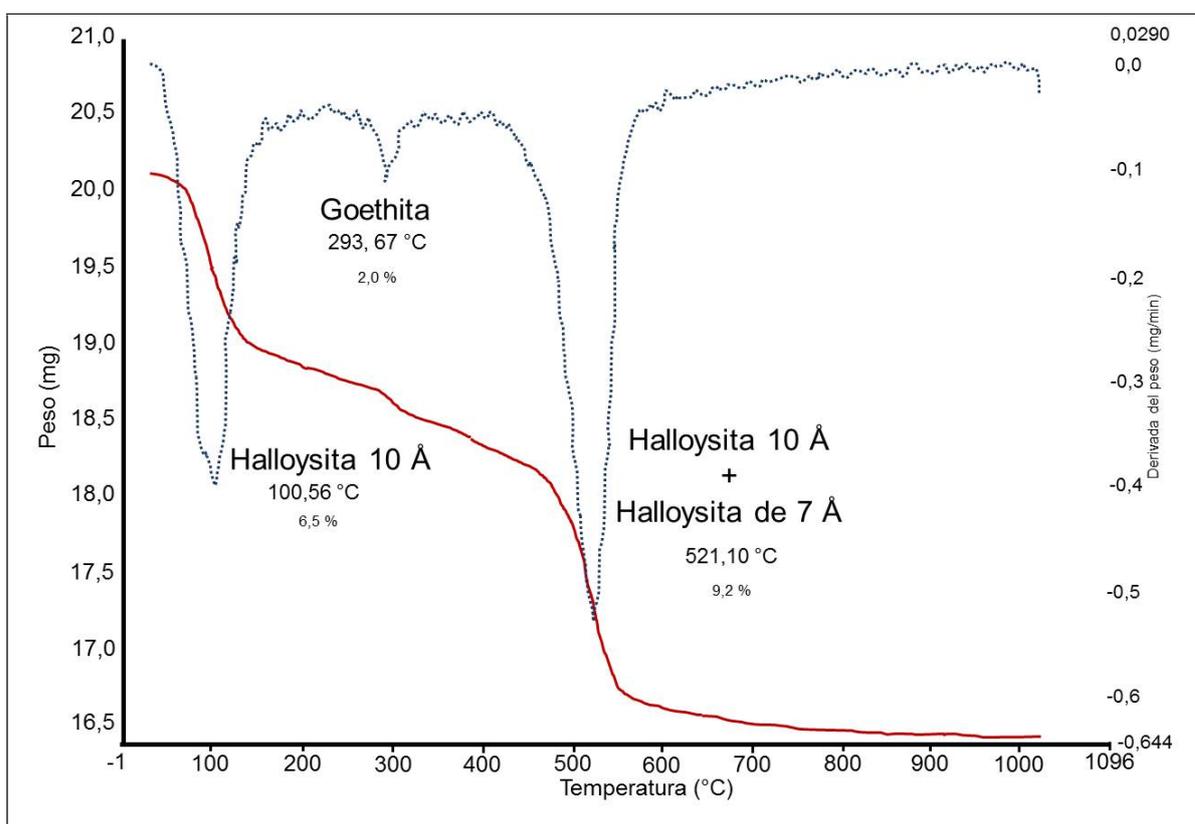
**Figura 93.** Termograma del material alterado <63  $\mu\text{m}$  correspondiente al intervalo 36-37 m del perfil laterítico de Los Pijiguaos.

Por otro lado, dada la profundidad del intervalo, así como la proximidad al frente de meteorización activo, se podría pensar que esta goethita mal cristalizada (290,52 °C) pareciera estar asociada a las etapas intermedias del proceso de alteración, desapareciendo progresivamente para dar paso a la hematita con el incremento en el grado de meteorización.

Es importante observar, la pérdida de masa a 82,26 °C, la cual está alrededor de 3 %. La misma podría asociarse a la deshidratación de materiales arcillosos de corto alcance (especies amorfas o alofanos), pero además debe haber un efecto aditivo producto de la deshidratación de halloysita hidratada (10 Å), tal como sugieren Singer et al (2004). Por su parte, la pérdida de masa a los 537,52 °C (11,9 %), la cual corresponde a la caolinita, también debe tener un aporte debido a la

deshidratación de la halloysita hidratada (10 Å). La presencia de halloysita hidratada en esta muestra está sustentada por la información morfológica presentada a través de micrografías (Figura 54), en las cuales se aprecia claramente morfologías tubulares y esféricas propias de la halloysita.

Con la finalidad de realizar comparaciones entre las muestras de suelo captadas a diferentes profundidades y las rocas con diferentes grados de alteración se presentan a continuación los termogramas del material alterado <63 µm. La Figura 94 exhibe la curva de descomposición térmica del material alterado asociado a la roca que presenta un grado de meteorización intermedia. En la misma se observan tres pérdidas significativas de masa. La pérdida más grande de masa (9,2 %) ocurre a 521,10 °C, y es correspondiente a la halloysita de 7 Å y 10 Å, pudiendo ser confundida en la mayoría de los casos con caolinita.



**Figura 94.** Termograma para el material alterado <63 µm de la roca con grado de meteorización intermedia del perfil laterítico de Los Pijiguas.

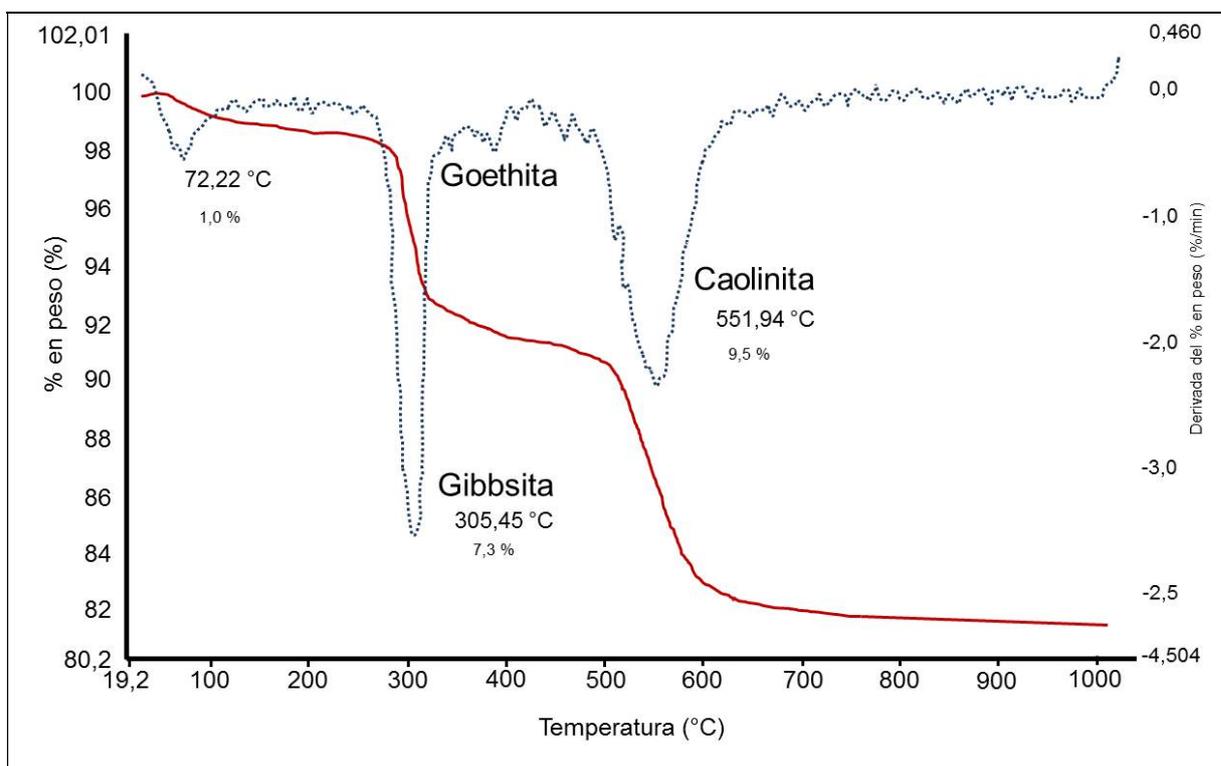
La manera de diferenciar entre la halloysita y caolinita, es que una muestra pura de caolinita presentaría una sola pérdida de masa entre 580 y 610 °C, estando asociada a la deshidroxilación con producción de una fase semicristalina (metahalloysita) y la derivada de la curva sería asimétrica (Besoain, 1985). En lo que respecta a la halloysita, dado que puede presentarse en forma hidratada (10 Å) o en la forma deshidratada (7 Å), cada una de estas tendrá una curva de descomposición característica. Una muestra pura de la halloysita hidratada (10 Å) debería mostrar durante su descomposición térmica dos efectos marcados; el primero correspondiente a una deshidratación pronunciada por la pérdida de la capa de moléculas de agua situadas entre las capas estructurales (alrededor de los 100 °C) y otra pérdida muy pronunciada y asimétrica (sobre los 510 °C) que alcanzaría un tamaño similar al de la primera pérdida, la cual estaría asociada a la deshidroxilación de la red cristalina. Por su parte, la halloysita deshidratada (7 Å) sólo mostraría una fuerte pérdida asimétrica por encima de 510 °C, como producto de la deshidroxilación de la red cristalina.

En virtud de lo expuesto en el párrafo anterior y considerando la información revelada por la difracción de rayos X, en donde se indica la presencia de halloysita de 10 Å y 7 Å, se puede afirmar que la pérdida de masa que ocurre a 521,10 °C (9,2 %) corresponde a la deshidroxilación de la red cristalina tanto de la halloysita hidratada (10 Å) como de la halloysita deshidratada (7 Å), mientras que la pérdida de masa (6,5 %) a 100,65 °C, corresponde a la deshidratación asociada a las moléculas de agua contenidas entre las capas estructurales de la halloysita hidratada (10 Å). La presencia de ambas halloysitas en esta muestra de roca indica que su génesis está asociada a etapas iniciales del proceso de meteorización tal como lo señalan Tazaki y Fyfe (1987). Una información que no puede ser corroborada a través del análisis termogravimétrico es el mayor contenido de halloysita 7 Å; contrastando con el difractograma de esta misma muestra que sí permite señalar un mayor contenido de halloysita de 7 Å sobre la de 10 Å, tal como fue discutido anteriormente.

Por otra parte, la pérdida de masa del 2 %, correspondiente a 293,67 °C está asociada a una goethita mal cristalizada, similar a la que se mencionó para la muestra de suela a 36-37 m. Un hecho significativo de este termograma es la presencia o coexistencia de las dos formas de

halloysita (10 Å y 7 Å), junto con la goethita mal cristalizada; lo cual podría sugerir una paragénesis mineral entre estos.

En lo concerniente al material alterado referido a la roca con meteorización avanzada, la curva de descomposición térmica puede ser apreciada en la Figura 95. El termograma indica tres pérdidas de masa bien marcadas, las cuales están asociadas a la caolinita (551,94 °C), Gibbsita (305,45 °C) y a agua adsorbida (72,22 °C), correspondiendo cada una de ellas a 9,5 %, 7,3 % y 1 %. A pesar de las fluctuaciones que pueden ser apreciadas en la derivada de la curva de descomposición térmica, allí es claramente observada una pérdida antes de los 400 °C, la cual puede ser asociada a la goethita, tal como fue referido a través del espectro de difracción de rayos X discutido previamente.



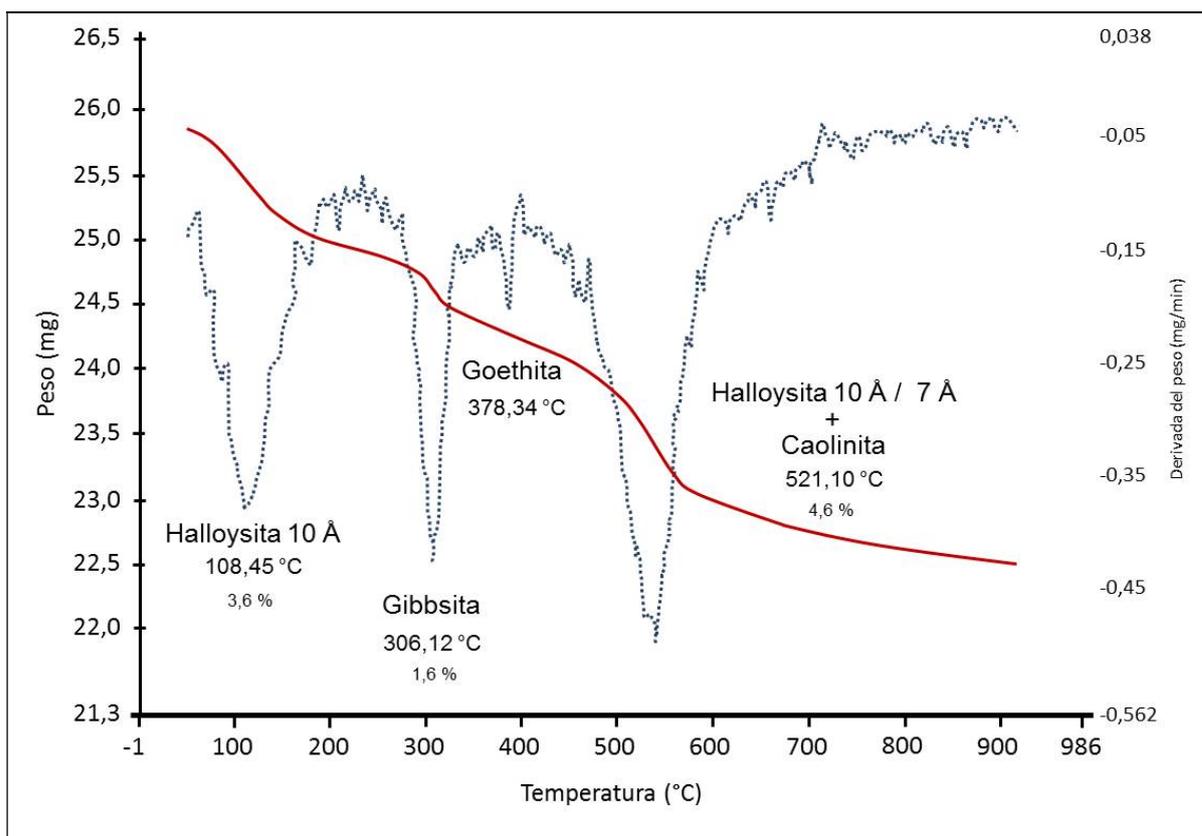
**Figura 95.** Termograma para el material alterado <63 µm de la roca con meteorización avanzada del perfil laterítico de Los Pijiguaos.

Es también significativa la simetría y la estrechez de la curva correspondiente a la derivada de la gibbsita, las cuales indican una alta cristalinidad. Es importante mencionar que la pérdida de masa asociada a la caolinita debe tener alguna contribución de la halloysita, ya que en las micrografías obtenidas a través de microscopía electrónica de barrido se observan abundantes partículas de halloysita tubular; de manera similar, la pérdida de masa correspondiente a agua adherida (72,22 °C), podría tener contribuciones asociadas a la halloysita. Por otra parte, al comparar el termograma de esta muestra de roca, con el de la roca anterior (Figura 94), queda clara la diferencia en cuanto al mayor grado de alteración de la misma, dado que la presencia de gibbsita como fase terminal indica condiciones de meteorización avanzada.

### **Perfil de suelo asociado al Granito de Santa Rosalía**

El análisis termogravimétrico para las muestras correspondientes al perfil de meteorización de Santa Rosalía (Cerro Soroima) se realizó sobre un conjunto de cinco (5) muestras, cabe recordar que las mismas corresponden a los intervalos 0-25 cm, 25-50 cm, 50-75 cm, 75-100 cm y 100-125 cm. En la Figura 96 se muestra el termograma correspondiente al intervalo 0-25 cm, en el cual se presentan tres grandes pérdidas de masa, de las cuales la primera está asociada a la halloysita 10 Å (108,45 °C), siendo de 3,6 % aproximadamente, la segunda pérdida corresponde a gibbsita (306,12 °C), con una disminución de 1,6 % en masa y la tercera pérdida de 4,6 % está asociada a una mezcla de minerales, los cuales incluye halloysita 10 Å, halloysita 7 Å y caolinita (521,10 °C).

La pérdida de masa correspondiente a 108,45 °C está inequívocamente asociada a la deshidratación de la halloysita hidratada (10 Å), como consecuencia de la expulsión de las moléculas de agua ubicadas entre las capas estructurales (Besoin, 1985; Quantin et al, 1988), por otra parte, tanto la halloysita hidratada (10 Å) como la halloysita deshidratada (7 Å) experimentan un proceso de deshidroxilación de la red por debajo de los 521,10 °C, a la vez que la caolinita experimenta la deshidroxilación a los 521,10 °C, de aquí que exista un solapamiento entre la deshidroxilación de ambas halloysitas (10 Å y 7 Å) y la caolinita, lo que ocasiona una leve asimetría hacia la izquierda en la gráfica de la derivada correspondiente a 521,10 °C, de forma similar al termograma mostrado por Quantin et al (1988).

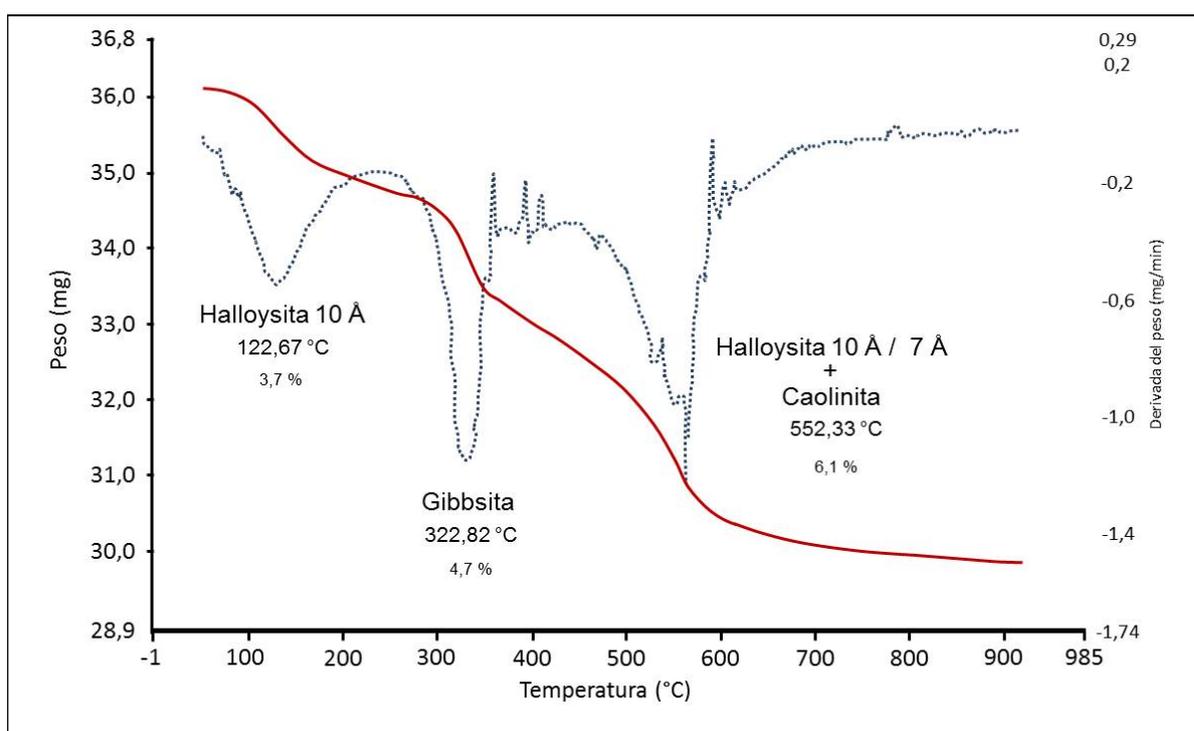


**Figura 96.** Termograma del material alterado <math><63 \mu\text{m}</math> correspondiente al intervalo 0-25 cm del perfil de Santa Rosalía.

En lo que corresponde a la pérdida de masa a 306,12 °C, la misma está asociada a la deshidroxilación de la gibbsita, la cual a diferencia de las pérdidas de masa anteriores muestra una estrechez significativa, así como buena simetría en la curva asociada a la derivada, lo que sugiere un buen grado de cristalinidad. Por otro lado, pasa desapercibida la pérdida de masa asociada a la deshidroxilación de la goethita la cual ocurre a 378,34 °C. Es importante recordar que MacKenzie (1957) sugiere que si la deshidroxilación de la goethita ocurre cercana a los 390 °C es indicativo de un buen grado de cristalinidad para este mineral. Resulta notoria en esta muestra la coexistencia de halloysita y gibbsita, siendo esto explicado por un proceso de resilificación de la gibbsita, dado que el perfil estudiado es poco evolucionado y aun percolan a través del perfil soluciones ricas en ácido ortosilícico.

En este punto es importante indicar que a través de la DRX resultó bastante difícil realizar la identificación de gibbsita y goethita para esta muestra, dada la existencia de especies amorfas o de bajo grado de cristalinidad, mientras que a través del análisis termogravimétrico se pudo identificar ambos minerales rápidamente debido a la sensibilidad que experimentan frente a la descomposición térmica.

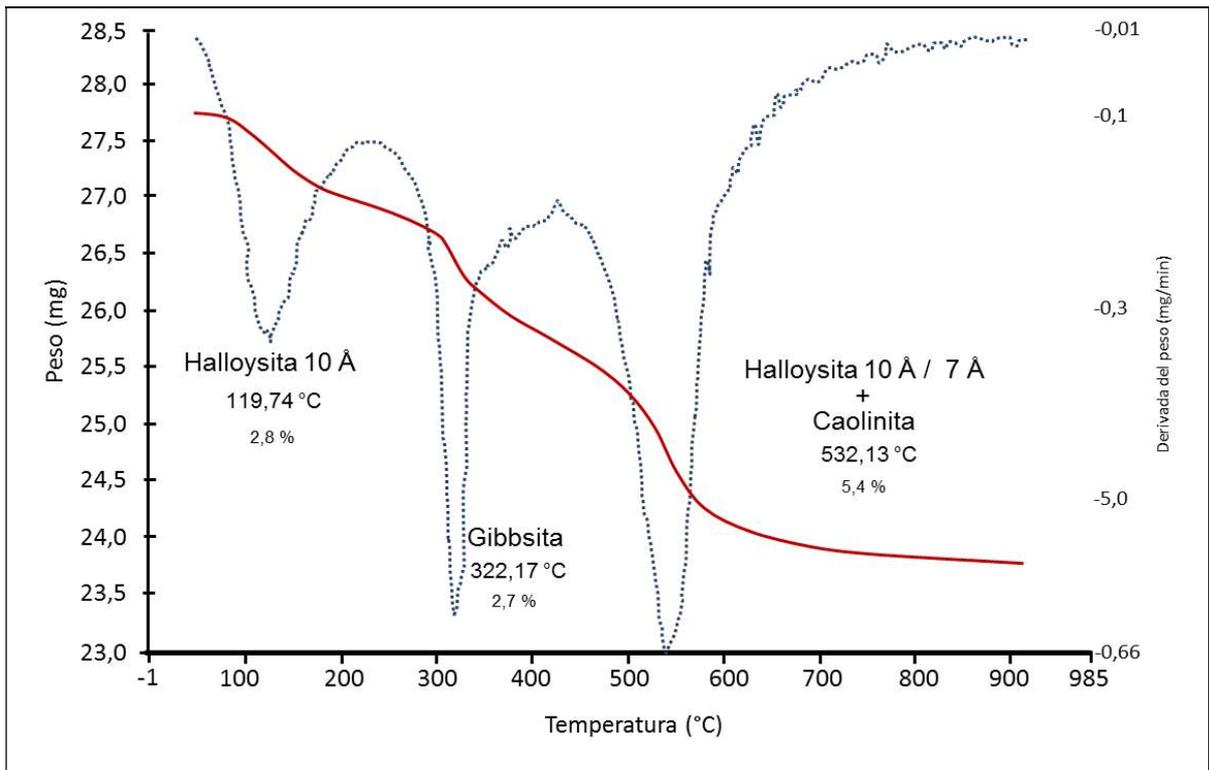
Por otra parte, en la Figura 97 se presenta el termograma asociado a la muestra del intervalo 25-50 cm, donde pueden apreciarse las pérdidas de masa a 122,67 °C (3,7 %), 322,82 °C (4,7 %) y 552,33 °C (6,1 %). Dada la poca diferencia existente entre esta muestra dentro del perfil de meteorización y la muestra anterior (0-25 cm), la mineralogía no presenta cambios significativos, salvo por la ausencia de la goethita, lo cual es consistente con el comportamiento esperado para este mineral.



**Figura 97.** Termograma del material alterado <63 µm correspondiente al intervalo 25-50 cm del perfil de Santa Rosalía.

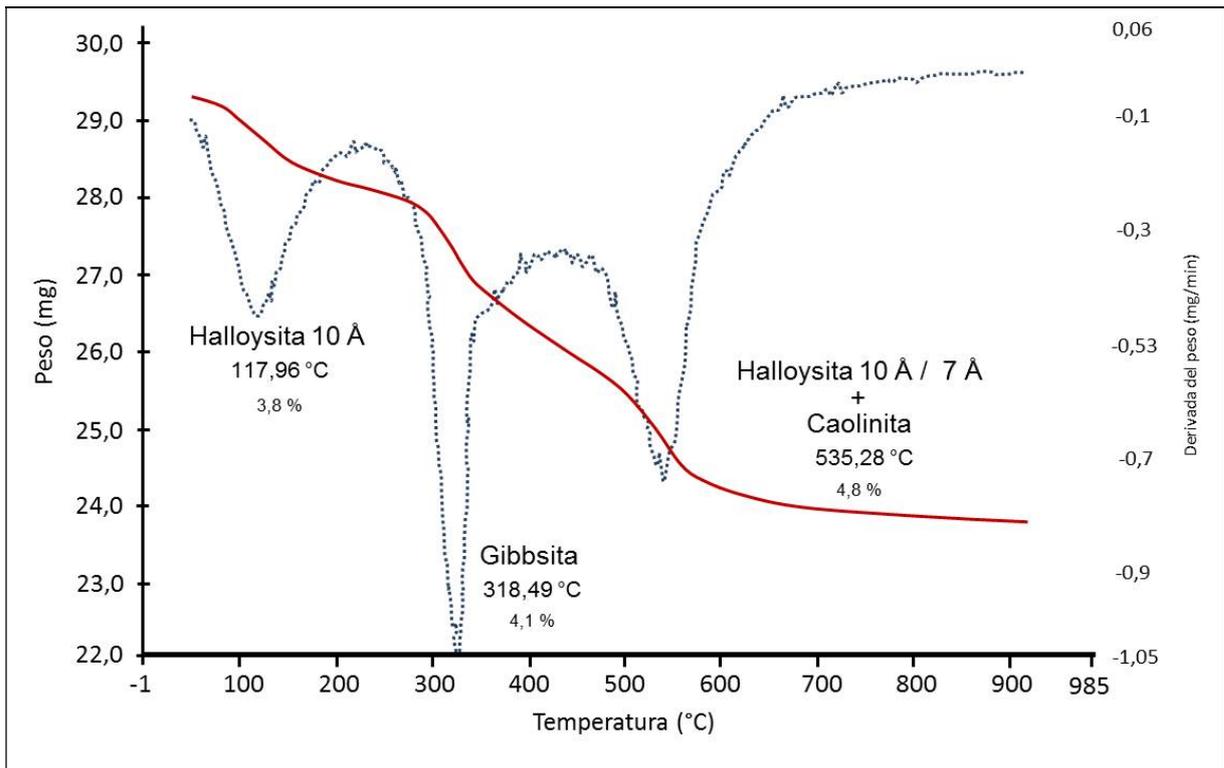
En lo que respecta a la curva de la derivada asociada a la gibbsita (322,82 °C) para el intervalo 25-50 cm se puede apreciar una asimetría en la curva, así como también un ligero ensanchamiento. Esto indica que el grado de cristalinidad de la gibbsita ha disminuido respecto al intervalo anterior (0-25 cm). Esto se corresponde con el grado de alteración, el cual es más intenso en superficie. Al detallar las distintas pérdidas de masa asociadas a la gibbsita, tanto en el perfil de Los Pijiguaos, como en Santa Rosalía, las mismas ocurren a distintas temperaturas, a pesar de estas variaciones, las mismas se encuentran dentro del intervalo encontrado por Frost et al (1999), los cuales indican que la deshidroxilación de la gibbsita comienza a los 220 °C y finaliza o es completa a los 350 °C, formándose boehmita.

Por otra parte, al observar el termograma correspondiente a la pérdida de masa asociada a la muestra correspondiente al intervalo 50-75 cm (Figura 98), puede notarse que la mineralogía permanece inalterable respecto al intervalo predecesor, pero con la salvedad que han disminuido las pérdidas de masa asociadas a la deshidratación de la halloysita de 10 Å a los 119,74 °C (2,8 %) y a la deshidroxilación de la halloysita hidratada (10 Å), como la halloysita deshidratada (7 Å) y la caolinita las cuales ocurren a 532,13 °C (5,41 %). En lo que respecta a la gibbsita, esta también ha experimentado una disminución en la pérdida de masa a los 322,17 °C (2,7 %). También llama la atención la simetría y estrechez de la curva asociada a las derivadas las cuales indican un alto grado de cristalinidad. Por otro lado, resulta conveniente señalar en este punto que el infrarrojo, difracción de rayos X y la microscopía electrónica de barrido corroboran la presencia de halloysita y caolinita en esta muestra.



**Figura 98.** Termograma del material alterado <63  $\mu\text{m}$  correspondiente al intervalo 50-75 cm del perfil de Santa Rosalía.

Al evaluar las pérdidas de masa correspondientes a la muestra del intervalo 75-100 cm (Figura 99) puede apreciarse que la asociada a la deshidroxilación de las dos formas de halloysita (10 Å y 7 Å) y de la caolinita las cuales ocurren a 535,28 °C (4,8 %) ha disminuido, mientras que la pérdida de la gibbsita se ha incrementado (4,1 %), preservando todavía un buen grado de cristalinidad. Este comportamiento indica que para la halloysita (10 Å y 7 Å) y la caolinita existe una oscilación en cuanto a sus concentraciones dentro del perfil, así como también oscilaciones en cuanto al grado de cristalinidad. Estas variaciones en las pérdidas de masa están asociadas a la meteorización esferoidal, la cual produce distintas capas con distinto grado de meteorización, tal como lo expone Meléndez (1995).

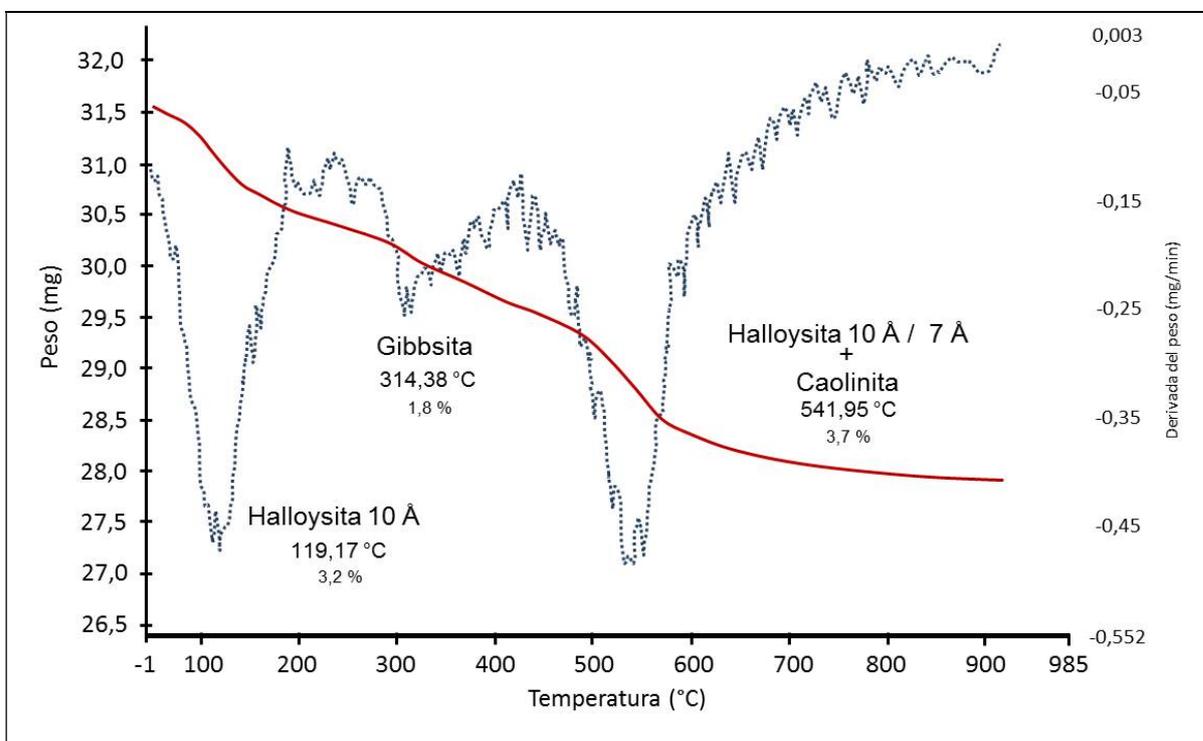


**Figura 99.** Termograma del material alterado <63 μm correspondiente al intervalo 75-100 cm del perfil de Santa Rosalía.

En lo concerniente a la Figura 100, la cual corresponde al termograma del material residual del intervalo 100-125 cm, resulta llamativa la drástica disminución de la pérdida de masa correspondiente a la gibbsita (314,38 °C), la cual se ubica en 1,8 %, así como también el ensanchamiento asociado a la curva de la derivada, el cual denota el bajo grado de cristalinidad de la gibbsita. Esto pone de manifiesto que este mineral necesariamente se concentra hacia la parte superior del perfil, siendo este comportamiento similar al descrito para el perfil laterítico de Los Pijiguaos, en donde la gibbsita presenta una mayor concentración hacia la parte superior del perfil.

Al realizar comparaciones entre los termogramas asociados al perfil de meteorización de Santa Rosalía con el de Los Pijiguaos, queda en evidencia a través de la mineralogía encontrada, que a pesar que ambos perfiles se desarrollan sobre rocas graníticas y que el clima también es similar, el proceso de meteorización ha actuado con diferentes intensidades, siendo más intenso en Los

Pijiguaos que en Santa Rosalía. El mineral que sustenta lo señalado anteriormente es la halloysita, dado que dicho mineral es reportado en el yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos a los 36-37 m (Espinoza, 2001), mientras que en Santa Rosalía es identificado desde la parte superior del perfil hasta el intervalo 100-125 cm. Existen dos posibles razones que han determinado que el proceso de meteorización haya sido más intenso en Los Pijiguaos que en Santa Rosalía, estas son: La topografía y el tiempo de exposición a la meteorización. Por otra parte, la constante fluctuación en la pérdida de masa que experimentan los minerales a lo largo del perfil estudiado en Santa Rosalía deja en evidencia la meteorización esferoidal, con lo cual se corrobora la poca evolución de dicho perfil.

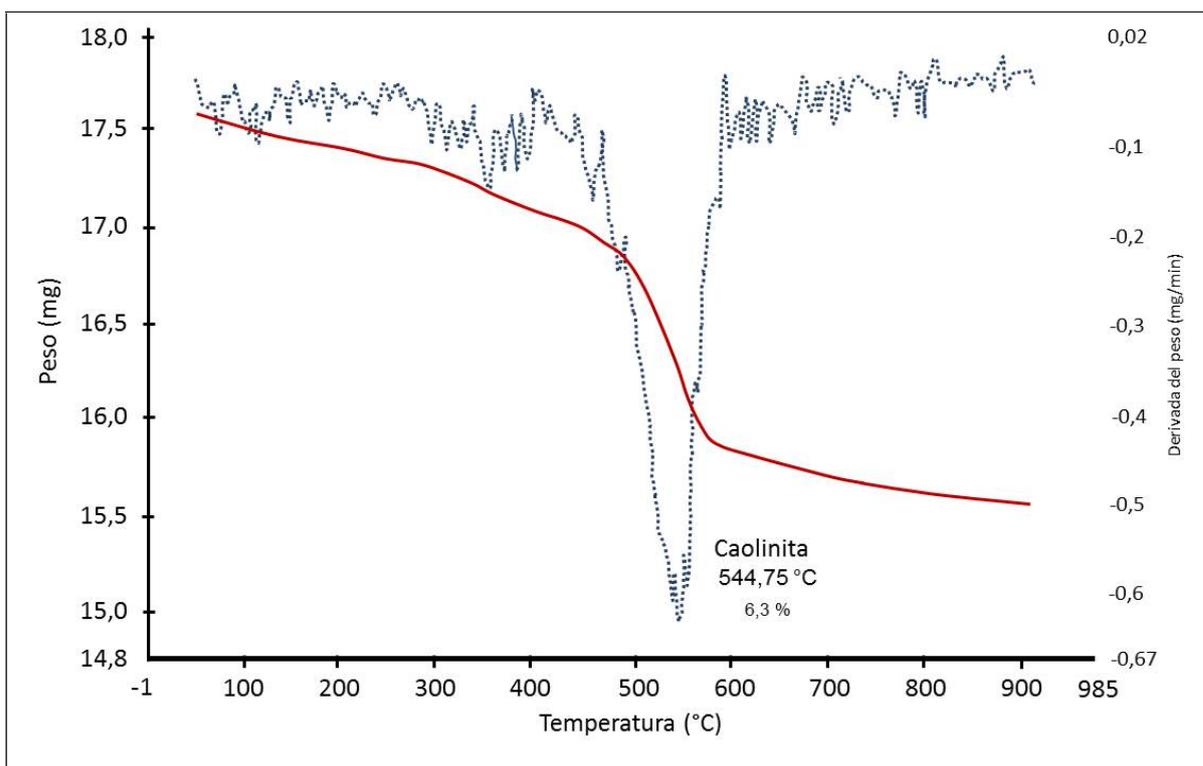


**Figura 100.** Termograma del material alterado <63 μm correspondiente al intervalo 100-125 cm del perfil de Santa Rosalía.

### Perfil de suelo asociado a la Formación Caicara

Para finalizar con el análisis termogravimétrico, se presentan a continuación un conjunto de cuatro (4) termogramas asociados a las muestras correspondientes a los intervalos 0-20 cm, 20-40

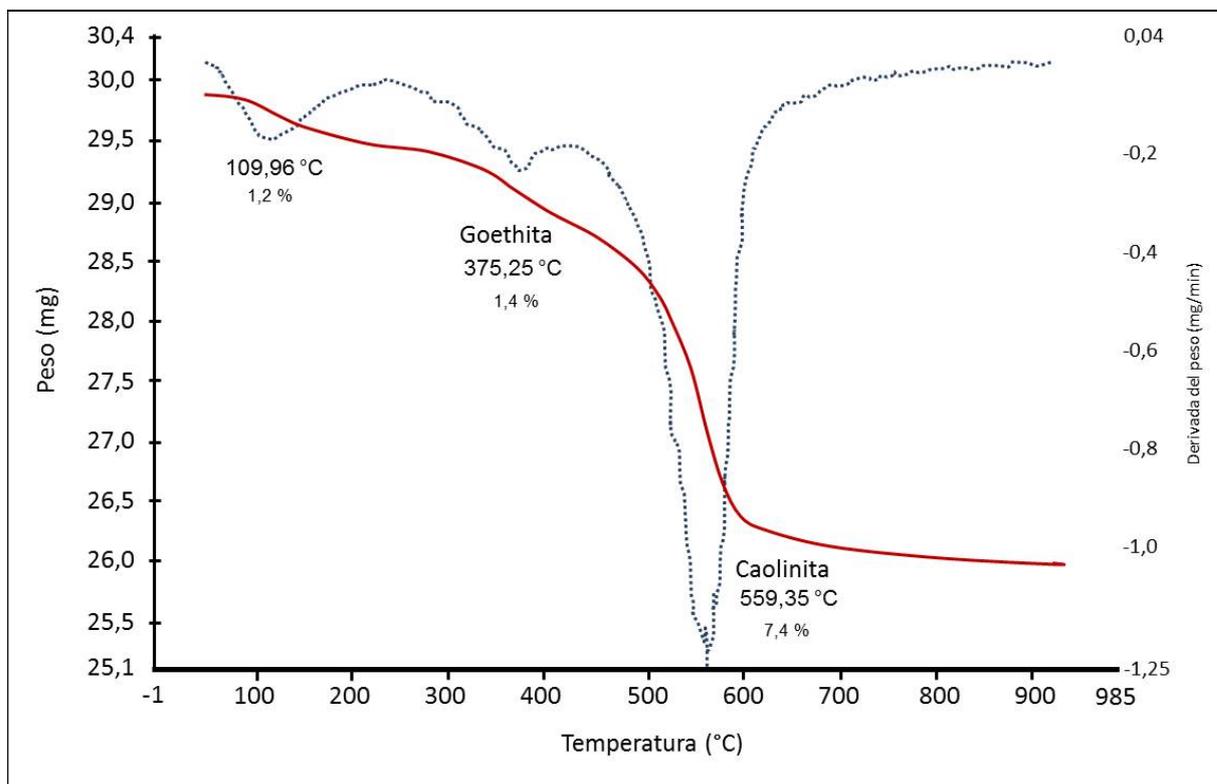
cm, 40-60 cm y 60-80 cm recolectadas en el perfil de suelo estudiado en el Cerro Pan de Azúcar de la Formación Caicara. En el termograma mostrado en la Figura 101 (0-20 cm) puede observarse claramente la presencia de caolinita (544,75 °C), siendo este el único mineral sensible a la descomposición térmica y experimentando una pérdida de masa de 6,3 %. Al observar en detalle la derivada de la curva de descomposición térmica, puede notarse que entre 300 °C y 400 °C existe una leve pérdida de masa, la cual puede ser atribuida a gibbsita y goethita. Esta afirmación está fundamentada en la difracción de rayos X para esta muestra, en la cual logran identificarse ambos minerales. La dificultad para identificar gibbsita y goethita en este termograma no sólo radica en el hecho de presentarse en cantidades muy pequeñas respecto a la caolinita, sino que también existe una oscilación en la curva de la derivada lo cual acrecienta la dificultad durante la identificación.



**Figura 101.** Termograma del material alterado <63 μm correspondiente al intervalo 0-20 cm del perfil de Caicara del Orinoco.

Por otra parte, en la Figura 102 se muestra el termograma correspondiente al intervalo 20-40 cm. En dicho termograma son claramente visibles tres (3) pérdidas de masa significativas (1,2 %; 1,4 % y 7,4 %), la primera de ellas ocurre a los 109,96 °C, probablemente atribuida a la deshidratación de especies amorfas de Fe, Al y/o Si, de forma similar a lo expuesto por Rodríguez (1998) para el perfil laterítico de Los Pijiguaos, cuando señala que las especies amorfas tienden a concentrarse en la parte superior del perfil de meteorización.

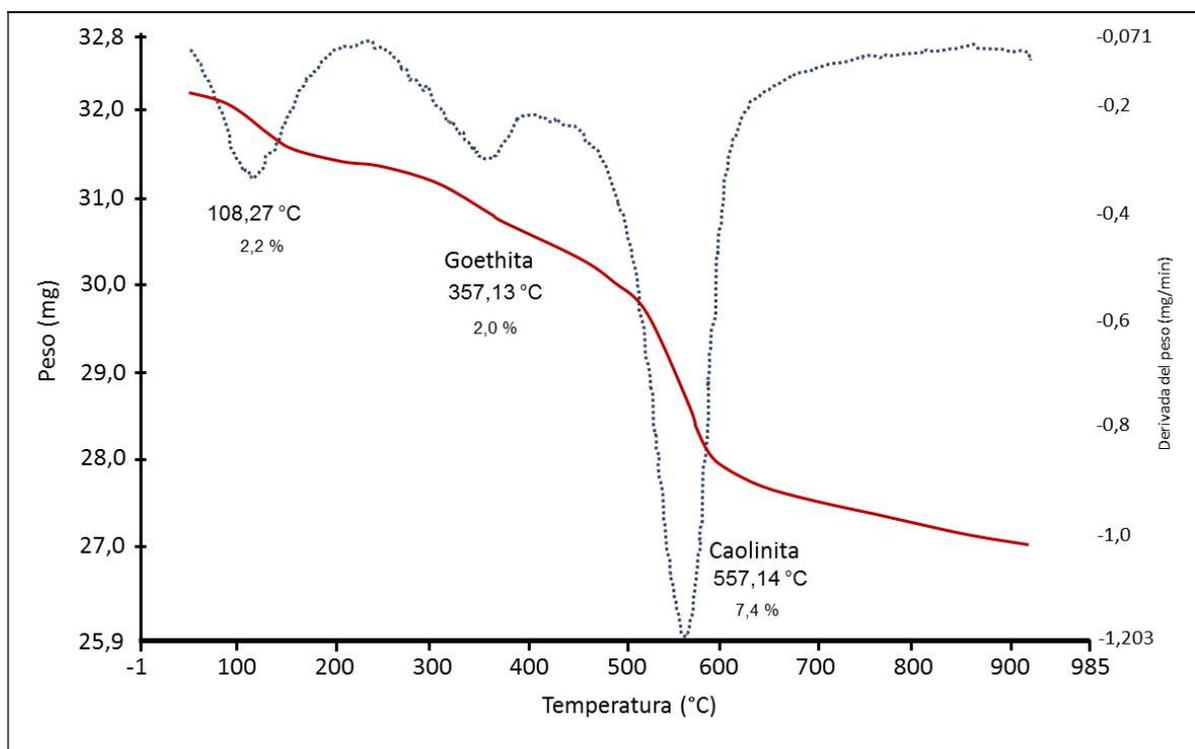
La segunda pérdida significativa de masa está asociada a la deshidroxilación de la goethita (375,25 °C). Es oportuno recordar que Besoain (1985) señala que la goethita debería presentar el máximo asociado a la pérdida de masa alrededor de los 370 °C, mientras que MacKenzie (1957) indica que la goethita bien cristalizada debe mostrar deshidratación alrededor de 390 °C.



**Figura 102.** Termograma del material aterado <63 μm correspondiente al intervalo 20-40 cm del perfil de Caicara del Orinoco.

Por otro lado, es necesario señalar que no se puede descartar que exista una pequeña contribución a la pérdida de masa señalada para la goethita (375,25 °C) por parte de la gibbsita, ya que este mineral presenta un amplio intervalo de deshidratación que comienza sobre los 300°C, pudiendo alcanzar hasta los 333 °C, a la vez que la DRX de esta muestra confirma su presencia. Por su parte, la tercera pérdida de masa (559,35 °C) mostrada está asociada a la deshidroxilación de la caolinita. La significativa pérdida de masa sugiere que este mineral es predominante sobre la goethita y la gibbsita a esta profundidad dentro del perfil. Por otro lado, también indica que el proceso de meteorización no ha sido tan intenso como en el perfil laterítico de Los Pijiguaos, en donde la caolinita se observa en la parte baja del perfil.

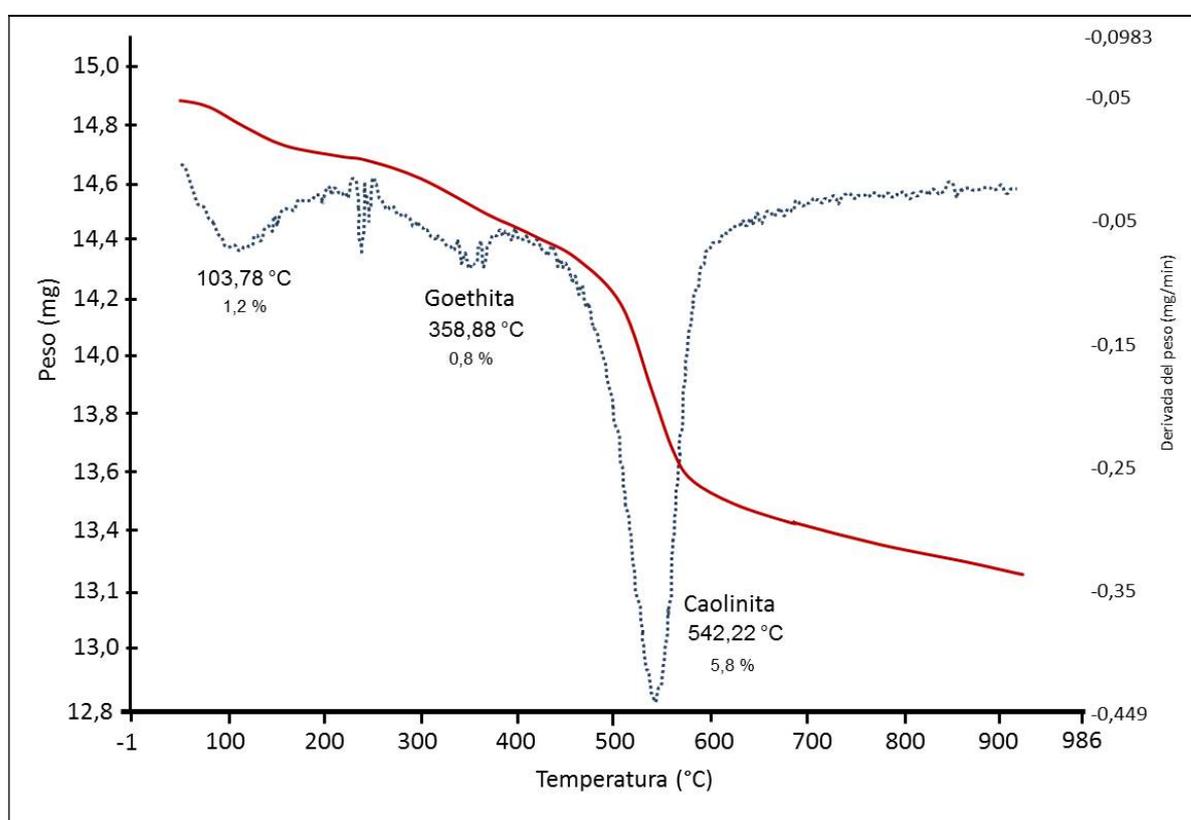
Para la muestra correspondiente al intervalo 40-60 cm (Figura 103) puede apreciarse tres pérdidas de masa significativas (2,2%; 2,0% y 7,4 %), similares a las observadas en la muestra del intervalo 20-40 cm, lo cual indica que no existen diferencias significativas entre los intervalos mencionados.



**Figura 103.** Termogrrama del material alterado <63 µm correspondiente al intervalo 40-60 cm del perfil de Caicara del Orinoco.

De forma similar al termograma anterior (Figura 102), no se puede descartar la contribución de la pérdida de masa asociada a la deshidroxilación de la gibbsita a la pérdida de masa de la goethita (357,13 °C), esto en virtud que el espectro de difracción de rayos X indica la existencia tanto de goethita como de gibbsita en la muestra del intervalo 40-60 cm.

En lo correspondiente al intervalo 60-80 cm (Figura 104) no existen cambios significativos en cuanto a los minerales sensibles a la descomposición térmica cuando se compara con los intervalos previos. Esto indica que el perfil de meteorización estudiado en el Cerro Pan de Azúcar (Formación Caicara) es relativamente más joven que el de Los Pijiguaos, esto en virtud de la mineralogía existente.



**Figura 104.** Termograma del material residual <63 µm correspondiente al intervalo 60-80 cm del perfil de Caicara del Orinoco.

En el perfil de Los Pijiguaos el contenido de caolinita disminuye conforme se va descendiendo y en los primeros metros del perfil está ausente este mineral. En contraposición, en el perfil estudiado en Caicara la caolinita es detectada en todos los intervalos estudiados. En cuanto al perfil estudiado en Santa Rosalía, a pesar de ser más amplio que el de Caicara son identificadas fases terminales como la gibbsita de forma inequívoca, mientras que en el perfil de Caicara no logra detectarse este mineral, sino que se sugiere la presencia del mismo dado su reconocimiento a través de rayos X.

El análisis termogravimétrico ha permitido el reconocimiento de minerales sensibles al calentamiento, tales como la halloysita (10 Å y 7 Å), caolinita gibbsita y goethita, así como también la identificación de pérdidas de masa asociadas a deshidratación de agua adsorbida en la estructura mineral o si corresponden a deshidroxilaciones de las redes cristalinas. Sin embargo, el análisis termogravimétrico no permite la identificación de especies amorfas, es por ello que en el próximo capítulo se presentarán los resultados obtenidos a través de espectroscopia de infrarrojo, la cual evidencia la presencia de dichas especies.

## **ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO**

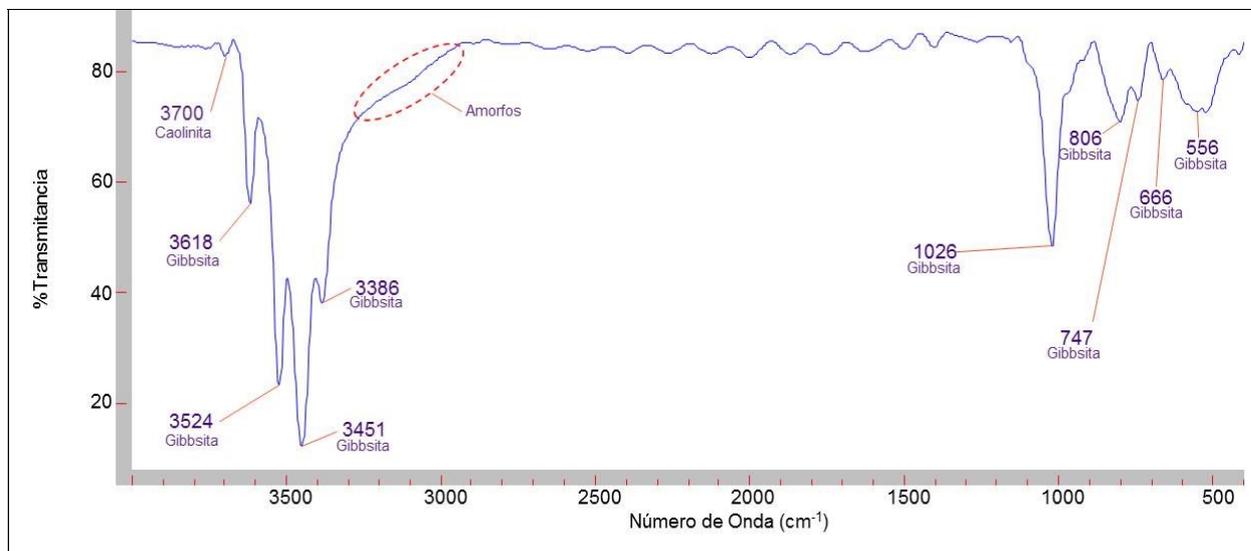
Seguidamente se presentan y discuten los resultados correspondientes a la técnica de espectroscopia de Infrarrojo. Dicha técnica se fundamenta en la medida de la absorción de radiación infrarroja por parte de la muestra (Skoog et al 2008). Las bandas de absorción surgen de las vibraciones de los átomos y iones presentes en la estructura del mineral; por su parte, la frecuencia de vibración será dependiente de la masa de los átomos, la fuerza de los enlaces y la geometría de la estructura. Como resultado, el espectro de un mineral será sensible a sustituciones isomórficas en su estructura, afectando esto a la fuerza de los enlaces y a la masa de los átomos.

La simetría y regularidad de una estructura juegan un papel muy importante en la determinación de la intensidad y frecuencia de sus vibraciones, tanto así que el espectro de infrarrojo es frecuentemente un indicador sensible del grado de orden cristalino de los minerales. Por otro lado, las estructuras amorfas absorben fuertemente la radiación infrarroja tanto como las estructuras cristalinas, aunque sus bandas de absorción son más anchas y muestran pocas características distintivas. Sin embargo la espectroscopia de infrarrojo es una de las pocas técnicas que puede suministrar información sobre la estructura y la composición de las fases amorfas (Giesecking, 1975).

### **Perfil de suelo asociado al Granito de El Parguaza**

El espectro del material residual bauxítico del intervalo 0-0,1 m (Figura 105) del yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos presenta cuatro bandas de absorción comprendidas entre  $3650\text{ cm}^{-1}$  y  $3350\text{ cm}^{-1}$ , así como cinco bandas de absorción entre los  $1050\text{ cm}^{-1}$  y  $500\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas ubicadas en  $3618\text{ cm}^{-1}$ ,  $3524\text{ cm}^{-1}$ ,  $3451\text{ cm}^{-1}$  y  $3386\text{ cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones de grupos OH propios de la gibbsita en la región de alta frecuencia (Besoain, 1985). Es significativa una pequeña banda alrededor de los  $3700\text{ cm}^{-1}$ ; la misma es propia de la caolinita y dada la poca absorción mostrada es indicativa de poca cantidad de este mineral. Es importante indicar que a este nivel del perfil la concentración de caolinita es muy baja debido a su transformación en

gibbsita, además vale recordar que sólo a través de esta técnica pudo ser identificada la caolinita a este nivel del perfil de meteorización.

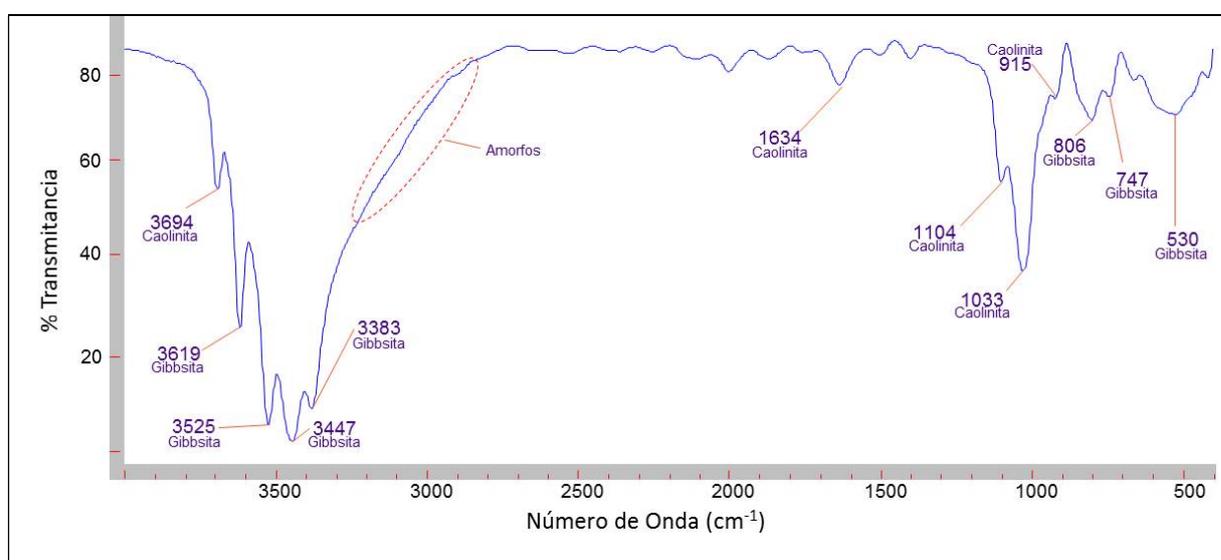


**Figura 105.** Espectro de IR para el material alterado <63  $\mu\text{m}$  correspondiente al intervalo 0-0,1 m del perfil laterítico de Los Pijiguaos.

Por otra parte, en la región de baja frecuencia se pueden apreciar cinco bandas de absorción ( $1026\text{ cm}^{-1}$ ,  $806\text{ cm}^{-1}$ ,  $747\text{ cm}^{-1}$ ,  $666\text{ cm}^{-1}$  y  $556\text{ cm}^{-1}$ ), las cuales disminuyen su intensidad de manera progresiva, estas corresponden a la presencia de gibbsita. Es importante indicar que en este espectro no es identificada la goethita y probablemente se deba a dos efectos, el primero de ellos es la baja concentración de este mineral debido a un proceso intenso de meteorización el cual transforma este mineral en hematita, el cual es corroborado tanto por la difracción de rayos x, como por el análisis termogravimétrico. El segundo efecto está asociado al alto grado de cristalinidad de la gibbsita, lo cual ocasiona un enmascaramiento de los picos característicos de la goethita.

Resulta también significativo en esta figura, la presencia de un pequeño abultamiento que aparece entre los  $3300\text{ cm}^{-1}$  y  $2900\text{ cm}^{-1}$ , el cual está asociado a la absorción de longitudes de onda para especies amorfas; concordando con lo reportado por Rodríguez (1998), cuando señala un enriquecimiento de compuestos no cristalinos de Al, Fe y Ti hacia el tope del perfil de meteorización del yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos.

La Figura 106, muestra el espectro de infrarrojo correspondiente al intervalo 1,9-2,0 m; en el mismo puede apreciarse la existencia de cinco bandas de absorción en la zona de alta frecuencia. Las bandas ubicadas en  $3619\text{ cm}^{-1}$ ,  $3525\text{ cm}^{-1}$ ,  $3447\text{ cm}^{-1}$  y  $3383\text{ cm}^{-1}$  son correspondientes a la gibbsita. Cuando se comparan las intensidades de estas bandas con las mostradas en el espectro de la Figura 105, se puede apreciar que el grado de cristalinidad de la gibbsita ha disminuido significativamente, dado que la intensidad de las bandas de absorción ha disminuido, siendo esto consistente con el incremento de la profundidad y con el hecho que el material que se encuentra en la parte superior del perfil es más evolucionado.



**Figura 106.** Espectro de IR para el material alterado  $<63\ \mu\text{m}$  correspondiente al intervalo 1,9-2,0 m del perfil laterítico de Los Pijiguaos.

Por otro lado, la banda ubicada en  $3694\text{ cm}^{-1}$  es propia de la caolinita y el aumento de la intensidad de la señal respecto a la muestra del intervalo anterior indica un incremento de este mineral a medida que se desciende dentro del perfil de meteorización de Los Pijiguaos, siendo consistente con los resultados de rayos X y el análisis termogravimétrico. De esta forma se confirma la tendencia reportada por Dávila en 1998.

Por su parte, las tres bandas de absorción en la región de baja frecuencia ( $806\text{ cm}^{-1}$ ,  $747\text{ cm}^{-1}$  y  $530\text{ cm}^{-1}$ ) están también asociadas a la presencia de gibbsita. Mientras que, las bandas de absorción ubicadas en  $1104\text{ cm}^{-1}$ ,  $1033\text{ cm}^{-1}$  y  $915\text{ cm}^{-1}$  son correspondientes a caolinita.

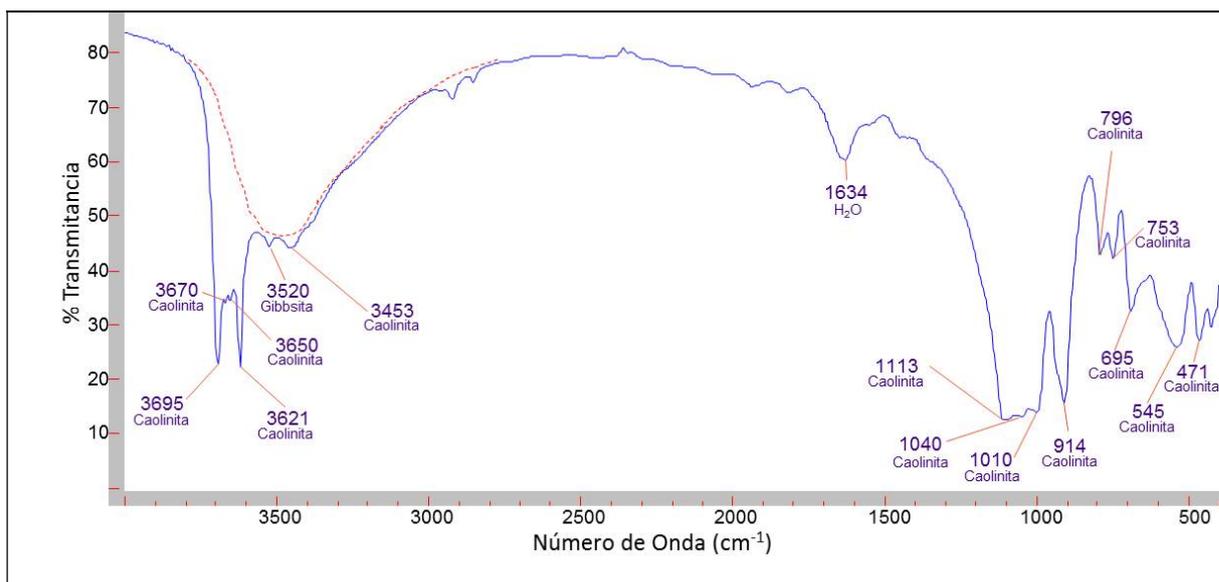
Algo significativo en el espectro de la Figura 106, es la aparición de una banda de absorción ubicada a  $1634\text{ cm}^{-1}$ ; la misma podría estar asociada a la presencia de enlaces Si-OH, la cual a su vez estaría relacionada a la presencia de caolinita. Otra posible contribución a esta banda sería la presencia de goethita, ya que su ubicación también concuerda con vibraciones Fe-OH (Besoain, 1985). Dado que los espectros de difracción de rayos X y el análisis termogravimétrico confirman la presencia de goethita y caolinita en esta muestra, resulta irrefutable que la banda en cuestión es producto de la absorción por parte de ambos minerales.

Es importante indicar que en la región comprendida entre  $3250\text{ cm}^{-1}$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$ , se observa un abultamiento, el cual está asociado a la absorción de longitudes de onda para especies amorfas; tal como lo reportó Rodríguez, 1998. Se debe resaltar que las especies amorfas parecen estar incrementando su contenido en este intervalo cuando se le compara con el intervalo anterior (0-0,1 m), siendo esto consistente con lo señalado por Domínguez et al (2012) cuando afirman que los suelos al experimentar un proceso de deshidratación se reduce el contenido de alofanos.

Al contrastar estos espectros superficiales con los obtenidos a niveles más profundos del perfil se observa que, en el intervalo de 36-37 m (Figura 107) son apreciables cambios significativos respecto a las muestras anteriores. En la región de alta frecuencia puede observarse la presencia de dos bandas de igual intensidad en  $3695\text{ cm}^{-1}$  y  $3621\text{ cm}^{-1}$ , entre estas puede notarse la presencia dos bandas pequeñas aproximadamente a  $3670\text{ cm}^{-1}$  y  $3650\text{ cm}^{-1}$ ; así como también la existencia de una banda bastante ancha en  $3453\text{ cm}^{-1}$ ; todas ellas son características para la caolinita (Besoain, 1985).

Las bandas  $3695\text{ cm}^{-1}$ ,  $3670\text{ cm}^{-1}$  y  $3650\text{ cm}^{-1}$  se deben a la vibración de los grupos OH basales (hidroxilos libres); por su parte la banda  $3621\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración de OH estructurales internos (OH unidos). En lo que respecta a la banda ubicada en  $3453\text{ cm}^{-1}$  parece estar influenciada por moléculas de agua y la banda  $1634\text{ cm}^{-1}$  se debe a la deformación del momento

dipolar H-O-H de esta molécula (Besoain, 1985). De igual forma, se puede apreciar claramente una banda en  $3520\text{ cm}^{-1}$ , la cual está asociada a la gibbsita. En lo correspondiente a las especies amorfas (alofanos) se puede apreciar la amplia banda que inicia alrededor de  $2800\text{ cm}^{-1}$  y termina en  $3800\text{ cm}^{-1}$  (línea segmentada), siendo difícil determinar toda su amplitud debido a las bandas de absorción de alta frecuencia correspondientes a la caolinita.



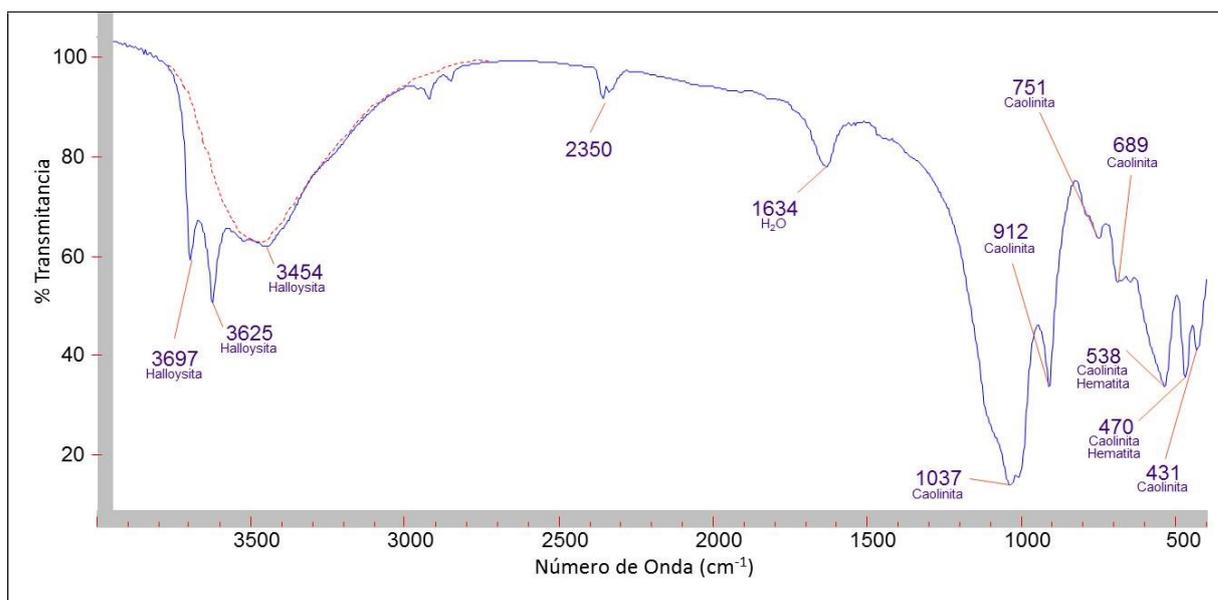
**Figura 107.** Espectro de IR para el material alterado  $<63\ \mu\text{m}$  correspondiente al intervalo de 36-37 m del perfil laterítico de Los Pijiguaos.

En la región de baja frecuencia, la banda de  $1113\text{ cm}^{-1}$  y el doblete a  $1040$  y  $1010\text{ cm}^{-1}$  son característicos de la caolinita y se deben a vibraciones Si-O. Otra serie de bandas a  $914$ ,  $796$ ,  $753$ ,  $695$ ,  $545$  y  $471\text{ cm}^{-1}$  se deben a vibraciones de enlace Si-O-Al, y también son propias de la caolinita. Por otro lado, es importante indicar que las vibraciones Si-O no deben ser confundidas en ningún caso con vibraciones propias del cuarzo, dado que dicho mineral presenta bandas características a  $800$ ,  $780$  y  $696$ , de las cuales la primera presenta la mayor absorbancia y la última la menor absorbancia (Velasco et al 2003).

A continuación se procedió a estudiar las muestras de rocas con diferentes estados de alteración. La Figura 108, muestra el espectro de infrarrojo para el material alterado  $<63\ \mu\text{m}$  correspondiente a la roca que presenta un grado de alteración intermedia (Figuras 12 y 13). Este espectro difiere

ampliamente del anterior, en la región de alta frecuencia. Al hacer una revisión general, puede afirmarse que guarda una gran similitud con el espectro de halloysita mostrado por Singer et al (2004).

Las bandas correspondientes a  $3697\text{ cm}^{-1}$  y  $3625\text{ cm}^{-1}$  son características de la halloysita hidratada ( $10\text{ \AA}$ ) y corresponden a vibraciones de enlace Al-OH. La manera de diferenciarla de su forma no hidratada ( $7\text{ \AA}$ ), es que esta última presentará el mismo porcentaje de transmitancia para las bandas  $3697\text{ cm}^{-1}$  y  $3625\text{ cm}^{-1}$ ; mientras que la halloysita hidratada mostrará la banda de  $3697\text{ cm}^{-1}$  más corta que la de  $3625\text{ cm}^{-1}$  (Besoain, 1985). Desde el punto de vista estructural la hidrohalloysita ( $10\text{ \AA}$ ) es representada como  $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{Si}_2\text{O}_5)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , mientras que la metahalloysita ( $7\text{ \AA}$ ) será  $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{Si}_2\text{O}_5)$ . Por otro lado, la banda ubicada en  $3454\text{ cm}^{-1}$  también es característica de la halloysita, siendo asociada a la vibración del enlace O-H.



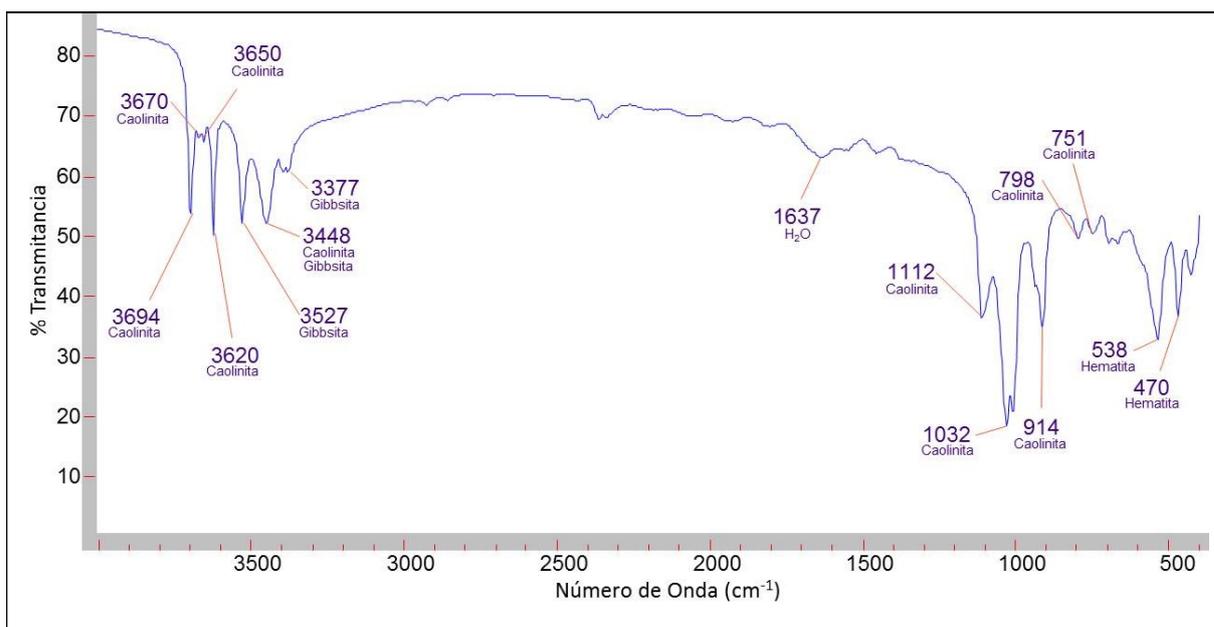
**Figura 108.** Espectro de IR para el material alterado  $<63\text{ }\mu\text{m}$  de la roca con meteorización intermedia del perfil laterítico de Los Pijiguaos.

Para la región de baja frecuencia pueden observarse dos bandas; la primera de ellas a  $538\text{ cm}^{-1}$  y la segunda a  $470\text{ cm}^{-1}$ , las mismas están asociadas a la presencia de hematita. Por su parte, la banda de absorción ubicada en  $1634\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la presencia de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  de la halloysita o moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  adheridas a la hematita (Besoain, 1985). Por otro lado, es notable

una banda que aparece alrededor de  $2350\text{ cm}^{-1}$ , la cual está ubicada entre las regiones de vibración de los OH estructurales y  $\text{H}_2\text{O}$  de hidratación (tomado de Pansu et al, 2006), por lo que se dificulta una identificación acertada. Wilson (1994) señala que dicha banda estaría asociada al  $\text{CO}_2$  producido por la descomposición térmica de la materia orgánica, dado que las muestras de arcillas deben ser calentadas a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  para eliminar las interferencias existentes entre el agua adherida y el agua absorbida por las muestras. Es necesario señalar que en ningún momento las muestras fueron calentadas, para evitar la conversión de halloysita de  $10\text{ \AA}$  a  $7\text{ \AA}$ . Por lo que se puede afirmar que existe una alta probabilidad que dicha banda este asociada a grupos OH y/o  $\text{H}_2\text{O}$  de hidratación. En lo concerniente a las bandas de absorción ubicadas en  $1037$ ,  $912$ ,  $751$ ,  $689$ ,  $538$ ,  $470$  y  $431\text{ cm}^{-1}$  son características de la caolinita. La banda a  $1037\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones Si-O, mientras que el resto se deben a vibraciones de enlace Si-O-Al.

Por otro lado, Chukhrov y Zvyagin (1966) señalan que la relación de intensidades de las bandas  $3697\text{ cm}^{-1}$  y  $3625\text{ cm}^{-1}$  puede ser usada como una medida del grado de orden estructural. Por su parte, en el estudio realizado por Nagasawa y Miyazaki (1975) indican que para distintas morfologías de halloysitas de Japón, los valores de la relación de intensidades  $I_{3697}/I_{3625}$  van de  $0,7$  a  $1,1$  para halloysitas jóvenes poco ordenadas y de  $0,9$  a  $1,5$  para halloysitas viejas y bien ordenadas. Con base en lo expuesto la relación  $I_{3697}/I_{3625}$  está alrededor de  $0,85$ , por lo cual puede afirmarse que la halloysita encontrada en la roca con meteorización intermedia es poco ordenada. Es importante señalar que en el espectro de infrarrojo de la roca con meteorización intermedia también se observa la amplia banda propia de las especies amorfas (alofanos), la cual comienza en  $2800\text{ cm}^{-1}$  y termina alrededor de los  $3800\text{ cm}^{-1}$  (línea segmentada).

El espectro correspondiente al material alterado  $<63\text{ }\mu\text{m}$  de la roca que presenta un grado de alteración avanzado (Figura 109), muestra claramente las bandas de absorción de la caolinita en  $3694\text{ cm}^{-1}$ ,  $3670\text{ cm}^{-1}$  y  $3650\text{ cm}^{-1}$ , las cuales son producidas por las vibración de los grupos OH basales; así como también la banda  $3620\text{ cm}^{-1}$  de la caolinita atribuida a la vibración de OH estructurales internos (Besoain, 1985). La banda ubicada en  $3448\text{ cm}^{-1}$  parece estar influenciada por moléculas de agua asociadas a la caolinita, así como la banda  $1637\text{ cm}^{-1}$ . Por su parte, las bandas de  $1112$ ,  $1032$ ,  $914$  y  $798\text{ cm}^{-1}$  también están asociadas a la presencia de la caolinita.



**Figura 109.** Espectro de IR para el material alterado <63  $\mu\text{m}$  de la roca con meteorización avanzada del perfil laterítico de Los Pijiguaos.

En lo que respecta a las bandas  $3527\text{ cm}^{-1}$  y  $3377\text{ cm}^{-1}$ , son propias de los grupos OH de la gibbsita. Por su parte, la banda  $3448\text{ cm}^{-1}$  se comentó que era característica de la caolinita, pero también lo es para la gibbsita, por lo cual debe haber un aporte de ambos minerales. Por su parte, la banda en  $751\text{ cm}^{-1}$  también es propia de la gibbsita.

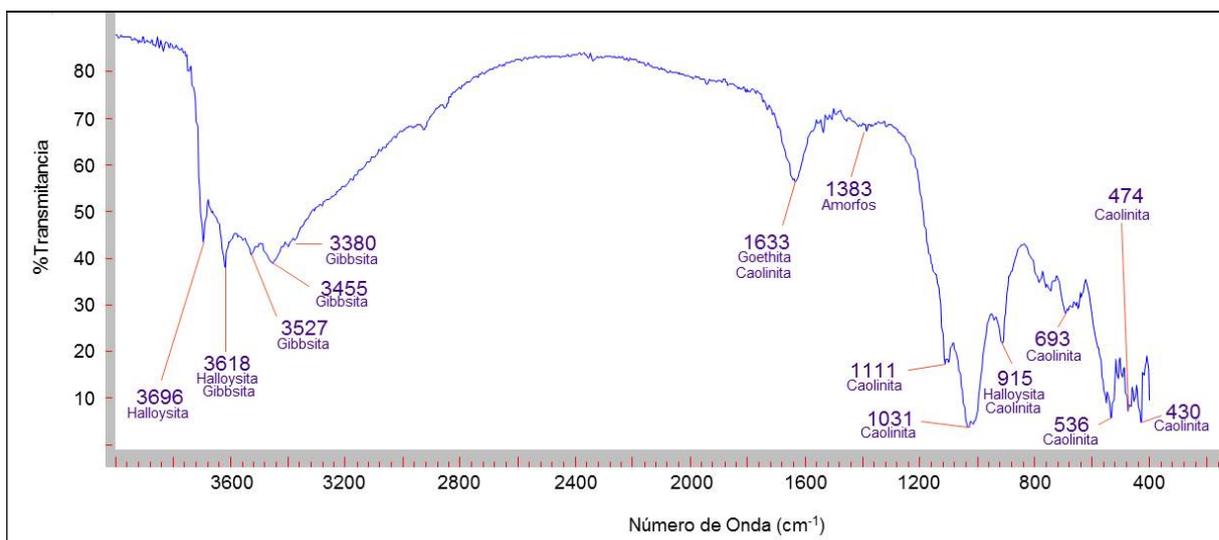
Por último, aparecen dos bandas ubicadas en la región de baja frecuencia, correspondientes a  $538\text{ cm}^{-1}$  y  $470\text{ cm}^{-1}$ , las cuales son características de la hematita. Esto es corroborado con los espectros de difracción de rayos X, los cuales indican la presencia de este mineral en esta muestra.

### **Perfil de suelo asociado al Granito de Santa Rosalía**

En lo concerniente al estudio a través de la técnica de espectroscopia de Infrarrojo de las muestras de suelo recolectadas en el perfil de meteorización ubicado en el Cerro Soroima es necesario recordar que se analizaron un total de cinco (5) muestras, las cuales corresponden a los intervalos 0-25 cm, 25-50 cm, 50-75 cm, 75-100 cm y 100-125 cm.

Para la muestra correspondiente al intervalo 0-25 cm (Figura 110) puede observarse en la región de alta frecuencia las bandas  $3696\text{ cm}^{-1}$  y  $3618\text{ cm}^{-1}$ , las cuales resultan estar asociadas a la halloysita y corresponden a las vibraciones del enlace Al-OH, también destaca la banda  $915\text{ cm}^{-1}$ , la cual está asociada a la deformación del OH, tal como lo señalan Certini et al (2006) para la halloysita hallada en muestras de suelo en el Monte Amiata, así como Carrillo et al (2014) al caracterizar halloysita recolectada en suelos de la localidad de Mondoñedo, Colombia. Debe recordarse que Besoain (1985) señala que la posibilidad de diferenciar entre halloysita hidratada ( $10\text{ \AA}$ ) y halloysita deshidratada ( $7\text{ \AA}$ ) utilizando las absorbancias correspondientes a  $3696\text{ cm}^{-1}$  y  $3618\text{ cm}^{-1}$ , señalando que la fase hidratada ( $10\text{ \AA}$ ) mostrará la banda de  $3696\text{ cm}^{-1}$  más corta que la de  $3618\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la fase deshidratada mostrará la misma absorbancia en ambas. Este planteamiento debe ser tratado con cuidado, ya que la presencia de gibbsita en la muestra podría aportar un efecto aditivo a la absorción de la banda a  $3618\text{ cm}^{-1}$ .

En lo correspondiente al planteamiento de realizado por Nagasawa y Miyazaki (1975) la relación de intensidades  $I_{3696}/I_{3618}$  para la halloysita asociada a la Figura 110 muestra un valor alrededor de 0,94 lo cual permite afirmar que la halloysita tiene un buen ordenamiento. Por otra parte, destaca una banda de absorción a  $1383\text{ cm}^{-1}$ , la cual está asociada a especies amorfas.

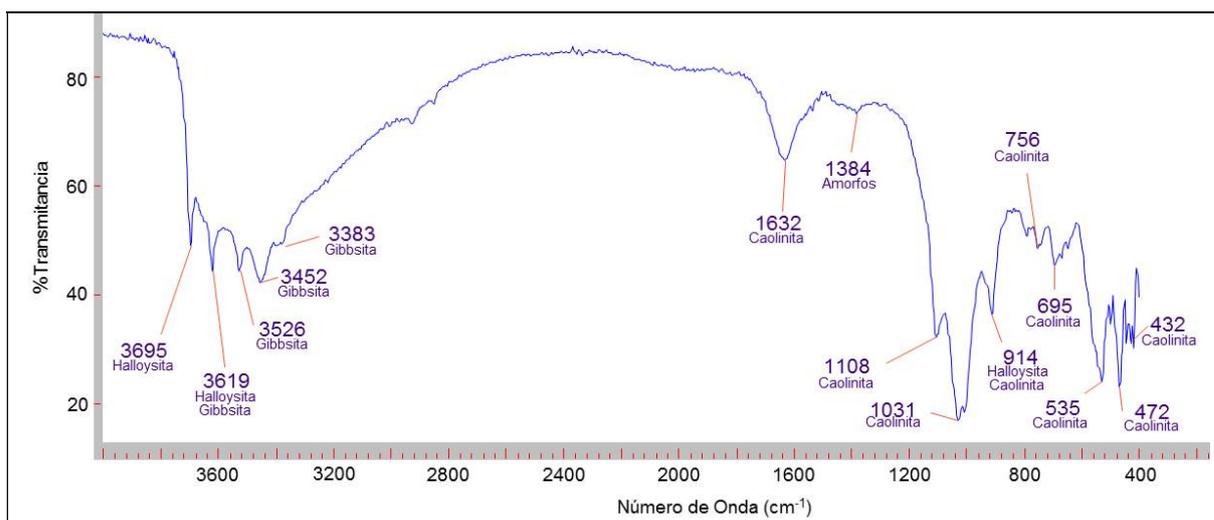


**Figura 110.** Espectro de IR para el material alterado  $<63\text{ }\mu\text{m}$  correspondiente al intervalo 0-25 cm del perfil de Santa Rosalía.

Por su parte, las bandas de absorción correspondientes a  $3527\text{ cm}^{-1}$ ,  $3455\text{ cm}^{-1}$  y  $3380\text{ cm}^{-1}$  están asociadas a las vibraciones de los grupos OH de la gibbsita (Besoain, 1985). En la región de las bajas frecuencias, existe un conjunto de bandas de absorción, las cuales comprenden:  $1111\text{ cm}^{-1}$ , el doblete  $1031$  y  $1010\text{ cm}^{-1}$ ,  $915\text{ cm}^{-1}$ ,  $693\text{ cm}^{-1}$ ,  $536\text{ cm}^{-1}$ ,  $474\text{ cm}^{-1}$  y  $430\text{ cm}^{-1}$ , como ya se dijo anteriormente, las mismas pueden ser asociadas a la caolinita, que es otro de los minerales detectados por otras técnicas como difracción de rayos X y análisis termogravimétrico. Es importante destacar la absorción ubicada en  $1633\text{ cm}^{-1}$ , la cual según Besoain (1985) está asociada a las vibraciones Fe-OH lo que indicaría la presencia de goethita, tal como lo indican los espectros de difracción de rayos X y el análisis termogravimétrico correspondiente a esta muestra.

La Figura 111 corresponde al espectro de infrarrojo del material alterado  $<63\text{ }\mu\text{m}$  del intervalo 25-50 cm. En este espectro aparecen las mismas señales asociadas a las absorciones identificadas para la muestra del al intervalo 0-25 cm, a saber halloysita, gibbsita y caolinita. De acuerdo con el planteamiento de Besoain (1985), se puede afirmar que dada la mayor absorbancia para  $3619\text{ cm}^{-1}$  respecto a  $3695\text{ cm}^{-1}$  pareciera haber presencia de halloysita en su forma hidratada ( $10\text{ \AA}$ ), pero se debe recordar que existe el aporte de absorbancia a la banda en  $3619\text{ cm}^{-1}$  proveniente de la gibbsita. A su vez, el análisis termogravimétrico permitió identificar tanto halloysita hidratada ( $10\text{ \AA}$ ) como halloysita deshidratada ( $7\text{ \AA}$ ) en estas muestras, por lo que se puede concluir que la espectroscopia de infrarrojo puede identificar las dos fases de la halloysita por separado, pero si la muestra contiene ambas fases minerales solo se podrá identificar halloysita hidratada ( $10\text{ \AA}$ ).

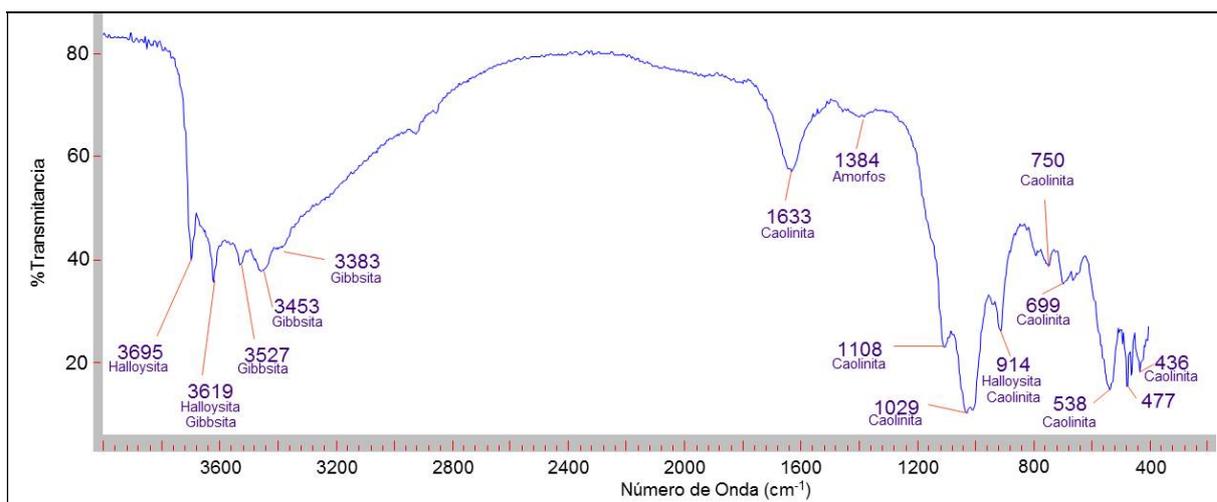
Por otra parte, al evaluar la relación de intensidades  $I_{3695}/I_{3619}$  propuesta por Nagasawa y Miyazaki (1975) se obtiene un valor de 0,94 lo que sugiere un buen ordenamiento para la halloysita del intervalo 25-50 cm. En cuanto a las bandas de  $3526\text{ cm}^{-1}$ ,  $3452\text{ cm}^{-1}$ , así como a  $3383\text{ cm}^{-1}$  estas corresponden a las vibraciones de los grupos OH de la gibbsita. Sin embargo, aparece nuevamente la banda  $914\text{ cm}^{-1}$ , la cual resulta ser inequívoca para vibración asociada a la deformación de los grupos hidroxilos superficiales de la halloysita (Carrillo et al, 2014).



**Figura 111.** Espectro de IR para el material alterado <63  $\mu\text{m}$  correspondiente al intervalo 25-50 cm del perfil de Santa Rosalía.

La banda de absorción ubicada a  $1632\text{ cm}^{-1}$  es consecuencia de los enlaces Si-OH de la caolinita, tal como indican la difracción de rayos X y el análisis termogravimétrico, sin que existan aportes de la goethita. Es importante señalar que esta banda de absorción podría tener contribuciones promovidas por moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  asociadas a la halloysita. Por otra parte, persiste la banda de absorción alrededor de  $1384\text{ cm}^{-1}$ , estando asociada a las especies amorfas. En lo concerniente al resto de las bandas de absorción ubicadas en la región de baja frecuencia ( $1108\text{ cm}^{-1}$ , doblete  $1031\text{ cm}^{-1}$  y  $1011\text{ cm}^{-1}$ ,  $756\text{ cm}^{-1}$ ,  $695\text{ cm}^{-1}$ ,  $535\text{ cm}^{-1}$ ,  $472\text{ cm}^{-1}$  y  $432\text{ cm}^{-1}$ ) están asociados a la caolinita. A su vez, debe recordarse que la banda  $914\text{ cm}^{-1}$  tiene contribuciones de caolinita y de halloysita.

Al seguir descendiendo dentro del perfil de meteorización de Santa Rosalía se obtiene para el intervalo 50-75 cm el espectro de infrarrojo mostrado en la Figura 112, el mismo exhibe similares bandas de absorción en la región de alta frecuencia respecto a los intervalos 25-50 cm y 0-25 cm, indicando la presencia de halloysita y gibbsita. Por su parte, la relación de intensidades  $I_{3695}/I_{3619}$  muestra un valor de 0,95; el cual sugiere que la halloysita de este intervalo se encuentra ligeramente más ordenada que las halloysitas de los intervalos predecesores, indicando esto que las halloysitas más ordenadas tiende a encontrarse hacia la parte baja del perfil de meteorización.



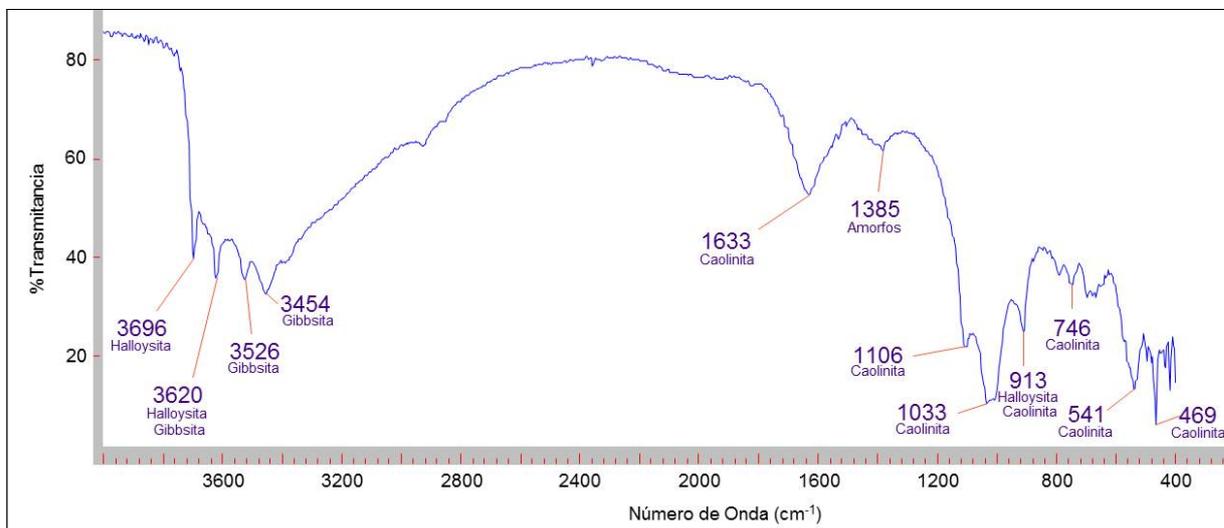
**Figura 112.** Espectro de IR para el material alterado <63  $\mu\text{m}$  correspondiente al intervalo 50-75 cm del perfil de Santa Rosalía.

Por otro lado, persiste en esta muestra la absorción ubicada a  $1633\text{ cm}^{-1}$ , producto de los enlaces Si-OH asociado a la caolinita, así como las bandas de absorción en la región de baja frecuencia propias de la caolinita ( $1108\text{ cm}^{-1}$ , el doblete  $1029$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$ ,  $914\text{ cm}^{-1}$ ,  $750\text{ cm}^{-1}$ ,  $699\text{ cm}^{-1}$ ,  $662\text{ cm}^{-1}$ ,  $538\text{ cm}^{-1}$ ,  $477\text{ cm}^{-1}$  y  $436\text{ cm}^{-1}$ ). De igual forma, continua la absorción por parte de las especies amorfas a los  $1384\text{ cm}^{-1}$ .

La muestra correspondiente al intervalo 75-100 cm (Figura 113) exhibe un espectro de infrarrojo el cual no presenta variaciones significativas tanto en la región de alta frecuencia como en la región de las bajas frecuencias, cuando se compara con los espectros anteriores, indicando que a esta profundidad aún se identifica halloysita hidratada ( $10\text{ \AA}$ ), caolinita y gibbsita.

En lo que respecta a la relación de intensidades  $I_{3696}/I_{3620}$  se obtiene un valor de 0,96 el cual indica un buen ordenamiento según Nagasawa y Miyazaki (1975). En este punto, resulta necesario hacer el llamado de atención al ligero incremento en la relación de intensidades, dado que para el intervalo 0-25 cm el valor reportado fue de 0,94 y el mismo se ha ido incrementando con el aumento de la profundidad. Esto sugiere que la halloysita parece mostrar un mayor ordenamiento cristalino al incrementarse la profundidad, siendo corroborado a través de los espectros de difracción de rayos X, en los cuales puede apreciarse una disminución en el fondo de

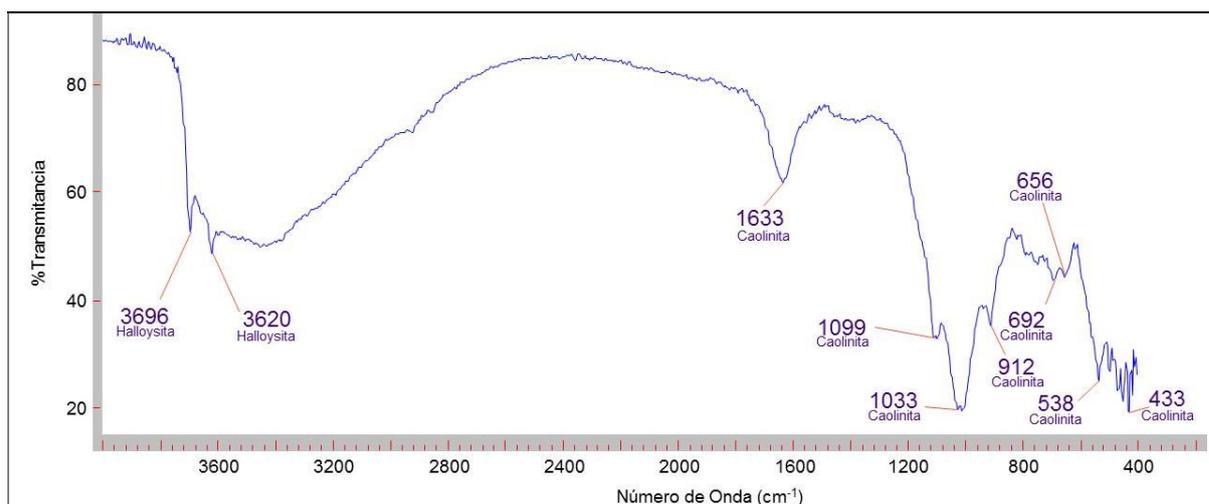
los espectros y en la magnificación de la señal de reflexión para la halloysita a medida que se desciende dentro del perfil de Santa Rosalía.



**Figura 113.** Espectro de IR para el material alterado <63  $\mu\text{m}$  correspondiente al intervalo 75-100 cm del perfil de Santa Rosalía.

Para finalizar, la Figura 114 corresponde al espectro del intervalo 100-125 cm. El mismo presenta diferencias significativas en la región de alta frecuencia respecto al resto de los espectros mostrados, específicamente se puede apreciar la ausencia de las bandas de absorción asociadas a la gibbsita. Esto es consistente con los espectros de DRX mostrados para esta muestra y permite afirmar que la pérdida de masa mostrada en el análisis termogravimétrico para este intervalo no se corresponde con gibbsita, siendo inequívoca la presencia de halloysita.

Las bandas  $3696\text{ cm}^{-1}$  y  $3620\text{ cm}^{-1}$  están claramente asociadas a la halloysita en su forma hidratada ( $10\text{ \AA}$ ), siendo la relación de intensidades  $I_{3696}/I_{3620}$  igual a 0,96 lo cual mantiene la tendencia señalada anteriormente de un mayor ordenamiento para la halloysita con el aumento de la profundidad. En lo que respecta a la región de la baja frecuencia, persisten las bandas de absorción correspondientes a la caolinita, las cuales son:  $1099\text{ cm}^{-1}$ , el doblete  $1033\text{ cm}^{-1}$  y  $1012\text{ cm}^{-1}$ ,  $912\text{ cm}^{-1}$ ,  $692\text{ cm}^{-1}$ ,  $656\text{ cm}^{-1}$ ,  $538\text{ cm}^{-1}$  y  $433\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 114.** Espectro de IR para el material alterado <63  $\mu\text{m}$  correspondiente al intervalo 100-125 cm del perfil de Santa Rosalía.

Con referencia a la banda  $912\text{ cm}^{-1}$  debe recordarse que existe un aporte tanto de la caolinita como de la halloysita. Para este intervalo persiste la banda de absorción a  $1633\text{ cm}^{-1}$ , asociada a las vibraciones Si-OH característica de la caolinita. Una de las virtudes de la técnica de espectroscopia de Infrarrojo es la identificación de llamadas especies amorfas o no cristalinas. En los cinco espectros de infrarrojo analizados anteriormente, se puede apreciar una pequeña y ancha banda de absorción ubicada en  $1384\text{ cm}^{-1}$ , la cual aparece señalada en las figuras 110, 111, 112 y 113, pero no en la Figura 114. Al hacer una revisión de la bibliografía se encuentra que esta banda está asociada a las especies amorfas conocidas con el nombre de alofanos.

Estos últimos se definen como aluminosilicatos no cristalinos que carecen de una composición química definida, los cuales pueden tener una relación atómica Al/Si entre 1 y 2. Dependiendo de la naturaleza los alofanos, si estos son ricos en aluminio tendrán una relación atómica Al/Si = 2:1 y si por el contrario son ricos en silicio tendrán Al/Si = 1:1 (Domínguez et al 2012). En consecuencia, la estructura de los alofanos resulta ser muy ambigua, dada la variabilidad de su composición química, lo que conlleva a la determinación de diferentes estructuras de alofanos de acuerdo con la relación atómica Al/Si (Levard et al 2012).

En resumen, al analizar los cinco espectros de IR del perfil de meteorización de Santa Rosalía, es apreciable en la región de alta frecuencia una amplia banda que inicia alrededor de  $2600\text{ cm}^{-1}$  y se extiende hasta los  $3800\text{ cm}^{-1}$ , la cual no impide la identificación de las bandas más estrechas de la halloysita y la gibbsita. Según el trabajo de Domínguez et al. 2012, esta amplia banda está asociada a la deformación de grupos OH estructurales de los enlaces Si-OH y Al-OH de los alofanos, coincidiendo con los trabajos de Macías et al (1980) y Parfitt et al (1980). Estos últimos autores en su estudio sobre estructuras de alofanos en Nueva Zelanda señalan que las bandas de absorción ubicadas alrededor de  $1600\text{ cm}^{-1}$  y  $1460\text{ cm}^{-1}$  están asociadas tanto a la deformación angular de agua como a impurezas orgánicas de los alofanos, siendo consistente con los espectros mostrados para las muestras de Santa Rosalía.

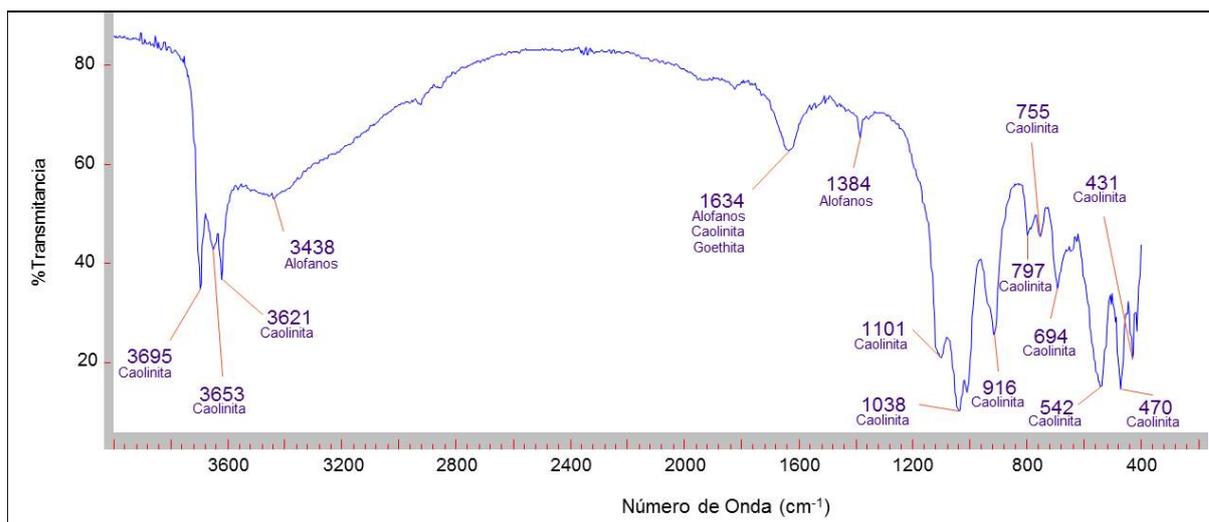
En lo que respecta a la región de baja frecuencia, resulta complicado el análisis de las distintas bandas propias de los alofanos, ya que las bandas tienden a ser más estrechas y se solapan con las bandas de absorción de la caolinita. Es importante recordar que los espectros de difracción de rayos X corroboran la presencia de especies amorfas dado la gran cantidad de ruido que presentan, lo cual queda corroborado con la espectroscopia de infrarrojo.

### **Perfil de suelo asociado a la Formación Caicara**

Los espectros de infrarrojo del perfil de meteorización estudiado en Cerro Pan de Azúcar, correspondientes a las rocas volcánicas de la Formación Caicara, pueden ser observados en las Figuras 115, 116, 117 y 118. En el intervalo 0-20 cm (Figura 115) puede apreciarse en la región de alta frecuencia tres bandas características de la caolinita, a saber:  $3695\text{ cm}^{-1}$ ,  $3653\text{ cm}^{-1}$  y  $3621\text{ cm}^{-1}$ , siendo las dos primeras características de las vibraciones de grupo OH libres y la tercera a vibraciones de grupos OH estructurales (Besoain, 1985). Los termogramas, así como los espectros de DRX corroboran la presencia de caolinita en esta muestra.

En lo que corresponde a la banda que tiene su máximo en  $3438\text{ cm}^{-1}$ , es propia de las vibraciones de los grupos OH estructurales de los alofanos, específicamente los enlaces Si-OH y Al-OH (Domínguez et al, 2012). Por otro lado, en la región de media a baja frecuencia aparecen también bandas de absorción correspondientes a los alofanos ( $1634\text{ cm}^{-1}$  y  $1384\text{ cm}^{-1}$ ), específicamente la

primera está asociada a la deformación angular de las moléculas de agua y la segunda tanto a la deformación angular del agua como a la presencia de materia orgánica contenida en los alofanos. Es importante indicar que esta última ( $1384\text{ cm}^{-1}$ ) no aparece bien resuelta en los infrarrojos correspondientes a las muestras de Los Pijiguaos y Santa Rosalía, por lo que se puede inferir que el tipo de roca debe estar influyendo en la formación temprana de este tipo de compuestos.



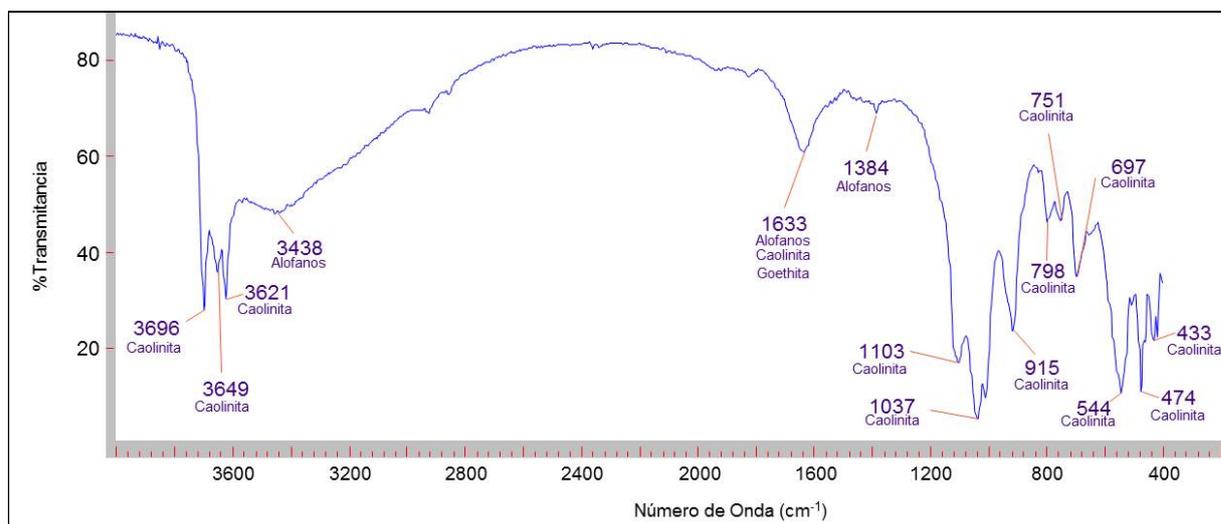
**Figura 115.** Espectro de IR para el material alterado  $<63\ \mu\text{m}$  correspondiente al intervalo 0-20 cm del perfil de Caicara del Orinoco.

Es de hacer notar que la banda de absorción a  $1634\text{ cm}^{-1}$  puede tener contribuciones de las vibraciones Fe-OH, asociadas a la goethita, dado que la difracción de rayos X y el análisis termogravimétrico confirman la presencia de este mineral en esta muestra.

En la zona de baja frecuencia destacan de forma inequívoca las bandas de absorción correspondientes a la caolinita ( $1101\text{ cm}^{-1}$ , doblete  $1038\text{ cm}^{-1}$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$ ,  $916\text{ cm}^{-1}$ ,  $797\text{ cm}^{-1}$ ,  $755\text{ cm}^{-1}$ ,  $694\text{ cm}^{-1}$ ,  $542\text{ cm}^{-1}$ ,  $470\text{ cm}^{-1}$  y  $431\text{ cm}^{-1}$ ), las cuales se corresponden con las vibraciones del enlace Si-O-Al (Besoain, 1985).

Por su parte, los espectros del material residual correspondiente a los intervalos 20-40 cm, 40-60 cm y 60-80 cm (figuras 116, 117 y 118) no muestran diferencias significativas respecto al intervalo 0-20 cm, persistiendo las bandas características para la caolinita, las contribuciones de

la goethita a la banda  $1634\text{ cm}^{-1}$ , así como las señales distintivas de los alofanos. Esto indica que en términos del proceso de meteorización no existe ninguna evolución del material para estos intervalos, lo sugiere que el perfil estudiado es relativamente pequeño.

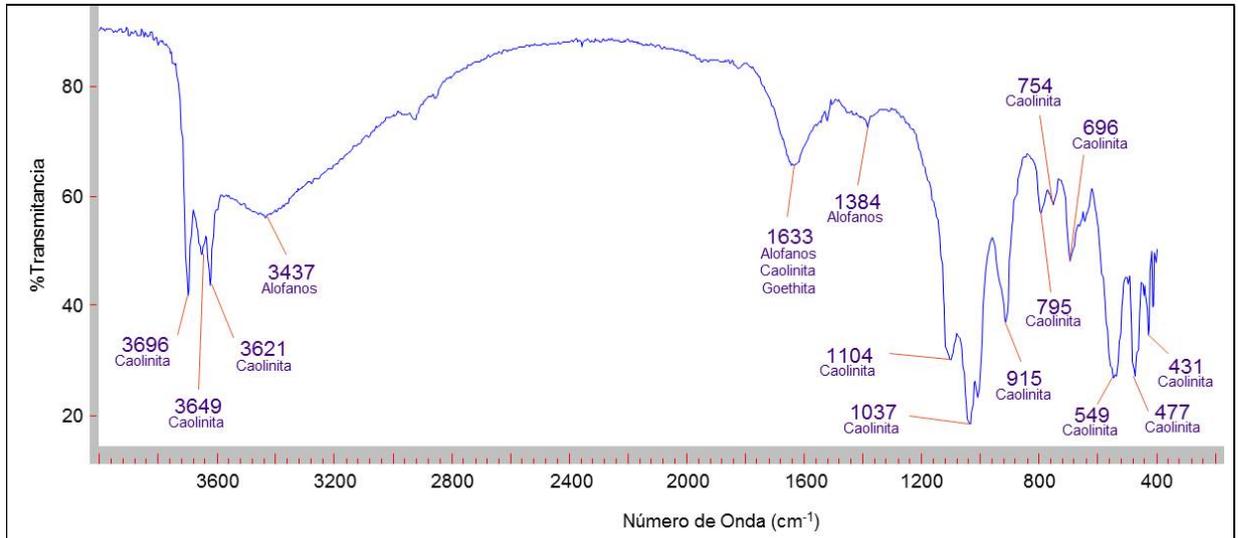


**Figura 116.** Espectro de IR para el material alterado  $<63\ \mu\text{m}$  correspondiente al intervalo 20-40 cm del perfil de Caicara del Orinoco.

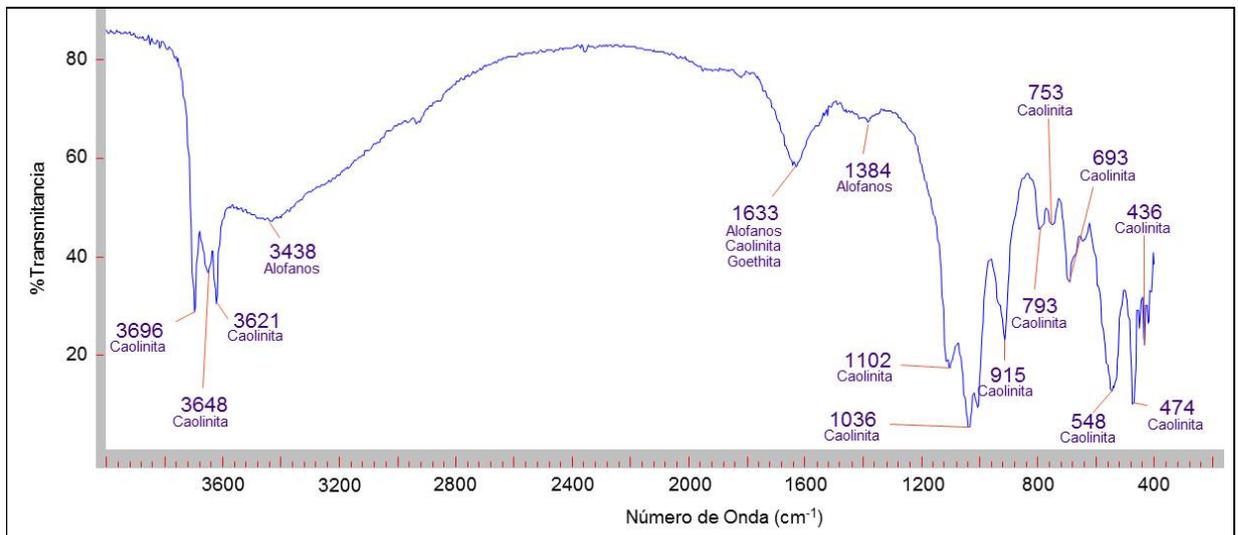
La presencia de alofanos en estas muestras no debe resultar extraño, al igual que en las muestras de Santa Rosalía, dado que su génesis no está restringida sólo a suelos de origen volcánico (andisoles), sino que pueden ser encontrados en una amplia variedad de suelos desarrollados a partir de distintos tipos de roca (granitos, riolitas, basaltos, etc), tal como lo indica Macías et al (1980). Por otra parte, el estudio de alofanos tiende a estar concentrado sobre andisoles dado que los espesores de este tipo de suelos tienden a ser más grandes y en consecuencia habrá una mayor cantidad de alofanos disponibles, a la vez que se minimiza el solapamiento de las bandas de absorción en el infrarrojo como consecuencia de muestras complejas, el cual es el caso de las mostradas en el presente estudio.

Hasta este punto se han presentado resultados que permiten caracterizar la mineralogía y la morfología del material neoforado desarrollado en los distintos perfiles de meteorización estudiados, de aquí que en el próximo capítulo se presentarán los resultados correspondientes al

contenido de elementos traza, dado que tanto la mineralogía como la morfología están íntimamente relacionadas a la composición química.



**Figura 117.** Espectro de IR para el material alterado <63 μm correspondiente al intervalo 40-60 cm del perfil de Caicara del Orinoco.



**Figura 118.** Espectro de IR para el material alterado <63 μm correspondiente al intervalo 60-80 cm del perfil de Caicara del Orinoco.

## ELEMENTOS TRAZAS

En este apartado se presentan y discuten los resultados obtenidos de los distintos perfiles de meteorización estudiados (El Parguaza, Santa Rosalía y Caicara) para los siguientes elementos traza: Mo, Sn, Zn, P, Co, Mn, V, Ga, Zr, Nb, Cu, Y, Ca, Th. Existen distintas razones para estudiar elementos traza, a pesar que constituyen sólo una pequeña fracción del sistema de interés. La versatilidad de estos elementos es la de proporcionar información tanto geoquímica como geológica, dado que las variaciones observadas en las concentraciones de muchos elementos traza son mucho más grandes que las variaciones de las concentraciones de los elementos mayoritarios tales como: Al, Fe, Si, y Ti. Es importante señalar que a menudo estas variaciones en las concentraciones pueden sobrepasar en varios órdenes de magnitud las variaciones de las concentraciones de los elementos mayoritarios.

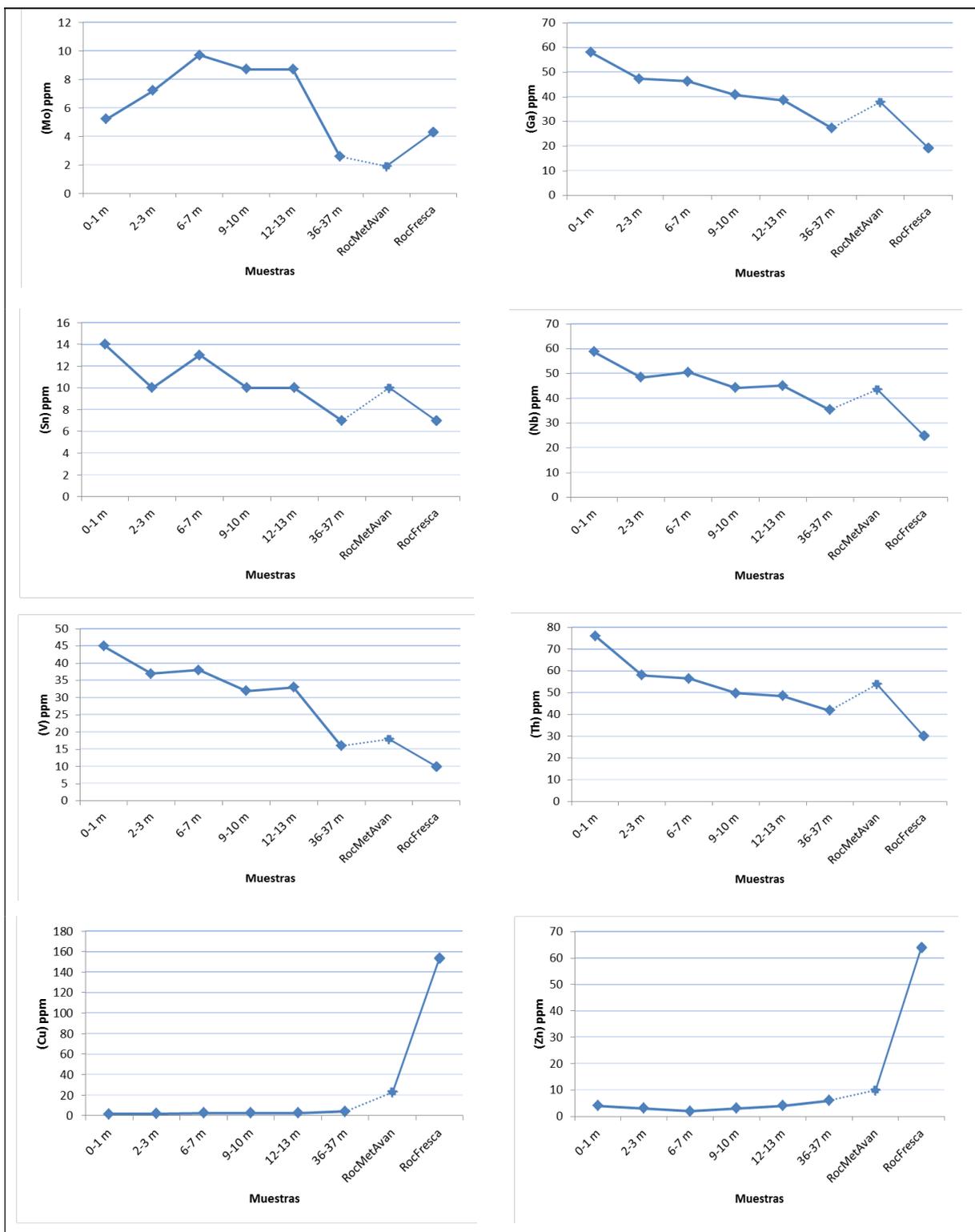
Otro hecho significativo en el estudio de los elementos traza es el mayor número de estos respecto a la cantidad de elementos mayoritarios. En la mayoría de los sistemas geoquímicos hay 10 o menos elementos mayoritarios principales, que en conjunto representan aproximadamente el 99% del sistema, esto deja alrededor de 80 elementos traza para estudiar. Cada elemento traza tiene propiedades químicas que son hasta cierto punto únicas, por lo tanto hay información geoquímica única contenida en la variación de la concentración de cada elemento, así como en las asociaciones que puedan existir entre estos. Por otro lado, el rango en el comportamiento de los elementos traza es grande y colectivamente son más sensibles a los procesos químicos que los elementos mayoritarios (White, 2013). Es necesario entender que los elementos traza se encuentran distribuidos tanto en los minerales formadores de roca como en los minerales accesorios. Durante el proceso de meteorización los elementos traza pueden ser liberados de las estructuras minerales primarias, siendo en algunos casos retenidos por minerales neoformados. Es importante señalar que la distribución de los elementos traza en perfiles de meteorización viene dada por la homogeneidad, heterogeneidad o tipo de roca parental (Meléndez, 2006).

## Perfil de suelo asociado al Granito de El Parguaza

A continuación se presenta en las Figuras 119 y 120 las concentraciones de diferentes elementos traza para el material alterado del perfil laterítico de Los Pijiguaos correspondientes a los intervalos 0-1 m, 2-3 m, 6-7 m, 9-10 m, 12-13 m y 36-37 m, así como para la roca con grado de meteorización avanzada (Figuras 10 y 11) y la roca fresca del Granito de El Parguaza (Figuras 14 y 15).

En la Figura 119 se muestra la distribución de molibdeno (Mo), puede notarse que en la roca fresca la concentración es más del doble de la reportada para el Granito de El Parguaza la cual está alrededor de los 2 ppm (Soler et al, 2000), esto puede ser atribuido a variaciones locales de la roca fresca (Granito de El Parguaza) la cual puede presentar un mayor contenido de biotita, ya que es sabido que el molibdeno tiende a concentrarse en minerales ferromagnesianos. Al observar el comportamiento de la concentración de molibdeno en la roca con meteorización avanzada es apreciable la disminución, lo que hace inferir que se debieron dar las condiciones para la formación del ion molibdato  $[\text{MoO}_4^-]$  el cual es soluble en agua, lo cual permitiría su movilización dentro del perfil.

Por otra parte, la distribución del molibdeno en el material alterado muestra prácticamente la misma concentración para el intervalo 36-37 m cuando se le compara con la roca con meteorización avanzada y alcanza los máximos valores de concentración para los intervalos 6-7 m, 9-10 m y 12-13 m, para luego disminuir en los intervalos superiores (2-3 m y 0-1 m). Este comportamiento es concordante con lo expresado por Meléndez 2006, quien señala que el molibdeno puede ser absorbido por óxidos y oxihidróxidos de hierro, mientras que la caolinita es la responsable de la retención del molibdeno en los intervalos más profundos. Los intervalos 6-7 m, 9-10 m y 12-13 m presentan las mayores concentraciones de molibdeno dada la presencia tanto de caolinita como de óxidos y oxihidróxidos de hierro, mientras que los intervalos 2-3 m y 0-1 m, son sólo los óxidos y oxihidróxidos de hierro los que retienen molibdeno, de allí su disminución en estos intervalos.



**Figura 119.** Concentración promedio de Mo, Ga, Sn, Nb, V, Th, Cu y Zn para cada muestra estudiada en el perfil laterítico de Los Pijiguaos.

Por otra parte, se debe considerar lo expuesto por De Santana (1971) quien señala que el molibdeno en su forma de ion molibdato  $[\text{MoO}_4^-]$  al igual que el ion fosfato puede ser retenido no sólo por óxidos y oxihidróxidos de hierro, sino por los óxidos y oxihidróxidos de aluminio, lo que reforzaría la tendencia del molibdeno de incrementar su concentración a medida que se asciende dentro del perfil de meteorización. En lo correspondiente a las distribuciones de los elementos: Ga, Sn, Nb, V y Th, se puede apreciar en la Figura 119 que las concentraciones de estos elementos tienden a incrementarse a medida que se asciende dentro del perfil, es decir, que el progreso del proceso de meteorización tiende a concentrarlos, lo que sugiere que deben tener similar afinidad geoquímica con la fase mineral que los tiende a concentrar.

Para el galio (Ga), es sabido que se encuentra asociado a las plagioclasas, los feldespatos y la magnetita contenidos en las rocas graníticas. En el granito de El Parguaza la concentración de Ga se encuentra entre 18 a 23 ppm, mientras que en el perfil de meteorización su concentración oscila entre 30 a 95 ppm (Meléndez, 2006). Esta tendencia del Ga se asocia al comportamiento del Al, tal como ha sido sugerido en la bibliografía a nivel mundial, lo cual se traduce en correlaciones positivas en perfiles de meteorización. Por su parte, Hieronymus et al (2001), señala que pueden existir correlaciones entre Ga y Al que resultan negativas, mostrando el Ga una mejor correlación con el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dado que puede ser lixiviado durante la disolución de la caolinita, siendo luego retenido por oxihidróxidos de Fe. En el caso de Los Pijiguaos, las correlaciones del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vs Ga (0,933) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vs Ga (0,973) mostradas en la Tabla 2 descarta las correlaciones negativas planteadas por Hieronymus et al (2001), lo que permite afirmar que el Ga tiende a enriquecerse junto con el Al en forma de gibbsita hacia la parte superior del perfil, a la vez que se enriquece con el Fe en forma de óxidos y oxihidróxidos.

El estaño (Sn) es un elemento traza poco considerado en la mayoría de los estudios geoquímicos realizados sobre perfiles lateríticos. Dicho elemento se encuentra asociado principalmente a la biotita, tal como lo señala Neiva et al (2002) en un estudio geoquímico sobre granitos peraluminosos. El Sn también se encuentra asociado a minerales accesorios como la anatasa y el rutilo. Al observar el comportamiento del Sn en el perfil de meteorización de Los Pijiguaos puede apreciarse que tiende a concentrarse hacia la parte superior del perfil (Figura 119), alcanzando un valor de 14 ppm y siendo la concentración en la roca fresca de 7 ppm. Por otra parte, se aprecian

muy buenas correlaciones positivas con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,922),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,717) y  $\text{TiO}_2$  (0,873), (Tabla 2). Este comportamiento sugiere que el incremento de la concentración del Sn hacia la parte superior del perfil está controlado tanto por el enriquecimiento relativo de ilmenita ( $\text{FeTiO}_2$ ), rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) y/o Anatasa ( $\text{TiO}_2$ ), así como también por la presencia de óxidos y oxihidróxidos tanto de hierro como de aluminio.

En lo que respecta al niobio (Nb), es bien sabido que se encuentra asociado a los minerales resistentes (ilmenita, anatasa y circón) contenidos en los granitos. De aquí se puede inferir que su comportamiento dentro del perfil laterítico de Los Pijiguaos no puede ser distinto al del estaño. El Nb tiende a enriquecerse a medida que progresa el proceso de meteorización, aunado a esto, las buenas correlaciones positivas mostradas con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,980),  $\text{TiO}_2$  (0,954) y Zr (0,978) (ver Tabla 2) indican que el contenido de niobio dentro del perfil está siendo controlado por la ilmenita, el circón, así como por los óxidos y oxihidróxidos de Fe, aunque no puede descartarse que la formación de otros minerales neoformados como el leucoxeno pueda contribuir a la acumulación de niobio (Meléndez, 2006), a pesar que este mineral no ha sido detectado a través del análisis petrográfico.

Por su parte, el vanadio (V) muestra una concentración entre 45 y 15 ppm dentro del perfil de meteorización, exhibiendo la mayor concentración hacia la parte superior del perfil (Figura 119). El valor máximo de concentración está por debajo del reportado por Meléndez (2006) (75 ppm) para muestras del primer metro en Los Pijiguaos, mientras que la concentración en la roca fresca se sitúa en 10 ppm, lo que indica la variabilidad que puede presentar este elemento. El V es un elemento que tiende a asociarse a minerales ferromagnesianos como la hornablenda y la biotita. Dado que estos minerales son poco resistentes al proceso de meteorización, este es rápidamente liberado y asociado las nuevas fases minerales de hierro (óxidos y oxihidróxidos de hierro). Esto último es corroborado a través de las buenas correlaciones positivas con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,963) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,855) (Tabla 2).

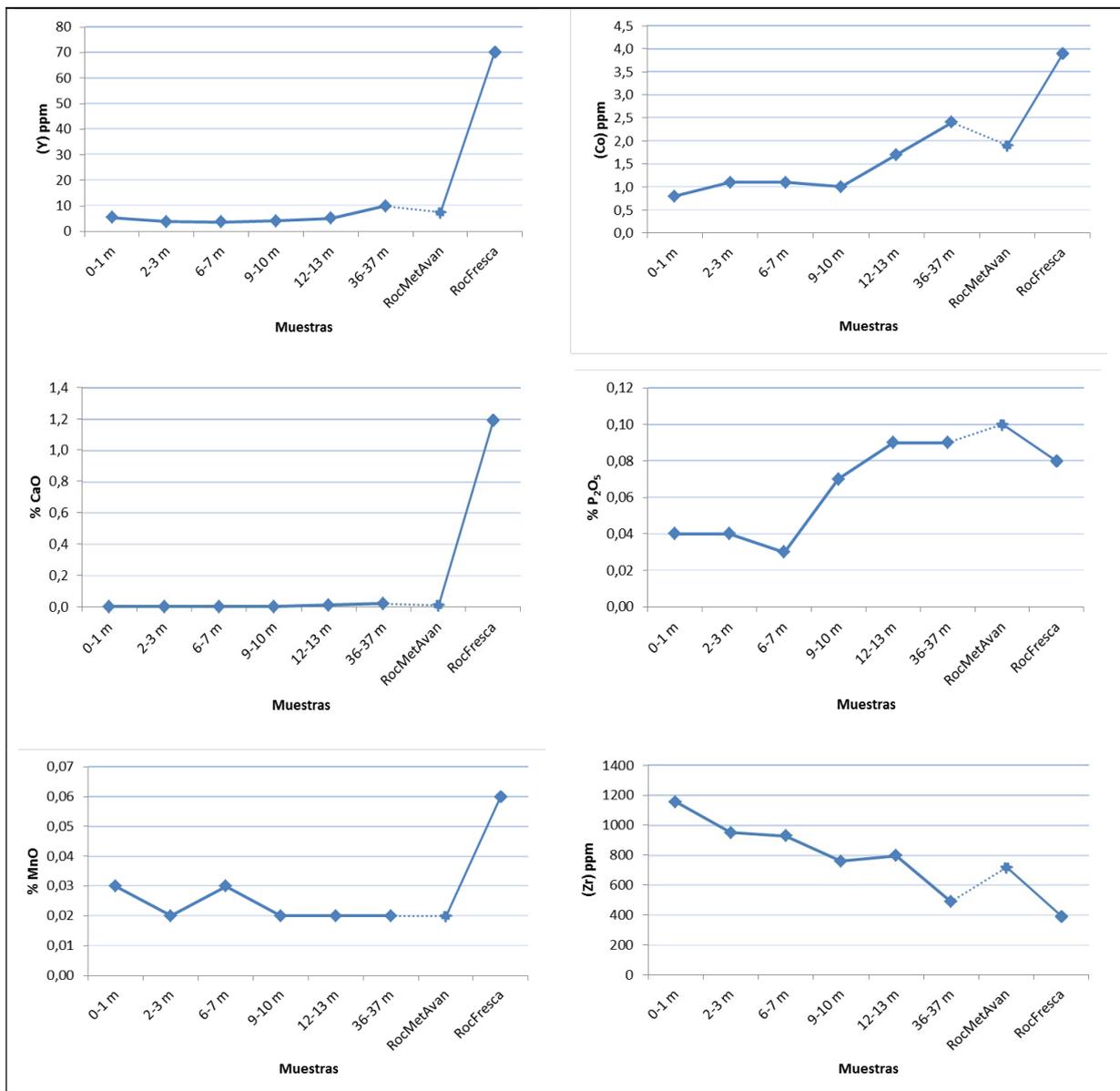
Por su parte, el torio (Th) tiende a asociarse a minerales primarios tales como monacita y apatito, este último ha sido reportado en el granito de El Parguaza (González de Juana et al, 1980), es por ello que este mineral sería la fuente Th, por lo cual en principio debería esperarse una buena

correlación de éste con el  $P_2O_5$ . Sin embargo, la correlación da un valor de -0,545, por lo que se infiere que el apatito no es la fuente primaria de Th y en su lugar el circón (0,885), el rutilo (0,782) y la ilmenita (0,834) parecieran ser los minerales primarios que lo contienen, dada las buenas correlaciones, siendo esto consistente con lo afirmado por Meyer et al (2002), quienes señalan que la presencia de Th en la bauxita de Los Pijiguaos indica la presencia de circón. Los valores máximos de Th se encuentran en la parte superior del perfil de meteorización (75 ppm), encontrándose los valores más bajos alrededor de 30 ppm para la roca fresca, lo que indica que tiende a enriquecerse a medida que avanza el proceso de meteorización. Por otro lado, su asociación con Fe y Al queda demostrada con sus coeficientes de correlación:  $Fe_2O_3$  (0,834),  $Al_2O_3$  (0,926) (Tabla 2).

Da Costa et al (2014) en un depósito de bauxita de Juruti en Brasil, determinaron el comportamiento geoquímico de algunos elementos traza, encontrando que el vanadio, el galio y el torio se enriquecen indiscriminadamente a medida que se asciende desde el horizonte de arcilla moteada hasta el horizonte de nódulos ferruginosos, guardando un patrón similar al del hierro, por lo que se puede inferir que son los óxidos y oxihidróxidos de hierro los que controlan el comportamiento de estos tres elementos traza dentro del perfil estudiado en Los Pijiguaos.

Por otra parte, el cobre (Cu) es un elemento que se consigue como elemento traza en minerales máficos y félsicos, asociados estos últimos a los granitos, en el caso de los primeros se encuentra en la hornablenda y biotita, mientras que en los segundos se asocia a la anortita, andesina y ortoclasa. Por su parte, el cinc (Zn) tiende a encontrarse como traza en hornablenda, biotita y magnetita. Tanto el Cu como el Zn son elementos fuertemente lixiviados en el perfil de meteorización de Los Pijiguaos tal como puede apreciarse en la Figura 119. No es de extrañar este comportamiento para estos dos elementos, ya que ambos presentan una gran movilidad en solución acuosa y son elementos que están contenidos en minerales que tienen muy poca resistencia al proceso de meteorización. En lo que respecta a los coeficientes de correlación lineal, el Cu presenta buenas correlaciones negativas con el  $Fe_2O_3$  (-0,807) y  $Al_2O_3$  (-0,828) y una buena correlación positiva con  $SiO_2$  (0,868). Esto corrobora que desde las primeras etapas del proceso de meteorización el Cu pasa rápidamente a solución siendo lixiviado del perfil. La buena correlación con el silicio indica que desde el inicio de la hidrólisis incipiente

(desilificación parcial) comienza a movilizarse el cobre hasta casi desaparecer en el tope del perfil (Figura 119).



**Figura 120.** Concentración promedio de Y, Co, Ca, P, Mn y Zr para cada muestra estudiada en el perfil laterítico de Los Pijiguaos.

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	TOT/C	LOI	Mo	Ga	Sn	Nb	V	Th	Zr	Cu	Zn	Y	Co	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,000																																			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.835	1,000																																		
SiO <sub>2</sub>	-0.887	-0.992	1,000																																	
TiO <sub>2</sub>	0.974	0.862	-0.911	1,000																																
K <sub>2</sub> O	0.642	0.334	-0.415	0.685	1,000																															
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-0.522	-0.698	0.667	-0.586	-0.186	1,000																														
MnO	0.540	0.415	-0.423	0.444	0.182	-0.521	1,000																													
TOT/C	0.560	0.657	0.644	0.460	0.066	-0.246	0.424	1,000																												
LOI	0.882	0.980	-0.995	0.917	0.455	-0.636	0.385	0.622	1,000																											
Mo	0.166	0.038	-0.064	0.240	0.652	-0.099	0.016	-0.081	0.080	1,000																										
Ga	0.933	0.973	-0.983	0.947	0.480	-0.656	0.474	0.634	0.988	0.089	1,000																									
Sn	0.922	0.717	-0.765	0.873	0.592	-0.599	0.769	0.486	0.752	0.176	0.829	1,000																								
Nb	0.980	0.913	-0.945	0.954	0.518	-0.599	0.572	0.651	0.932	0.094	0.975	0.905	1,000																							
V	0.963	0.855	-0.904	0.988	0.691	-0.575	0.405	0.434	0.911	0.256	0.937	0.845	0.939	1,000																						
Th	0.834	0.926	-0.922	0.782	0.267	-0.545	0.537	0.865	0.899	0.001	0.919	0.748	0.917	0.761	1,000																					
Zr	0.956	0.944	-0.969	0.967	0.511	-0.629	0.459	0.580	0.957	0.117	0.984	0.832	0.978	0.964	0.885	1,000																				
Cu	-0.807	-0.828	0.868	-0.880	-0.591	0.408	-0.155	-0.424	-0.897	-0.179	-0.864	-0.582	-0.800	-0.897	-0.695	-0.871	1,000																			
Zn	-0.345	-0.270	0.303	-0.467	-0.586	0.503	-0.143	0.000	-0.323	-0.775	-0.329	-0.389	-0.297	-0.479	-0.112	-0.343	0.355	1,000																		
Y	-0.455	-0.361	0.409	-0.596	-0.734	0.396	-0.072	-0.007	-0.443	-0.773	-0.433	-0.396	-0.388	-0.620	-0.174	-0.462	0.581	0.907	1,000																	
Co	-0.727	-0.754	0.796	-0.829	-0.646	0.602	-0.270	-0.295	-0.839	-0.299	-0.806	-0.669	-0.726	-0.826	-0.587	-0.755	0.811	0.618	0.712	1,000																
La	-0.651	-0.635	0.675	-0.782	-0.671	0.671	-0.249	-0.124	-0.704	-0.501	-0.693	-0.626	-0.628	-0.789	-0.423	-0.683	0.706	0.846	0.885	0.921	1,000															
Ce	-0.651	-0.516	0.579	-0.774	-0.850	0.411	-0.135	-0.081	-0.619	-0.646	-0.612	-0.553	-0.575	-0.795	-0.334	-0.639	0.760	0.790	0.948	0.829	0.913	1,000														
Pr	-0.663	-0.569	0.628	-0.806	-0.820	0.494	-0.182	-0.102	-0.664	-0.609	-0.660	-0.605	-0.619	-0.823	-0.379	-0.679	0.763	0.815	0.940	0.870	0.953	0.992	1,000													
Nd	-0.708	-0.621	0.677	-0.832	-0.793	0.534	-0.200	-0.132	-0.713	-0.554	-0.704	-0.628	-0.656	-0.846	-0.425	-0.715	0.792	0.794	0.918	0.904	0.967	0.982	0.996	1,000												
Sm	-0.684	-0.563	0.622	-0.807	-0.819	0.470	-0.164	-0.097	-0.656	-0.616	-0.653	-0.588	-0.616	-0.828	-0.372	-0.684	0.776	0.796	0.943	0.837	0.931	0.995	0.996	0.989	1,000											
Eu	-0.649	-0.518	0.578	-0.774	-0.834	0.452	-0.156	-0.074	-0.613	-0.661	-0.611	-0.570	-0.577	-0.793	-0.331	-0.640	0.734	0.827	0.959	0.826	0.931	0.997	0.996	0.985	0.997	1,000										
Gd	-0.673	-0.572	0.628	-0.802	-0.799	0.487	-0.159	-0.096	-0.662	-0.605	-0.656	-0.578	-0.611	-0.822	-0.373	-0.682	0.777	0.804	0.946	0.849	0.942	0.993	0.997	0.999	0.999	1,000										
Tb	-0.657	-0.550	0.605	-0.786	-0.793	0.489	-0.157	-0.081	-0.637	-0.630	-0.634	-0.568	-0.593	-0.808	-0.350	-0.665	0.752	0.824	0.956	0.825	0.938	0.990	0.994	0.986	0.998	1,000										
Dy	-0.700	-0.571	0.635	-0.818	-0.850	0.434	-0.159	-0.118	-0.675	-0.590	-0.667	-0.596	-0.629	-0.836	-0.390	-0.689	0.803	0.756	0.920	0.863	0.920	0.996	0.993	0.989	0.994	0.991	0.992	0.986	1,000							
Ho	-0.582	-0.512	0.561	-0.722	-0.723	0.409	-0.074	-0.058	-0.592	-0.603	-0.576	-0.445	-0.521	-0.754	-0.301	-0.620	0.768	0.753	0.943	0.749	0.867	0.963	0.950	0.939	0.969	0.961	0.971	0.974	0.953	1,000						
Er	-0.398	-0.261	0.313	-0.525	-0.781	0.246	-0.031	0.000	-0.348	-0.843	-0.344	-0.322	-0.313	-0.553	-0.112	-0.381	0.536	0.828	0.971	0.605	0.772	0.922	0.888	0.851	0.902	0.922	0.897	0.909	0.886	0.919	1,000					
Tm	-0.254	-0.178	0.211	-0.378	-0.594	0.324	-0.035	0.019	-0.236	-0.872	-0.231	-0.249	-0.198	-0.399	-0.046	-0.255	0.339	0.952	0.940	0.527	0.759	0.796	0.789	0.755	0.786	0.820	0.791	0.813	0.748	0.793	0.916	1,000				
Yb	-0.276	-0.159	0.203	-0.384	-0.736	0.174	-0.009	0.010	-0.239	-0.895	-0.228	-0.230	-0.200	-0.417	-0.045	-0.252	0.410	0.823	0.931	0.537	0.701	0.846	0.808	0.766	0.811	0.845	0.809	0.821	0.802	0.822	0.973	0.932	1,000			
Lu	-0.253	-0.113	0.153	-0.355	-0.723	0.170	-0.022	0.028	-0.179	-0.968	-0.182	-0.238	-0.174	-0.376	-0.025	-0.214	0.316	0.849	0.897	0.447	0.649	0.790	0.755	0.706	0.761	0.800	0.754	0.775	0.739	0.757	0.945	0.942	0.973	1,000		

**Tabla 2.** Coeficientes de correlación lineal entre elementos mayoritarios y elementos traza para el material alterado correspondiente al perfil laterítico estudiado en Los Pijiguas.

Por su parte el itrio (Y), es un elemento asociado a la monacita y al apatito. El comportamiento de este elemento es muy similar al del cinc (Zn), con un coeficiente de correlación lineal de (0,907) (Tabla 2), esto sugiere que tanto la monacita como el apatito son alterados desde etapas tempranas de la meteorización cuando las soluciones ácidas producto de la desilificación lo permiten. Es necesario recordar que los fosfatos son poco solubles en medio básico, pero en condiciones de pH bajos son fácilmente disueltos, de aquí que el itrio al tener un bajo potencial iónico es rápidamente lixiviado del perfil en las soluciones acuosas acidificadas.

Por otro lado, el cobalto (Co) es otro elemento traza que se encuentra asociado a los minerales ferromagnesianos de los granitos, en especial la biotita. Es importante señalar que Meléndez (2006) indica que en el granito de El Parguaza existe una variación irregular para dicho elemento, reportando una concentración entre 15 y 20 ppm para los primeros 8 metros, aumentando hasta 30 ppm a los 14 metros, para finalmente descender a 15 ppm a los 19 metros. Al comparar estos valores con los obtenidos para el cobalto (Figura 120) existe una total discrepancia dado que existe una disminución de la concentración para este elemento al ir ascendiendo dentro del perfil, encontrándose los valores más altos en la roca fresca (3,9 ppm) y los más bajos en el intervalo 0-1 m (0,8 ppm).

Las concentraciones determinadas para el cobalto (Co) en esta investigación muestran una buena correlación con el SiO<sub>2</sub> (0,796) y Cu (0,811), por lo que se sugiere que el cobalto tiene una buena movilidad desde que es liberado de la biotita dado su bajo potencial iónico, siendo lixiviado rápidamente del perfil. Por su parte, Meléndez (2006) señala que el cobalto puede ser retenido por oxihidróxidos de hierro.

En lo correspondiente al calcio, se puede apreciar en la Figura 120, que este es rápidamente lixiviado desde etapas tempranas de la meteorización, siendo su bajo potencial iónico un indicativo de su comportamiento. De allí que el contenido del mismo expresado como porcentaje de óxido de calcio (% CaO) desciende a valores cercanos a 0 %. Dado el bajo contenido de calcio desde etapas tempranas de meteorización no se consideró realizar estudios de correlación lineal.

Por su parte el fósforo, sigue una tendencia similar a la reportada por Meléndez (2006). Puede apreciarse que en los primeros metros del perfil el % de  $P_2O_5$  está alrededor de 0,04 %, lo que equivale aproximadamente a unas 175 ppm de P, luego desciende a un 0,03 % (~130 ppm) para luego incrementar su contenido a 0,09 % (~400 ppm).

Se sabe que el fósforo se encuentra asociado en el granito a minerales como la monacita y el apatito, la disminución de su concentración está directamente asociada a la estabilidad de éste frente a las condiciones ácidas que ocurren durante el proceso de meteorización, ya que es conocida la poca solubilidad de los fosfatos en condiciones alcalinas, pero bajo condiciones de pH ácidos estos son movilizados pudiendo ser lixiviados del perfil. De aquí que se puede afirmar que la disminución del contenido de fósforo en la parte superior del perfil de meteorización de Los Pijiguaos es producto de la fuerte desilificación que ha experimentado el material la cual tiende a disminuir el pH de las soluciones movilizando así al fósforo.

En lo concerniente al manganeso (Mn), es un elemento que se le consigue como  $Mn^{2+}$  reemplazando al  $Fe^{2+}$  en minerales máficos como la biotita, la magnetita y la hornablenda. Al observar la Figura 120 es claro notar que el contenido de manganeso desciende a medida que se intensifica el proceso de meteorización. Prácticamente a todo lo largo del perfil permanece alrededor del 0,02 %, lo que equivaldría aproximadamente a unas 153 ppm de Mn, alcanzando un valor de 0,03 % en MnO (~230 ppm de Mn) en el intervalo 0-1 m y 6-7 m. Este comportamiento difiere del reportado por Meléndez (2006). Por otro lado, se puede notar (Figura 120) que el contenido de Mn en la roca fresca se encuentra en 0,06 % en MnO, lo que equivale a aproximadamente 460 ppm de Mn, concordando con lo reportado previamente por Yáñez (1997) el cual indica que el contenido de Mn en el granito de El Parguaza se encuentra en 465 ppm.

Por otra parte, Meléndez (2006) señala que los cambios en la concentración del manganeso a lo largo del perfil de meteorización pueden ser promovidas por la posibilidad de formación del bicarbonato de manganeso, el cual es lixiviado del sistema a través de soluciones, dada la mayor estabilidad del ión  $Mn^{2+}$  respecto al ión  $Fe^{2+}$  en solución. Al observar los coeficientes de correlación lineal del manganeso no se encuentra ninguna relación significativa, por lo que se

sugiere que el contenido de manganeso que persiste a lo largo del perfil está asociado a la magnetita que es considerado un mineral resistato dentro del material bauxítico.

Finalmente, el circonio (Zr) presenta una tendencia de enriquecimiento a medida que se asciende dentro del perfil de meteorización (Figura 120), alcanzando un valor cercano a las 1200 ppm en el primer metro. Esto representa a aproximadamente 3 veces el valor contenido en la roca fresca (389 ppm), lo que confirmaría la poca movilidad del Zr en el ambiente de meteorización.

Es interesante contrastar la tendencia del Zr en el perfil de meteorización de Los Pijiguaos con la propuesta por Zhang et al (2015), quienes en su estudio del comportamiento de elementos sensibles a cambios en las condiciones redox en perfiles de meteorización desarrollados sobre granitos observan que elementos como Nb, Hf, Ta, Th Al, así como el Zr son movilizados de la parte superior del perfil como consecuencia de condiciones de acidez y de la materia orgánica. Sin embargo en el presente estudio, los análisis petrográficos y de microscopía electrónica confirman la persistencia de estos elementos en la zona de máxima alteración dentro del perfil.

Un parámetro que es necesario señalar, el cual muestra una excelente correlación con el  $Al_2O_3$  es el LOI (Loss on Ignition) conocido por sus siglas en inglés, el cual muestra un valor de 0,980, concordando con lo reportado por Meyer et al (2002). El LOI se refiere a la pérdida de masa asociada como agua, correspondiendo a minerales hidratados tales como gibbsita, caolinita y goethita.

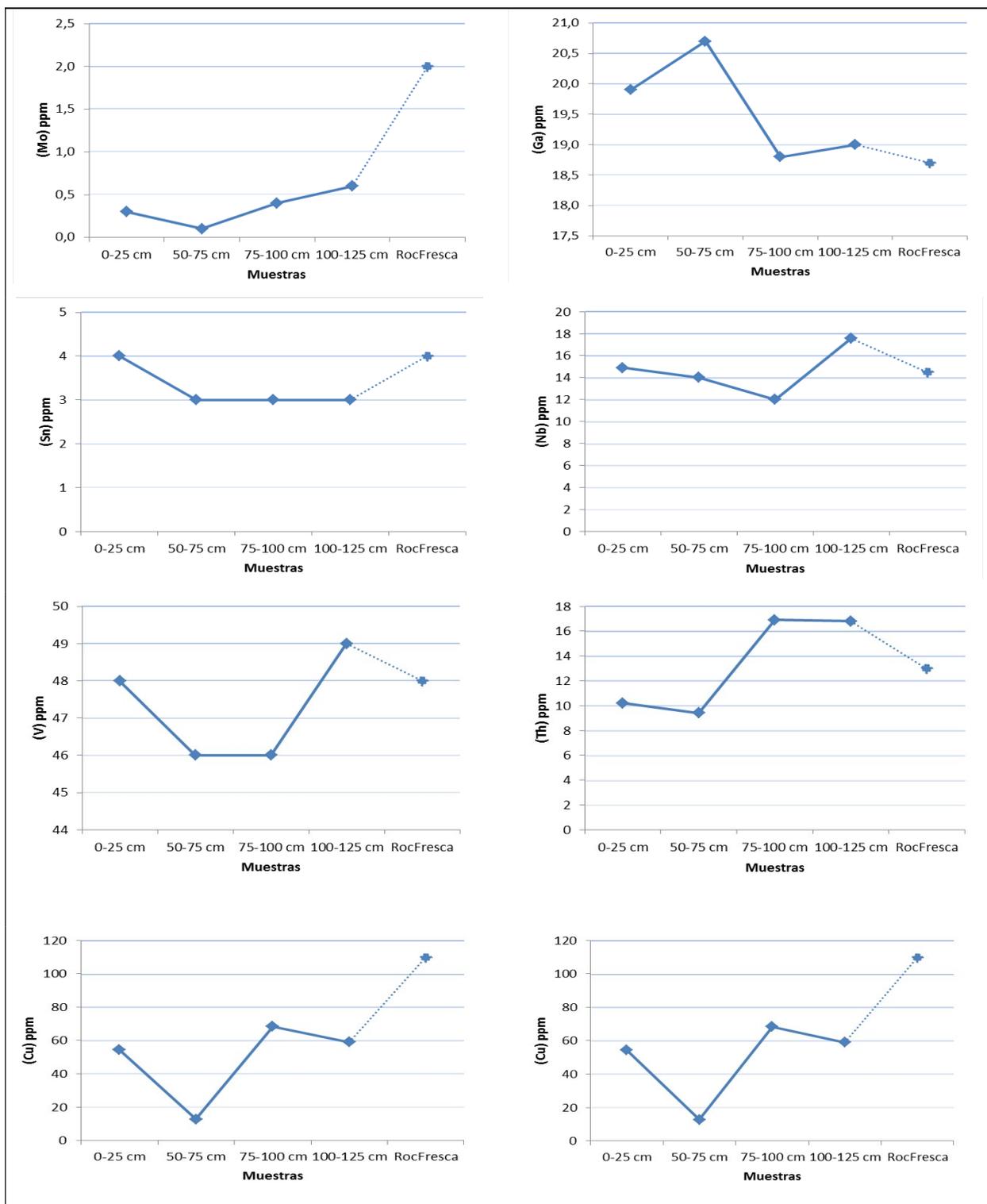
### **Perfil de suelo asociado al Granito de Santa Rosalía**

El comportamiento de las concentraciones de los distintos elementos traza estudiados en el perfil de meteorización desarrollado sobre el Granito de Santa Rosalía en el Cerro Soroima puede ser apreciados en las figuras 121 y 122. Es importante recordar en este punto que para efectos de comparación entre los distintos perfiles estudiados, el perfil de meteorización de Santa Rosalía es muy pequeño respecto al desarrollado sobre el granito de El Parguaza. De aquí que sólo se analizarán y compararán las tendencias de los elementos traza a lo largo del perfil de meteorización de Santa Rosalía.

Al observar la tendencia del molibdeno (Mo) (Figura 121) es claro notar como desciende la concentración de este elemento a medida que se asciende dentro del perfil de meteorización, siendo la roca fresca la que posee la mayor concentración (2 ppm). Esta tendencia a disminuir la concentración a medida que progresa el proceso de meteorización concuerda claramente con el comportamiento del observado para este elemento cerca de la roca fresca (36-37 m) en el perfil laterítico de Los Pijiguaos (ver Figura 119). Como se comentó anteriormente, la movilización del Mo necesariamente está asociada a la formación del ión molibdato  $[\text{MoO}_4^{=}]$ , el cual es soluble en agua. Por otro lado, no se puede descartar que la presencia de compuestos orgánicos pueda ayudar a movilizar al Mo, dada la cercanía de la cubierta vegetal con el perfil estudiado. De manera contrastante Da Costa et al (2014) señala que raíces antiguas en un perfil de meteorización en Brasil ayudan a acumular el Mo.

Cabe destacar que los coeficientes de correlación para el Molibdeno presentan buenas correlaciones con el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,881) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (-0,901) (ver Tabla 3). Se debe tener cuidado al evaluar la correlación con el Fe, ya que la tendencia del hierro es de descender levemente su concentración al ir ascendiendo dentro del perfil, lo cual es contrario el perfil laterítico de Los Pijiguaos. Esta tendencia es concordante con el trabajo de Meléndez (1995) realizado en el Cerro Soroima (Granito de Santa Rosalía), el cual consigue que en perfiles ubicados en el tope del cerro, el contenido de Fe permanece constante o varía muy poco. Esta poca variación en la concentración de hierro está asociada al grado de meteorización incipiente al cual está siendo sometida la roca en la parte superior del Cerro Soroima.

Por otra parte, las tendencias crecientes en concentración para los elementos galio, niobio y estaño (Ga, Nb y Sn) a medida que se asciende dentro del perfil, son similares a las observadas cerca de la roca fresca para el perfil laterítico de Los Pijiguaos, pero los valores de concentración reportados para estos tres elementos son bastante bajos. Dicho comportamiento indica el grado de meteorización incipiente experimentado por las rocas en el área de Santa Rosalía. Se sugiere entonces que minerales, como las plagioclasas, feldespatos y la biotita están comenzando a alterarse, siendo la lixiviación el único mecanismo que explicaría el enriquecimiento relativo de los elementos indicados. Resulta interesante evaluar las correlaciones lineales de los elementos



**Figura 121.** Concentración promedio de Mo, Ga, Sn, Nb, V, Th, Cu y Zn para cada muestra estudiada en el perfil de suelo de Santa Rosalía.

Ga, Sn y Nb (Tabla 3), las cuales dejan en evidencia el poco progreso o desarrollo del proceso de meteorización dado que no se aprecian buenas correlaciones con los elementos mayoritarios. Sólo el niobio presenta una buena correlación con el  $\text{TiO}_2$  (0,881), lo que confirmaría que la ilmenita y la anatasa son los minerales que acumulan Nb en su estructura. Otra correlación interesante es la existente entre el Sn y el MnO (0,990), la cual confirma que la biotita es el mineral que acumula Sn y Mn, tanto en Santa Rosalía como en Los Pijiguaos.

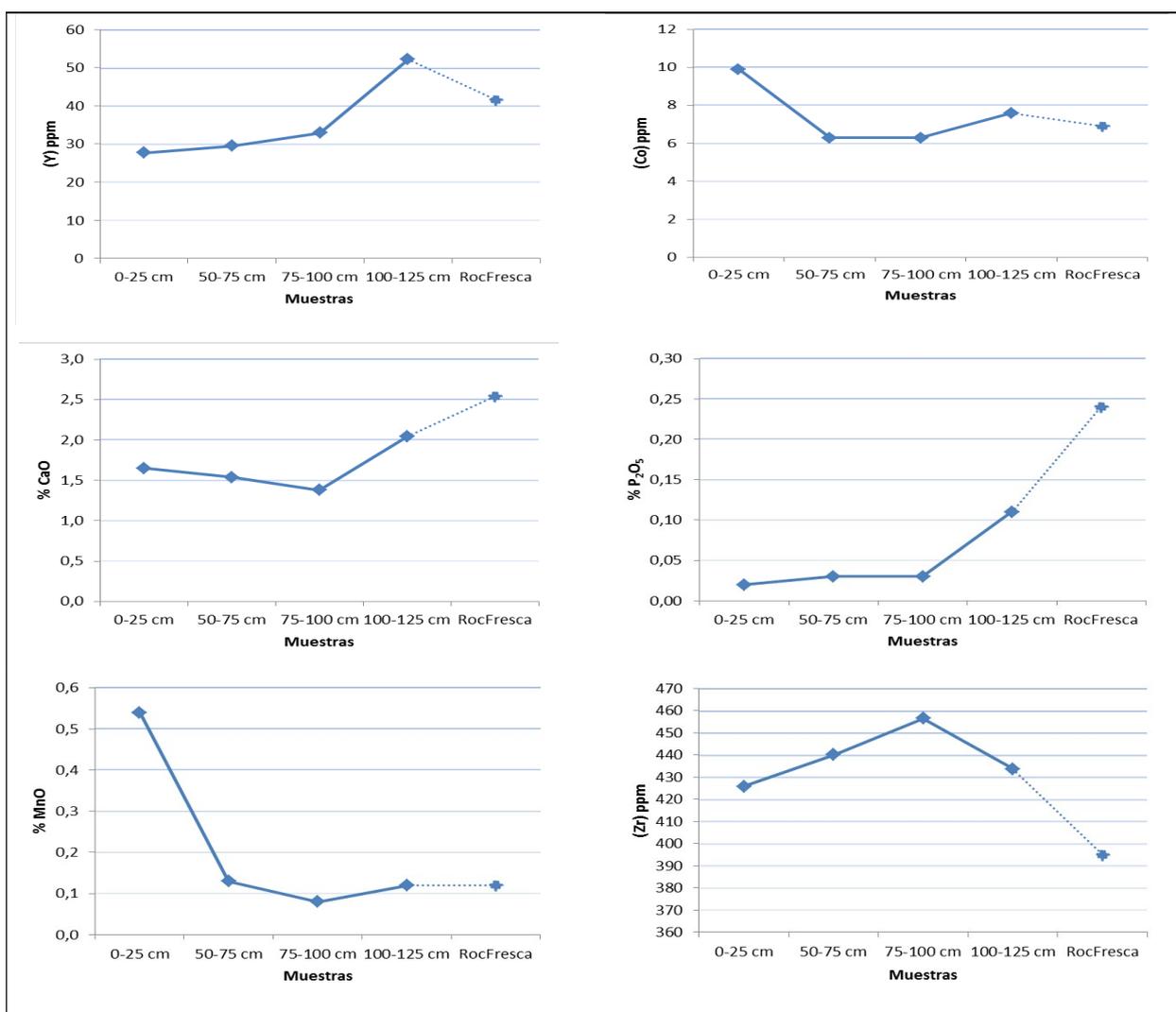
En lo concerniente al comportamiento del vanadio (V) y el torio (Th) (Figura 121) se puede notar que sus concentraciones varían alrededor de 3 y 6 unidades en ppm, respectivamente. Ambas variaciones son relativamente pequeñas, lo que no representa un cambio significativo, sugiriéndose con ello el grado de meteorización incipiente al cual está sometida la roca. Si se comparan las variaciones de V y Th determinadas en Santa Rosalía con las halladas en Los Pijiguaos, queda claro que al ser mayores en este último es indicativo de una mayor evolución.

Por otro lado, tanto el cobre (Cu) como el cinc (Zn) muestran un claro comportamiento de descenso de su concentración con respecto al contenido en la roca fresca (ver Figura 121) a medida que se asciende dentro del perfil. Esta tendencia es similar a la encontrada en el perfil laterítico de Los Pijiguaos, pero con la salvedad que en Los Pijiguaos se observa un descenso abrupto dado el carácter de meteorización extrema. Es necesario recordar que el Cu y el Zn son elementos contenidos en minerales ferromagnesianos como la hornblenda y la biotita, siendo estos minerales unos de los primeros en experimentar alteración, lixiviando al Cu y Zn en las etapas iniciales de la alteración debido a su bajo potencial iónico.

Por su parte, el itrio (Y) presenta una tendencia a decrecer en concentración a medida que se incrementa el grado de alteración (ver Figura 122). Meléndez (1995) señala que la concentración de la roca fresca del granito de Santa Rosalía se encuentra alrededor de 47 ppm, siendo consistente con el valor reportado en la presente investigación.

Es necesario recordar que el itrio es un elemento que se concentra en la monacita y el apatito, de aquí que se puede inferir que el incremento de este en el intervalo 100-125 cm respecto a la roca fresca está asociado a un enriquecimiento relativo dado la poca movilidad de los minerales de

fosfato. Al pasar progresivamente a los intervalos superiores la concentración disminuye lentamente dado que las soluciones que son lixiviadas poseen características ácidas y deben estar movilizándolo al fósforo. Al observar la Tabla 3, queda clara la no existencia de buenas correlaciones para el itrio, salvo la buena correlación con el  $P_2O_5$  (0,984), la cual confirma que los minerales fosfatados son los que contienen al itrio.



**Figura 122.** Concentración promedio de Y, Co, Ca, P, Mn y Zr para cada muestra estudiada en el perfil de suelo de Santa Rosalía.

El comportamiento del cobalto (Co) muestra claramente su tendencia (Figura 122), y en ella puede notarse que el cobalto tiende a aumentar ligeramente su concentración a medida que se asciende en el perfil. Este comportamiento difiere del observado en el perfil laterítico de Los Pijiguaos, pero es consistente con los resultados mostrados por Gong et al (2013) al estudiar un perfil de meteorización desarrollado sobre un granito biotítico en China. Una característica en común que tienen el perfil de meteorización de Santa Rosalía y el estudiado por Gong et al (2013) es el grado de meteorización incipiente de ambos y la cercanía del intervalo que presenta la mayor concentración en ambos perfiles con la capa vegetal, lo que sugiere que posiblemente la actividad biológica puede contribuir en alguna medida al enriquecimiento del Co en la parte superior del perfil de meteorización.

Para el Ca se observa una disminución de 1 % hasta el primer metro con respecto al contenido en la roca fresca, con lo que se reafirma el grado incipiente de meteorización al cual están expuestas las rocas estudiadas en el Cerro Soroima de Santa Rosalía. Desde el punto de vista geoquímico la alteración rápida de las plagioclasas conduce a la lixiviación del  $\text{Ca}^{2+}$ , disminuyendo su concentración para luego permanecer constante hasta la superficie. Este comportamiento del Ca es consistente el observado en el perfil de meteorización de Los Pijiguaos.

Por otra parte, para el manganeso resulta evidente que si se encuentra contenido en la biotita y el intervalo 0-25 cm corresponde al material más alterado, debe existir alguna condición química que permite la retención del Mn dada la meteorización que ha experimentado la biotita. Esta tendencia es similar a la encontrada por Gong et al (2013), lo que nuevamente deja abierta la posibilidad que la actividad biológica (materia orgánica) pudiera ser la responsable de la acumulación del Mn en esta zona del perfil.

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	TOT/C	LOI	Mo	Ga	Sn	Nb	V	Th	Zr	Cu	Zn	Y	Co	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,000																																				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,729	1,000																																			
SiO <sub>2</sub>	0,002	-0,285	1,000																																		
TiO <sub>2</sub>	0,072	-0,198	0,435	1,000																																	
K <sub>2</sub> O	0,000	-0,002	-0,045	-0,696	1,000																																
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,422	-0,881	0,618	0,411	-0,016	1,000																															
MnO	0,026	0,086	-0,394	0,029	-0,364	-0,165	1,000																														
TOT/C	0,006	0,022	-0,194	-0,888	0,938	-0,122	-0,170	1,000																													
LOI	-0,211	0,433	-0,516	-0,935	0,469	-0,655	-0,002	0,693	1,000																												
Mo	0,881	-0,901	0,065	0,040	0,046	0,613	-0,036	0,005	-0,188	1,000																											
Ga	0,336	-0,497	0,378	0,881	-0,456	0,647	0,020	-0,650	-0,974	0,271	-0,002	0,006	1,000																								
Sn	0,687	-0,564	0,076	0,545	-0,298	0,493	0,131	-0,387	-0,681	0,481	-0,093	0,111	0,821	1,000																							
Nb	0,436	-0,592	0,049	-0,046	0,445	0,362	-0,319	0,265	-0,002	0,734	-0,904	-0,260	0,008	0,052	1,000																						
Th	-0,073	0,012	-0,100	-0,624	0,904	-0,032	-0,544	0,819	0,471	0,000	-0,160	-0,456	-0,527	-0,520	0,260	1,000																					
Zr	0,681	-0,322	-0,130	-0,104	0,226	0,062	0,006	0,220	0,014	0,637	-0,854	0,025	0,000	0,149	0,578	0,034	1,000																				
Cu	0,010	-0,067	0,354	0,961	-0,824	0,235	0,060	-0,967	-0,806	0,000	0,224	0,023	0,733	0,396	-0,160	-0,683	-0,224	1,000																			
Zn	0,481	-0,933	0,539	0,293	0,000	0,984	-0,199	-0,054	-0,537	0,708	-0,324	-0,216	0,545	0,451	0,488	-0,007	0,123	0,138	1,000																		
Y	0,219	-0,003	-0,206	0,122	-0,396	-0,007	0,883	-0,248	-0,086	0,019	0,005	0,870	0,168	0,424	-0,105	-0,672	0,075	0,132	-0,014	1,000																	
Co	0,371	-0,596	0,449	0,829	-0,348	0,754	0,001	-0,552	-0,967	0,344	-0,016	0,000	0,986	0,798	0,037	-0,411	0,004	0,659	0,658	0,105	1,000																
La	0,192	-0,339	0,402	0,967	-0,595	0,531	0,030	-0,792	-0,981	0,135	0,015	0,010	0,971	0,708	-0,004	-0,606	-0,021	0,869	0,415	0,161	0,934	1,000															
Ce	0,322	-0,558	0,482	0,860	-0,372	0,741	0,001	-0,585	-0,982	0,301	-0,007	-0,001	0,986	0,761	0,025	-0,417	0,000	0,698	0,637	0,092	0,997	0,949	1,000														
Pr	0,372	-0,571	0,417	0,842	-0,378	0,721	0,006	-0,578	-0,968	0,328	-0,012	0,000	0,994	0,816	0,027	-0,449	0,003	0,677	0,624	0,129	0,998	0,945	0,995	1,000													
Nd	0,538	-0,791	0,417	0,643	-0,172	0,871	-0,003	-0,342	-0,856	0,552	-0,113	-0,009	0,904	0,813	0,155	-0,256	0,060	0,447	0,813	0,071	0,954	0,791	0,935	0,944	1,000												
Sm	0,420	-0,768	0,560	0,665	-0,154	0,922	-0,029	-0,341	-0,875	0,487	-0,084	-0,048	0,881	0,695	0,152	-0,198	0,023	0,471	0,853	0,021	0,946	0,788	0,937	0,927	0,980	1,000											
Eu	0,519	-0,884	0,511	0,512	-0,064	0,969	-0,056	-0,205	-0,756	0,631	-0,187	-0,074	0,780	0,666	0,280	-0,111	0,078	0,318	0,936	0,009	0,866	0,654	0,847	0,842	0,963	0,975	1,000										
Gd	0,500	-0,888	0,535	0,492	-0,052	0,980	-0,075	-0,187	-0,737	0,631	-0,194	-0,095	0,755	0,631	0,298	-0,091	0,075	0,301	0,951	0,003	0,846	0,630	0,828	0,820	0,948	0,969	0,999	1,000									
Tb	0,506	-0,895	0,531	0,480	-0,047	0,982	-0,078	-0,178	-0,727	0,640	-0,203	-0,097	0,746	0,627	0,309	-0,085	0,080	0,290	0,955	0,003	0,838	0,619	0,819	0,812	0,944	0,965	0,998	1,000									
Dy	0,476	-0,924	0,556	0,335	-0,003	0,992	-0,177	-0,076	-0,582	0,687	-0,290	-0,197	0,588	0,480	0,445	-0,016	0,106	0,170	0,998	-0,008	0,698	0,459	0,679	0,665	0,843	0,883	0,955	0,968	0,971	1,000							
Ho	0,432	-0,906	0,587	0,306	0,000	0,988	-0,224	-0,060	-0,546	0,665	-0,291	-0,246	0,542	0,422	0,466	0,006	0,095	0,150	0,998	-0,023	0,656	0,421	0,640	0,621	0,802	0,854	0,930	0,947	0,951	0,997	1,000						
Er	0,428	-0,898	0,602	0,343	-0,003	0,995	-0,203	-0,080	-0,566	0,646	-0,261	-0,227	0,581	0,447	0,427	-0,013	0,082	0,179	0,995	-0,016	0,693	0,460	0,677	0,658	0,828	0,881	0,946	0,961	0,965	0,998	0,998	1,000					
Tm	0,415	-0,882	0,622	0,389	-0,011	0,999	-0,182	-0,108	-0,632	0,617	-0,225	-0,209	0,623	0,471	0,381	-0,023	0,065	0,217	0,988	-0,011	0,732	0,507	0,719	0,698	0,854	0,908	0,960	0,973	0,975	0,994	0,992	0,998	1,000				
Yb	0,355	-0,856	0,591	0,184	0,018	0,928	-0,365	-0,010	-0,396	0,641	-0,347	-0,382	0,380	0,271	0,571	0,008	0,101	0,067	0,965	-0,089	0,495	0,273	0,481	0,458	0,653	0,722	0,822	0,848	0,854	0,951	0,972	0,959	0,941	1,000			
Lu																																					

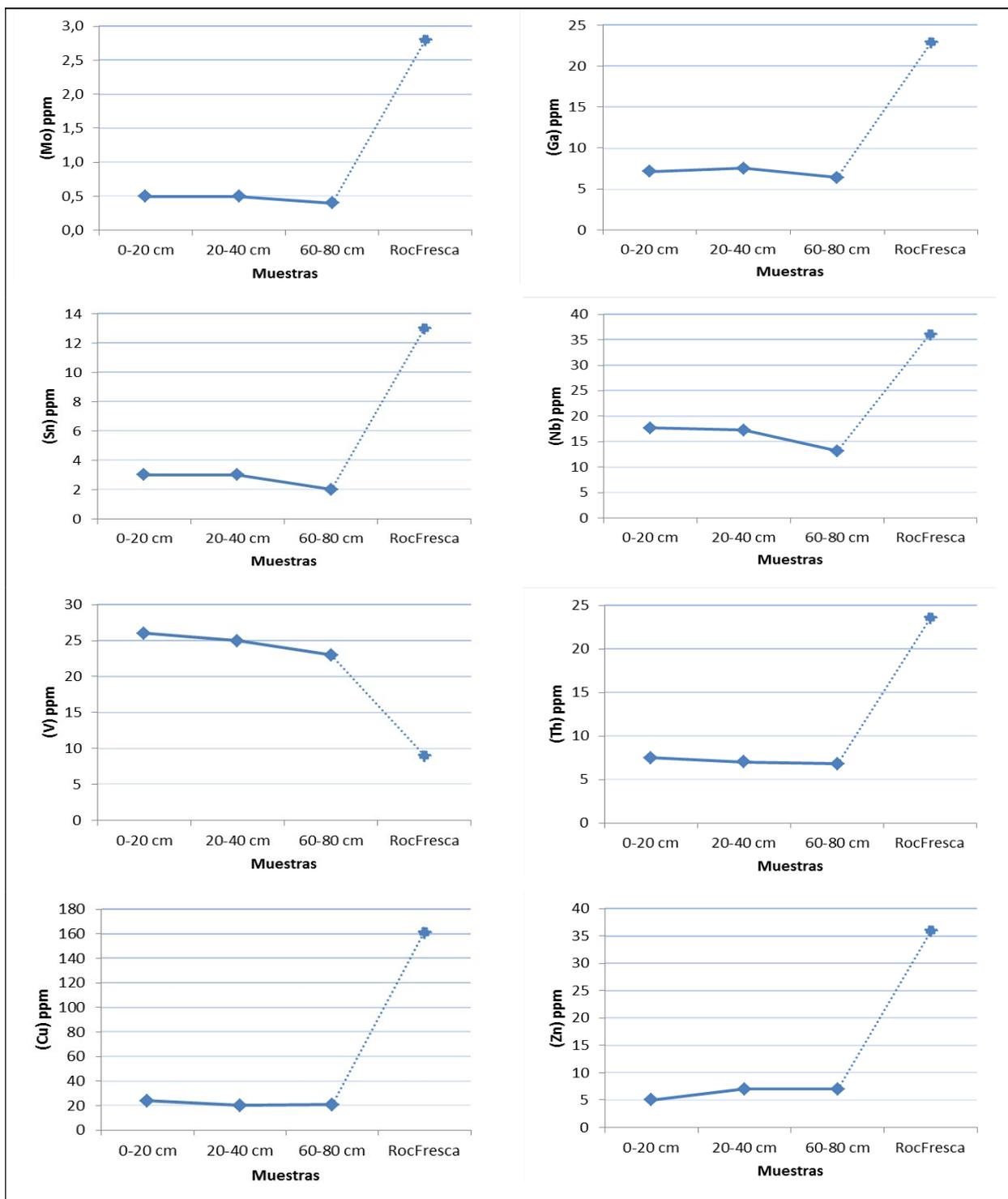
**Tabla 3.** Coeficientes de correlación lineal entre elementos mayoritarios y elementos traza para el material alterado correspondiente al perfil de suelo estudiado en Santa Rosalía.

Finalmente, el Zr presenta una tendencia de enriquecimiento de forma general a medida que se asciende dentro del perfil de meteorización (Figura 122), dado que presenta valores de concentración mayores a lo reportado para la roca fresca. Este comportamiento es muy similar al observado sobre la roca fresca para el perfil laterítico de Los Pijiguaos. A pesar que la tendencia general corresponde a un enriquecimiento del Zr hacia la parte superior del perfil, se puede notar que en los intervalos 50-75 cm y 0-25 cm existe una disminución de la concentración si se compara con el intervalo 75-100 cm. Este comportamiento probablemente está asociado al grado de meteorización incipiente del perfil estudiado en Santa Rosalía.

### **Perfil de suelo asociado a la Formación Caicara**

A continuación se presentan los resultados correspondientes a los elementos traza asociados al perfil de suelo estudiado en el cerro Pan de Azúcar en las afueras de la ciudad de Caicara del Orinoco, las cuales se corresponden con los productos de alteración de las rocas volcánicas de la Formación Caicara (Figuras 123 y 124).

Una rápida visualización del comportamiento de los elementos traza indica que pueden ser agrupados según su tendencia en dos (2) grupos. El primer grupo corresponde a: Mo, Ga, Sn, Nb, Th, Cu, Zn, Y, Co, Ca, Mn y el segundo grupo corresponde a: V, P, Zr. Queda claro que el primer grupo de elementos poseen una tendencia decreciente en sus respectivas concentraciones si se les compara con el contenido de los mismos en la roca fresca, mientras que el segundo grupo de elementos posee concentraciones que están por encima del valor correspondiente a la roca fresca. Por otro lado, es necesario antes de continuar con el análisis de los resultados correspondientes a este perfil, hacer el llamado de atención sobre las dimensiones relativamente pequeñas de este perfil al compararlo con los perfiles de Los Pijiguaos y Santa Rosalía. Así como también, la salvedad sobre la localización del mismo en la parte baja del Cerro Pan de Azúcar, de forma contrastante con los perfiles de Los Pijiguaos y Santa Rosalía los cuales están ubicados en los topos de los respectivos cerros. El hecho que el perfil estudiado en Caicara se encuentre en una zona baja del Cerro Pan de Azúcar implica que puede recibir aportes sedimentarios desde las zonas de mayor topografía.

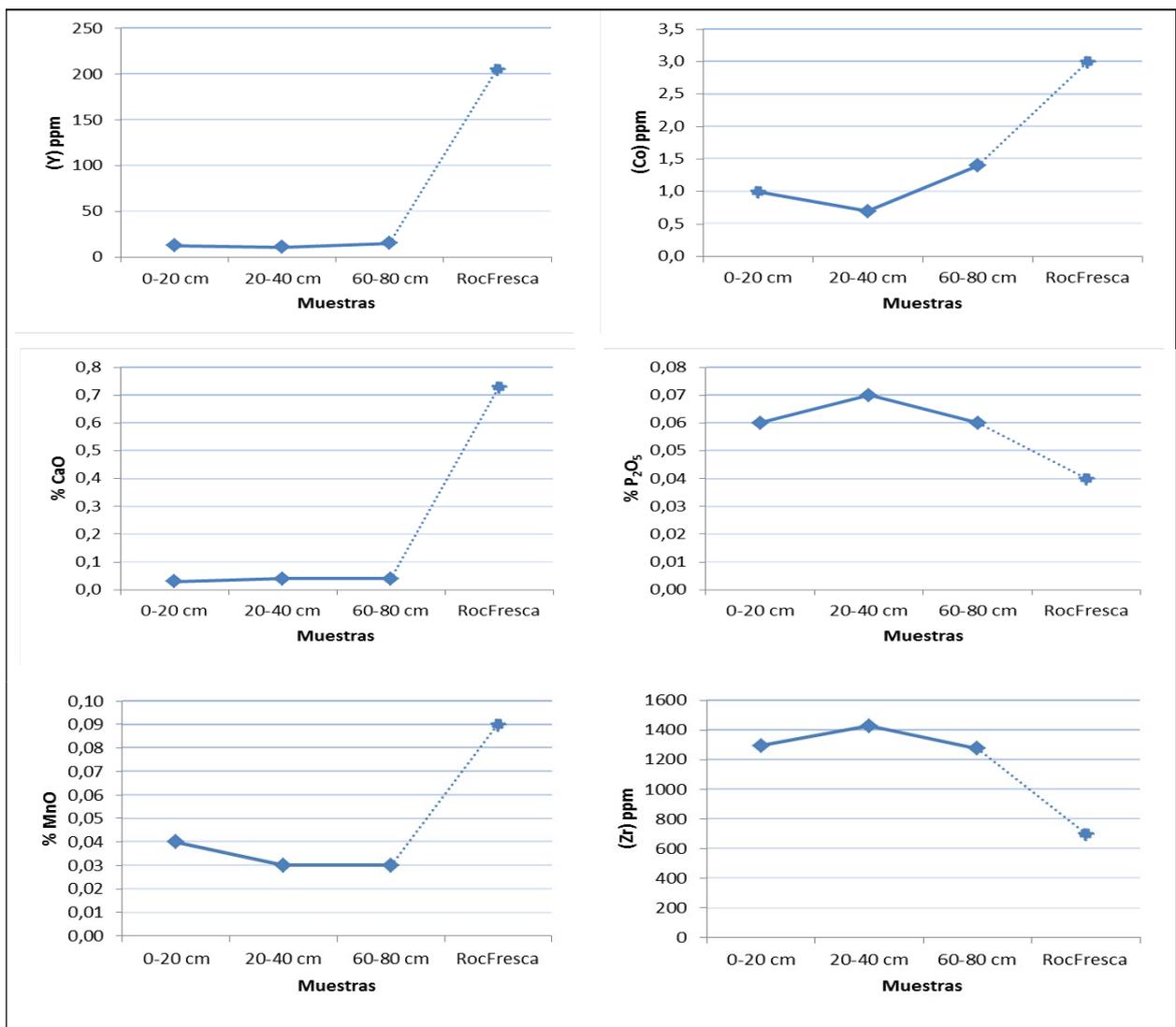


**Figura 123.** Concentración promedio de Mo, Ga, Sn, Nb, V, Th, Cu y Zn para cada muestra estudiada en el perfil de suelo de Caicara del Orinoco.

En virtud de las pequeñas dimensiones del perfil, es conveniente comenzar la discusión con el elemento circonio (Zr) dada su reconocida inmovilidad dentro de los perfiles de meteorización. La Figura 124 indica de forma clara e inequívoca que existe un enriquecimiento relativo del circonio (Zr), dado que en la roca fresca su valor ronda las 700 ppm y a medida que se asciende dentro del perfil se alcanzan valores superiores a las 1200 ppm. En las rocas de la Formación Caicara no aparecen reportes que indiquen la presencia de cristales de circón ( $ZrSiO_4$ ), de hecho la única referencia de trabajos en esta Formación es el de Ríos (1972) y éste no señala su presencia. A pesar de esto, durante la realización de la presente investigación se observaron circones en las rocas de la Formación Caicara.

Es significativo el comportamiento del circonio, dado que a pesar de las variaciones relativamente pequeñas que experimenta y las pequeñas dimensiones del perfil, al compararlo con el de Los Pijiguaos y Santa Rosalía, se mantiene la tendencia de incremento de la concentración a medida que se asciende dentro del perfil. Esto hace referencia al comportamiento como resistato del circonio frente al proceso de meteorización. Por otra parte, no se puede descartar la posibilidad de que la movilidad del Zr esté afectada por la presencia de materia orgánica y condiciones ácidas (Zhang et al, 2015).

Por su parte, el vanadio (V) (Figura 12)3 indica que este elemento se enriquece a medida que se incrementa el grado de meteorización (ascenso a través del perfil). Se debe recordar que el vanadio tiende a asociarse a minerales ferromagnesianos tal como la biotita, de aquí que dada la poca resistencia de la biotita frente al proceso de meteorización se esperaría que el mismo sea liberado y acumulado en los óxidos y oxihidróxidos de hierro, lo cual podría explicar su enriquecimiento hacia la parte superior del perfil. En virtud de esto, se debería observar una buena correlación entre el  $Fe_2O_3$  y V, pero en la Tabla 4 se puede apreciar que dicha correlación es inexistente (0,000), lo que sugiere que los óxidos e hidróxidos de hierro no están acumulando el V.



**Figura 124.** Concentración promedio de Y, Co, Ca, P, Mn y Zr para cada muestra estudiada en el perfil de suelo Caicara del Orinoco.

Otra explicación a la mala correlación observada entre  $Fe_2O_3$  y V, es que el tamaño del perfil estudiado es muy pequeño para evaluar dichas correlaciones, ya que la diferencia de concentración de vanadio para los tres intervalos estudiados es de 3 unidades en la escala de ppm.

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	TOT/C	LOI	Mo	Ga	Sn	Nb	V	Th	Zr	Cu	Zn	Y	Co	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,000																																				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,119	1,000																																			
SiO <sub>2</sub>	-0,412	-0,886	1,000																																		
TiO <sub>2</sub>	0,244	0,973	-0,968	1,000																																	
K <sub>2</sub> O	0,744	0,597	-0,887	0,750	1,000																																
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-0,967	-0,028	0,242	-0,107	-0,571	1,000																															
MnO	0,422	0,879	-1,000	0,964	0,893	-0,250	1,000																														
TOT/C	-0,201	-0,987	0,947	-0,987	-0,703	0,077	-0,942	1,000																													
LOI	0,111	-0,592	0,258	-0,429	-0,036	-0,250	-0,250	0,481	1,000																												
Mo	-0,111	0,592	-0,258	0,429	0,036	0,250	0,250	-0,481	-1,000	1,000																											
Ga	-0,422	0,239	-0,027	0,115	-0,031	0,605	0,024	-0,151	-0,871	0,871	1,000																										
Sn	-0,111	0,592	-0,258	0,429	0,036	0,250	0,250	-0,481	-1,000	1,000	0,871	1,000																									
Nb	-0,066	0,670	-0,332	0,509	0,071	0,184	0,323	-0,561	-0,994	0,994	0,813	0,994	1,000																								
V	0,000	0,877	-0,581	0,750	0,250	0,036	0,571	-0,794	-0,893	0,893	0,584	0,893	0,937	1,000																							
Th	-0,171	0,985	-0,928	0,982	0,688	-0,058	0,923	-0,999	-0,519	0,519	0,179	0,519	0,599	0,824	1,000																						
Zr	-0,909	-0,002	0,145	-0,044	-0,449	0,985	-0,152	0,025	-0,363	0,363	0,720	0,363	0,287	0,095	-0,014	1,000																					
Cu	0,600	0,741	-0,965	0,870	0,976	-0,418	0,968	-0,833	-0,114	0,114	-0,001	0,114	0,170	0,393	0,803	-0,300	1,000																				
Zn	-0,422	-0,879	1,000	-0,964	-0,893	0,250	-1,000	0,942	0,250	-0,024	-0,250	-0,323	-0,571	-0,923	0,152	-0,968	1,000																				
Y	0,442	-0,223	0,021	-0,103	0,038	-0,624	-0,019	0,137	0,858	-0,858	-1,000	-0,858	-0,797	-0,565	-0,165	-0,738	0,002	0,019	1,000																		
Co	0,496	-0,179	0,008	-0,072	0,062	-0,676	-0,007	0,102	0,818	-0,818	-0,995	-0,818	-0,752	-0,511	-0,126	-0,784	0,009	0,007	0,997	1,000																	
La	0,688	-0,056	-0,011	-0,006	0,188	-0,842	0,013	0,016	0,645	-0,645	-0,928	-0,645	-0,566	-0,318	-0,027	-0,920	0,084	-0,013	0,938	0,962	1,000																
Ce	0,019	0,955	-0,719	0,864	0,385	0,002	0,711	-0,898	-0,787	0,787	0,439	0,787	0,849	0,979	0,920	0,028	0,538	-0,711	-0,420	-0,367	-0,192	1,000															
Pr	0,249	-0,411	0,118	-0,257	0,000	-0,421	-0,112	0,304	0,967	-0,967	-0,966	-0,967	-0,933	-0,757	-0,340	-0,543	-0,026	0,112	0,959	0,934	0,806	-0,623	1,000														
Nd	0,142	-0,546	0,219	-0,383	-0,020	-0,292	-0,211	0,434	0,998	-0,998	-0,901	-0,998	-0,984	-0,862	-0,472	-0,408	-0,086	0,211	0,889	0,852	0,689	-0,748	0,982	1,000													
Sm	0,553	-0,137	0,001	-0,046	0,082	-0,728	-0,001	0,070	0,771	-0,771	-0,983	-0,771	-0,701	-0,453	-0,091	-0,829	0,024	0,001	0,988	0,997	0,981	-0,312	0,903	0,809	1,000												
Eu	0,989	0,102	-0,386	0,221	0,720	-0,976	0,386	-0,179	0,129	-0,129	-0,450	-0,129	-0,080	-0,001	0,151	-0,924	0,573	-0,385	0,469	0,523	0,713	0,012	0,273	0,162	0,580	1,000											
Gd	-0,005	-0,922	0,654	-0,812	-0,318	-0,013	-0,645	0,851	0,842	-0,842	-0,509	-0,842	-0,896	-0,994	-0,878	-0,055	-0,468	0,645	0,490	0,436	0,250	-0,995	0,690	0,807	0,379	-0,002	1,000										
Tb	0,578	-0,121	0,000	-0,036	0,107	-0,750	0,000	0,058	0,750	-0,750	-0,976	-0,750	-0,677	-0,429	-0,077	-0,848	0,032	0,000	0,981	0,993	0,987	-0,289	0,888	0,789	0,999	0,605	0,355	1,000									
Dy	0,645	-0,079	-0,004	-0,015	0,154	-0,807	0,005	0,030	0,688	-0,688	-0,950	-0,688	-0,611	-0,361	-0,044	-0,894	0,060	-0,005	0,958	0,977	0,988	-0,229	0,841	0,730	0,991	0,671	0,291	0,985	1,000								
Ho	-0,045	-0,981	0,784	-0,911	-0,459	0,001	-0,776	0,938	0,723	-0,723	-0,366	-0,723	-0,792	-0,952	-0,956	-0,008	-0,612	0,776	0,347	0,296	0,136	-0,994	0,549	0,680	0,245	-0,034	0,979	0,224	0,169	1,000							
Er	0,136	-0,555	0,226	-0,382	-0,023	-0,283	-0,218	0,444	0,999	-0,999	-0,895	-0,999	-0,986	-0,869	-0,482	-0,389	-0,091	0,218	0,883	0,846	0,680	-0,756	0,979	1,000	0,802	0,155	0,814	0,782	0,722	0,689	1,000						
Tm	0,207	-0,460	0,152	-0,301	-0,003	-0,372	-0,145	0,351	0,983	-0,983	-0,946	-0,983	-0,955	-0,798	-0,388	-0,493	-0,044	0,145	0,937	0,908	0,765	-0,670	0,988	0,983	0,872	0,230	0,735	0,865	0,803	0,598	0,991	1,000					
Yb	0,578	-0,121	0,000	-0,036	0,107	-0,750	0,000	0,058	0,750	-0,750	-0,976	-0,750	-0,677	-0,429	-0,077	-0,848	0,032	0,000	0,981	0,993	0,987	-0,289	0,888	0,789	0,999	0,605	0,355	1,000	0,995	0,224	0,782	0,855	1,000				
Lu	0,889	-0,408	-0,742	0,571	0,984	-0,750	0,750	-0,519	0,000	0,000	-0,129	0,000	0,006	0,107	0,481	-0,637	0,886	-0,750	0,142	0,182	0,355	0,213	0,033	0,002	0,229	0,871	-0,158	0,250	0,312	-0,277	0,001	0,017	0,250	1,000			

**Tabla 4.** Coeficientes de correlación lineal entre elementos mayoritarios y elementos traza para el material alterado correspondiente al perfil de suelo estudiado en Caicara del Orinoco.

Por otra parte, destaca la buena correlación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con V (0,877), la cual induce a afirmar que son los minerales de arcilla, en particular la caolinita y los oxihidróxidos de Al (Gibbsita) los principales responsables de la acumulación de V a medida que se asciende a través del perfil de suelo estudiado en Caicara del Orinoco, siendo esto consistente con los difractogramas correspondientes a estas muestras.

Anteriormente se comentó que el elemento que sigue un comportamiento similar al vanadio y al circonio es el fósforo expresado como %  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Figura 124). A pesar que en el trabajo de Ríos (1972) no se describe la presencia de apatito y monacita, al igual que en esta investigación, resulta indiscutible que el fósforo debe estar concentrado en estos minerales, ya que es posible su presencia en riolitas como las de la Formación Caicara. El comportamiento creciente a medida que se asciende en el perfil (Figura 124) indica que aún no se han generado las condiciones de acidez durante la meteorización para permitir la movilización y posterior lixiviación de los fosfatos. De forma antagónica en el perfil de Los Pijiguaos y el de Santa Rosalía el pH ácido ha promovido la movilización del fósforo.

El cobre (Cu) y cinc (Zn) pueden ser visualizados en la Figura 123. Aquí se puede apreciar que la tendencia que experimentan estos elementos respecto al contenido en la roca fresca es la de disminuir su concentración a medida que avanza el proceso de meteorización. Por otro lado, queda claro que las variaciones que experimentan ambos elementos en los intervalos estudiados son muy pequeñas, lo que indica que el proceso de meteorización no ha logrado diferenciar la concentración de un intervalo respecto a otro de forma marcada, tal como ocurre en Santa Rosalía. Es importante recordar que el Cu y el Zn se consiguen como elementos traza en la biotita, ortoclasa y andesina, por lo que estos son rápidamente liberados y lixiviados dada la poca resistencia de estos al proceso de meteorización.

En lo que se refiere a los valores de correlación lineal mostrados en la Tabla 4, correspondientes al perfil de suelo de Caicara, deben manejarse con mucho cuidado, dado que las pequeñas dimensiones del perfil ocasionan que de un intervalo a otro los valores de concentración de los elementos no varíe mucho por lo que se obtienen muy buenas correlaciones cuando en realidad no existe una buena diferenciación como consecuencia del proceso de meteorización.

Por otro lado, el molibdeno (Mo) experimenta una tendencia a disminuir su concentración a medida que avanza el proceso de meteorización (Figura 123) al compararla con el contenido en la roca fresca, siendo consistente con el comportamiento del Mo en el perfil de Santa Rosalía, pero antagónico con el de Los Pijiguaos. Esta disminución en el contenido de molibdeno respecto al contenido en roca fresca sugiere que se ha formado el ión molibdato ( $\text{MoO}_4^-$ ), promoviendo así la movilización y posterior lixiviación del Mo. Se debe recordar que la movilización del ion anteriormente nombrado requiere de valores de pH ácidos para ello.

Es un hecho notorio que los elementos: Ga, Sn, Nb y Th tienen un comportamiento prácticamente igual al del molibdeno, en donde puede apreciarse que sus concentraciones tienden a disminuir respecto al contenido en la roca fresca (Figura 123). Por otra parte, se sabe que el Ga es un elemento traza asociado a plagioclasas, feldespatos y magnetita, siendo estos minerales identificados en las riolitas de la Formación Caicara. Es también conocida la tendencia a nivel mundial que en perfiles de meteorización el Ga y el Al presentan buenas correlaciones positivas, es decir, que ambos minerales se enriquecen al ir ascendiendo dentro de los perfiles de meteorización. La explicación al comportamiento decreciente observado para el Ga respecto a la roca fresca es que debió haber ocurrido un aporte de sedimentos al perfil estudiado lo cual ocasionaría una disminución relativa de su concentración respecto al contenido en la roca fresca, de allí la inexistencia de correlaciones entre Ga y Al.

El comportamiento del Sn, Nb y Th (ver Figura 123) es antagónico a lo reportado para el perfil laterítico de Los Pijiguaos, por lo que cobra cada vez más fuerza la teoría del aporte de sedimentos al perfil de meteorización de Caicara. Con respecto a las correlaciones de estos tres elementos, queda clara la inexistencia de las mismas con los elementos Fe, Al y Ti.

Para los elementos Y, Co, Ca y Mn es claro que sus concentraciones han disminuido respecto a sus contenidos en la roca fresca (Figura 124), por lo que se puede afirmar que existe un empobrecimiento de los mismos, siendo consistente con la tendencia observada tanto en el perfil de los Pijiguaos, como en el de Santa Rosalía. Lo que resulta común en el comportamiento de estos elementos es la poca o inexistente variación en las concentraciones de estos elementos para

los distintos intervalos, lo que característico de un perfil poco desarrollado dado lo incipiente del proceso de meteorización.

En lo concerniente al Y y Ca, es de esperar que la concentración de estos elementos disminuya como consecuencia de la lixiviación que experimentan, en el caso del Y la lixiviación es fomentada por el pH ácido de las soluciones, que son las características para movilizar los fosfatos, esto en virtud que el itrio es un elemento traza asociados a los fosfatos. En lo correspondiente al Ca, es necesario recordar que su bajo potencial iónico lo confiere una alta solubilidad en las soluciones acuosas que percolan a través del perfil.

A manera de resumir el comportamiento de los elementos traza en el perfil de meteorización estudiado en el Cerro Pan de Azúcar (Formación Caicara) puede afirmarse que la discrepancia encontrada con las tendencias a nivel mundial es promovida por el posible aporte de sedimentos desde topografías más elevadas, así como también por el pequeño tamaño del perfil lo cual ocasiona una pobre diferenciación de concentración de los elementos para los intervalos estudiados, a saber: 0-20 cm, 20-40 cm, 60-80 cm. Esto a su vez es confirmado por las pocas correlaciones lineales mostradas en la Tabla 4.

## ELEMENTOS DE LAS TIERRAS RARAS LANTÁNIDAS

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos para el conjunto de elementos pertenecientes a las tierras raras lantánidas: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho Er, Tm Yb y Lu en muestra total, obtenidos para las muestras captadas a diferentes profundidades en los distintos perfiles de las tres (3) áreas estudiadas, a saber: Los Pijiguaos, Santa Rosalía y Caicara. De aquí en lo sucesivo se refiere a las tierras raras lantánidas sólo como tierras raras.

En las Tablas 5, 6 y 7 se muestran los resultados correspondientes al contenido de tierras raras en partes por millón (ppm) en muestra total para los perfiles lateríticos de Los Pijiguaos, Santa Rosalía y Caicara, respectivamente, así como también los distintos parámetros utilizados para evaluar su comportamiento. Es importante indicar que el cálculo de dichos parámetros se realizó previa normalización respecto al contenido de tierras raras en la roca fresca, esto en virtud de que resulta más informativo e ilustrativo y muy especialmente cuando se trata de rocas alteradas (Fernández et al, 2010). Los patrones de tierras raras para las muestras de los perfiles lateríticos de Los Pijiguaos, Santa Rosalía y Caicara normalizados a la roca fresca con respecto al número atómico se muestran en la Figura 125, Figura 128 y Figura 131, respectivamente.

Al hacer una revisión de la bibliografía, referente al comportamiento de elementos de las tierras raras en depósitos lateríticos a nivel mundial, se pueden observar inconsistencias en muchas de las interpretaciones. Esto como consecuencia de normalizaciones inapropiadas, dado que por lo general no se dispone del material parental o roca fresca y se tiende a normalizar los datos respecto a la composición de los condritos. Por otra parte, una de las características de los elementos de las tierras raras es que sus propiedades químicas son muy similares, de aquí que, cualquier proceso que los afecte se traducirá en variaciones graduales en su patrón de distribución.

Por otra parte, es bien sabido que la meteorización de minerales contenidos en la roca parental ocasiona la movilización de elementos y por lo tanto el fraccionamiento de las tierras raras livianas y pesadas. Estos elementos son liberados de los minerales primarios y adsorbidas sobre los minerales neoformados durante el proceso de meteorización (Karadag et al., 2009). Por lo

tanto, los minerales portadores de tierras raras contenidos en una bauxita pueden ser un factor importante que afecte el grado de lixiviación de dichos elementos (Gu et al., 2013). Por otro lado, el pH controla la movilidad de las tierras raras, bajo condiciones ácidas las tierras raras son fácilmente removidas durante la meteorización, pero fijadas fácilmente por algunos minerales neoformados bajo condiciones neutras a alcalinas (Nesbitt, 1979; Fleet, 1984).

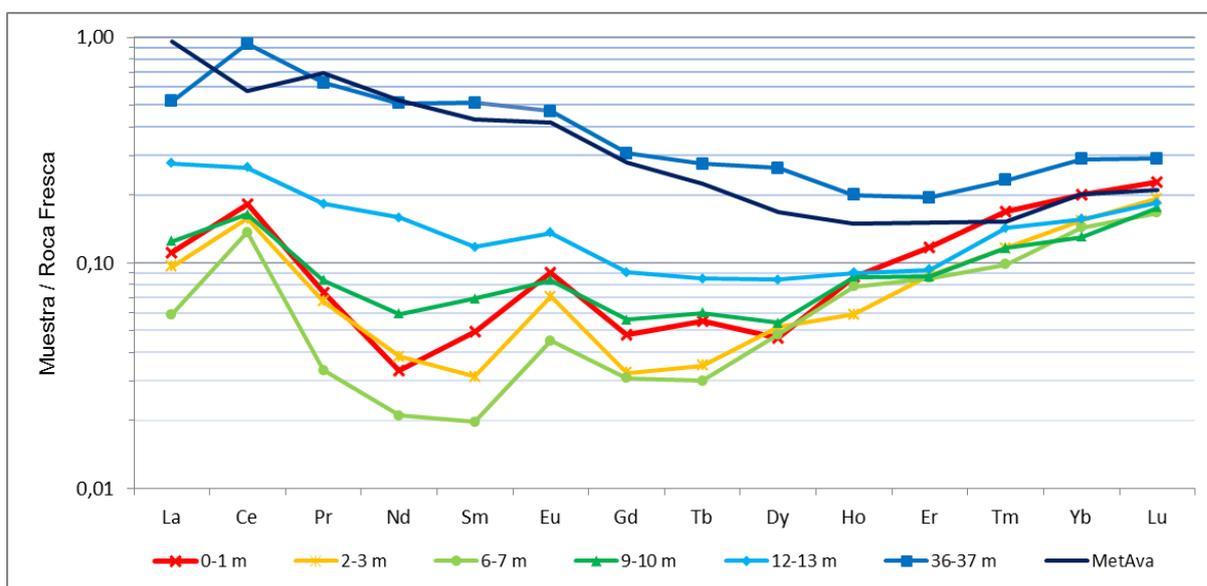
Aunque se cree que las tierras raras muestran baja movilidad y resistencia al fraccionamiento durante el proceso de meteorización en el ambiente superficial, algunos autores consideran que la movilización y el fraccionamiento pueden ocurrir en diferentes etapas de la meteorización (Braun et al., 1990; Uysal y Golding, 2003; Patino et al, 2003). Por ejemplo, Duddy (1980) afirma que los productos de meteorización como la bauxita podrían enriquecerse en tierras raras ligeras y empobrecerse en tierras raras pesadas debido a condiciones ácidas. De forma contrastante, Maksimovic y Roaldset (1976) y Maksimovic y Panto (1991) reportaron enriquecimientos en tierras raras pesadas en etapas tempranas durante la bauxitización de depósitos kársticos.

Se puede afirmar entonces que la movilidad de las tierras raras durante la meteorización dependerá de distintos factores tales como: la identidad de los minerales contenidos en la roca parental, la estabilidad de dichos minerales durante la meteorización, así como la abundancia de los mismos. También deben considerarse las condiciones de Eh y pH, así como la presencia de ligandos de origen orgánico.

Para comenzar la presentación de los resultados, es necesario indicar que para el perfil laterítico de Los Pijiguaos se estudiaron 6 muestras del material residual bauxítico, las cuales corresponden a las siguientes profundidades: 0-1 m, 2-3 m, 6-7 m, 9-10m, 12-13 m y 36-37 m; también fueron estudiadas 2 muestras de rocas, la primera de ellas corresponde a un estado de meteorización avanzada (MetAva) y la segunda a la roca fresca sin alteración (RoFres), es necesario recordar en este punto que la roca fresca en el perfil laterítico de Los Pijiguaos corresponde al granito de El Parguaza.

En el patrón de tierras raras para las distintas muestras del perfil laterítico de Los Pijiguaos (Figura 125) puede observarse claramente el fraccionamiento de dichos elementos, así como

también la disminución del contenido total de elementos de las tierras raras livianas y de las tierras raras pesadas, siendo esto último observado a partir de los parámetros:  $\Sigma_{ETRL}$ ,  $\Sigma_{ETRP}$  y  $\Sigma_{ETR}$  mostrados en la Tabla 5. A pesar que los elementos de las tierras raras se consideran elementos inmóviles, queda claro que estos elementos poseen diferentes grados de movilidad durante el proceso de meteorización, dado que presentan distintas concentraciones respecto al contenido en la roca fresca. Es importante indicar que en ninguna de las muestras del perfil laterítico de los Pijiguaos se obtuvo una concentración en tierras raras superiores al valor reportado para la roca fresca (Tabla 5), lo cual permite afirmar que durante el proceso de bauxitización del perfil lateríticos de Los Pijiguaos siempre ocurrió un empobrecimiento en el contenido de tierras raras.



**Figura 125.** Patrones de tierras raras normalizados a la roca fresca para el perfil laterítico de Los Pijiguaos.

Para la roca con grado de meteorización avanzada (MetAva) puede notarse que existe un enriquecimiento de las tierras raras livianas respecto a las pesadas a medida que se incrementa el número atómico (Figura 125), que luego muestra un ligero enriquecimiento (leve pendiente positiva) hacia los dos últimos elementos más pesados (Yb y Lu). Este fraccionamiento de las tierras raras puede ser evaluado a través del parámetro  $(La/Yb)_N$  (Tabla 5), para el cual valores  $>1$  indican un enriquecimiento en tierras raras livianas respecto a las pesadas, mientras que valores  $<1$  evidencian un enriquecimiento en tierras raras pesadas sobre las livianas. Para la muestra

MetAva el valor de 4,72 para el parámetro  $(La/Yb)_N$  indica que en el material menos alterado existe el mayor enriquecimiento de tierras raras livianas respecto a las pesadas.

Es importante señalar, que la tendencia general en los perfiles de meteorización lateríticos reportados en la literatura científica indica que las tierras raras livianas tienden a ser menos móviles que las tierras raras pesadas y en consecuencia tienden a enriquecerse en los productos de meteorización (Lo Mónaco, 2007). Esto es concordante con las muestras MetAva y 36-37 m, las cuales son las muestras menos alteradas dentro del perfil laterítico estudiado en Los Pijiguaos, pero a medida que se asciende de manera progresiva dentro del perfil de meteorización (ver muestras 12-13 m, 9-10 m, 6-7 m, 2-3 m y 0-1 m) se observa una tendencia de fraccionamiento de las tierras raras pesadas sobre las livianas (Figura 125), lo cual se entiende como un enriquecimiento de las tierras raras pesadas. Este enriquecimiento progresivo de las pesadas sobre las livianas es consistente con los valores  $<1$  para el parámetro  $(La/Yb)_N$ .

Cuando se compara la muestra correspondiente a 12-13 m con las evaluadas previamente (MetAva y 36-37 m) es claro notar un enriquecimiento en las tierras raras más pesadas, el cual se va incrementando al pasar progresivamente a muestras ubicadas hacia la parte superior del perfil (9-10 m, 6-7 m, 2-3 m y 0-1 m). Significa esto que a medida que se incrementa el grado de alteración del material residual bauxítico existe un mayor fraccionamiento de las tierras raras más pesadas. En este punto resulta conveniente destacar, la distinción entre tierras raras livianas, pesadas y medianas, dado que en la muestra 12-13 m es donde comienza a observarse un empobrecimiento de las tierras raras medianas como consecuencia de un enriquecimiento de las livianas y las pesadas.

El empobrecimiento progresivo de las tierras raras medianas observado a medida que se asciende dentro del perfil laterítico de Los Pijiguaos puede ser evaluado a través de los parámetros  $(La/Sm)_N$  y  $(Gd/Yb)_N$  (Tabla 5). Los valores observados para  $(La/Sm)_N$  son todos  $>1$ , en particular hacia el tope del perfil se obtiene un valor de 2,25 (muestra 0-1m) y hacia la base del perfil 2,35 (muestra 12-13 m), estos valores  $>1$  indican que la pendiente en la Figura 125 es negativa en lo que corresponde a las tierras raras livianas. En lo que respecta al parámetro  $(Gd/Yb)_N$  en el tope del perfil se obtiene un valor de 0,24 (muestra 0-1 m) y hacia la base se tiene

un valor de 0,58 (muestra 12-13 m), estos valores <1 indican una pendiente positiva que se acentúa hacia el tope del perfil. Se concluye entonces que los subgrupos de las tierras raras livianas y las tierras raras pesadas muestran un enriquecimiento, mientras que las tierras raras medianas muestran un empobrecimiento relativo a los subgrupos anteriormente señalados, evidenciándose un comportamiento subconcavo. Lo cual sugiere que fases minerales como gibbsita, hematita, goethita serían las responsables del enriquecimiento de las tierras raras livianas y pesadas en el perfil de meteorización de Los Pijiguaos.

**Tabla 5.** Contenidos de elementos de las tierras raras (en ppm) para las distintas muestras del perfil laterítico de Los Pijiguaos y relaciones de estos elementos.

Muestra	0-1 m	2-3 m	6-7 m	9-10 m	12-13 m	36-37 m	Met.Ava	RoFres.
La	11,7	10,1	6,2	13,1	29,0	54,9	100,4	105,2
Ce	36,2	31,4	27,3	32,8	52,9	186,8	115,1	199,7
Pr	1,65	1,51	0,75	1,88	4,09	14,14	15,55	22,43
Nd	2,7	3,1	1,7	4,8	12,8	41,3	42,3	80,8
Sm	0,68	0,43	0,27	0,95	1,61	7,02	5,91	13,73
Eu	0,14	0,11	0,07	0,13	0,21	0,73	0,65	1,55
Gd	0,59	0,40	0,38	0,69	1,12	3,77	3,42	12,35
Tb	0,11	0,07	0,06	0,12	0,17	0,55	0,45	2,00
Dy	0,61	0,68	0,63	0,71	1,10	3,45	2,19	13,10
Ho	0,22	0,15	0,20	0,22	0,23	0,51	0,38	2,55
Er	0,89	0,67	0,65	0,66	0,71	1,48	1,15	7,61
Tm	0,19	0,13	0,11	0,13	0,16	0,26	0,17	1,12
Yb	1,52	1,17	1,09	0,99	1,19	2,20	1,54	7,62
Lu	0,26	0,22	0,19	0,20	0,21	0,33	0,24	1,14
$\Sigma_{ETRL}$	52,93	46,54	36,22	53,53	100,40	304,16	279,26	421,86
$\Sigma_{ETRP}$	4,39	3,49	3,31	3,72	4,89	12,55	9,54	47,49
$\Sigma_{ETR}$	57,46	50,14	39,60	57,38	105,50	317,44	289,45	470,90
$\Sigma_{ETRL}/\Sigma_{ETRP}$	12,06	13,34	10,94	14,39	20,53	24,24	29,27	8,88
$(La/Yb)_N$	0,56	0,63	0,41	0,96	1,77	1,81	4,72	-----
$(La/Sm)_N$	2,25	3,07	3,00	1,80	2,35	1,02	2,22	-----
$(Gd/Yb)_N$	0,24	0,21	0,22	0,43	0,58	1,06	1,37	-----
Ce/Ce*	2,43	2,22	3,27	1,69	1,16	1,80	0,74	-----
Eu/Eu*	1,86	2,23	1,84	1,35	1,31	1,19	1,21	-----

$\Sigma_{ETRL}$ =suma de La~Sm;  $\Sigma_{ETRP}$ =suma de Gd~Lu;  $\Sigma_{ETR}$ =La~Lu; Ce/Ce\*= $Ce_N/(La_N^{3/3} \times Nd_N^{1/3})$ ; Eu/Eu\*= $Eu_N/(Sm_N \times Gd_N)^{1/2}$ ;  $(La/Yb)_N$ ;  $(La/Sm)_N$  y  $(Gd/Yb)_N$ , donde N es referido a la normalización respecto a la roca fresca.

Este comportamiento subconcavo es muy parecido al descrito por Kabeyene et al en 2009, los cuales obtuvieron patrones con dicha tendencia para las tierras raras en un perfil laterítico al sur de Camerún desarrollado sobre un esquisto clorítico, indicando que dicho comportamiento puede tener distintos orígenes, bien sea por la diferencia de estabilidad entre los minerales que contienen a las tierras raras, por débiles condiciones de acidez y basicidad ( $6,7 < \text{pH} < 7,8$ ) o por el grado de evolución del material meteorizado.

Por otra parte, el enriquecimiento observado para las tierras raras pesadas ha sido interpretado por Tripathi y Rajamani (2007) al estudiar saprolitos formados en perfiles de meteorización desarrollados sobre granodioritas al sur de la India como consecuencia de una redistribución controlada por el tamaño atómico y por la formación de minerales secundarios durante la meteorización. Estos investigadores señalan también que las muestras de saprolito que están enriquecidas con tierras raras pesadas contienen vermiculita, illita, clorita, caolinita y oxihidroxidos de Fe y Mn. Por su parte, Nesbitt (1979) reportó que zonas moderadamente meteorizadas desarrolladas sobre granodioritas, que contienen vermiculita, óxidos de hierro y relictos de biotita con caolinita subordinada e illita, retienen preferencialmente tierras raras pesadas, mientras que la caolinita y el material rico en illita concentran de forma preferencial las tierras raras livianas. Sin embargo, Coppin et al (2002) mostraron que la caolinita también puede tener patrones de enriquecimiento para tierras raras pesadas, mostrando una dependencia con el pH, la concentración de los iones en las soluciones (fuerza iónica) que percolan a través del perfil y la naturaleza propia de la caolinita.

Para tratar de comprender mejor la relación existente entre las tierras raras y los minerales neoformados, se realizaron distintas gráficas de correlación entre los óxidos de elementos mayoritarios, tales como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$  vs. elementos de las tierras raras (ver Apéndice). Estas correlaciones sugieren que el patrón de enriquecimiento observado para las tierras raras pesadas es producto de la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y la Goethita ( $\text{FeOOH}$ ), las cuales se incrementan en contenido al ascender dentro del perfil laterítico, mientras que la caolinita es el mineral responsable de concentrar las tierras raras livianas y medianas en el material residual laterítico menos evolucionado, tal como lo sugieren Gu et al. en 2013. Es importante tener en cuenta que la presencia de compuestos no cristalinos de Al, Fe y Ti

los cuales se acumulan hacia el tope del perfil de Los Pijiguaos (Rodríguez 1998 y Espinoza 2001) podrían también favorecer la acumulación de tierras raras pesadas y livianas.

Por otro lado, es necesario resaltar el hecho que las muestras 0-1 m y 2-3 m presentan una concentración mayor tanto en tierras raras livianas como en las pesadas (aunque en menor grado las pesadas) que la muestra 6-7 m. Esto es claramente observado a partir de los parámetros  $\Sigma_{ETRL}$ ,  $\Sigma_{ETRP}$  y  $\Sigma_{ETR}$ , así como también en la Figura 125. Esto sugiere que en los primeros 3 metros del perfil de meteorización las especies no cristalinas de Al, Fe y Ti podrían estar contribuyendo a la acumulación de elementos de las tierras raras. Esto es consistente con los abultamientos observados en los espectros de infrarrojo, los cuales están asociados con especies no cristalinas o amorfas (alofanos).

Un hecho notorio en los patrones de fraccionamiento de las tierras raras en el perfil laterítico de Los Pijiguaos, es la marcada movilidad experimentada por las tierras raras livianas respecto a las pesadas. Esta mayor movilidad de las tierras raras livianas, podría tener dos posibles explicaciones, la primera de ellas es la diferencia de estabilidad entre los minerales primarios que contienen a las tierras raras, tal como señalan Boulangé y Colin, 1994; Nesbitt y Markovics, 1997. La segunda explicación estaría fundamentada en las condiciones de pH ácido asociado a las soluciones, las cuales permitirían movilizar las tierras raras, para finalmente ser fijadas por los minerales neoformados.

Por otra parte, la tendencia observada en distintos perfiles de meteorización a nivel mundial es que el Cerio es usualmente retenido en la parte superior de los perfiles de meteorización debido a la oxidación del  $Ce^{3+}$  a  $Ce^{4+}$  (Braun et al, 1990; Nyakairu et al, 2001; Compton et al, 2003), correspondiendo a anomalías positivas, producto de la precipitación de cerianita, mientras que las anomalías negativas de Ce son observadas en la parte inferior de los perfiles, indicando condiciones de reducción, lo cual ocasiona que prevalezca el  $Ce^{3+}$ , siendo lixiviado y produciendo una disminución o anomalía negativa respecto al contenido de Ce. Para el perfil laterítico estudiado en Los Pijiguaos, es importante señalar que la muestra MetAva es la única que exhibe una anomalía negativa de cerio ( $Ce/Ce^*=0,74$ ), Es necesario indicar en este punto, que valores de  $Ce/Ce^*<1$  corresponde a anomalías negativas y valores de  $Ce/Ce^*>1$  indican

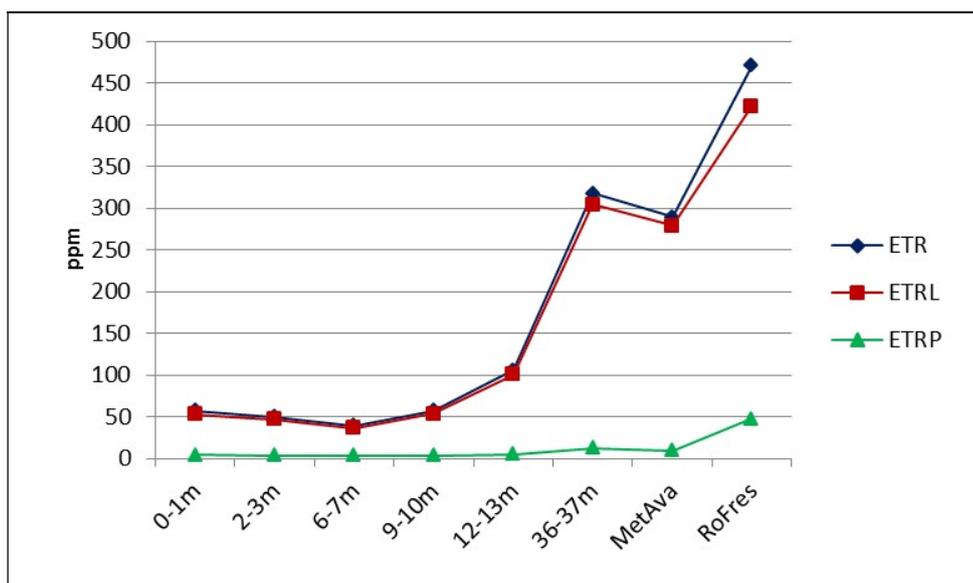
anomalías positivas. Respecto a la movilidad del Ce, la misma va a depender del ambiente redox imperante, el  $Ce^{3+}$  tiende a ser móvil en un ambiente reductor, mientras que el  $Ce^{4+}$  es inmóvil en un ambiente oxidante, precipitando este último como cerianita ( $CeO_4$ ). Siendo esto así, se puede afirmar que para la roca que presenta un grado de meteorización avanzada (MetAva) las condiciones a las que ha sido expuesta son claramente reductoras, siendo esto consistente con valor ( $Ce/Ce^*=0,74$ ) y a su vez es coherente con su ubicación hacia la parte más baja del perfil. El resto de las muestras muestran anomalías positivas para el Ce, las cuales van desde 1,16 hasta 3,27, siendo concordantes la tendencia observadas hacia la parte superior de los perfiles de meteorización, producto de las condiciones oxidantes (ver Tabla 5).

En lo que concierne al Europio, se ha reportado en la bibliografía que sus anomalías están asociadas directamente a la litología, dado que al tener la posibilidad de encontrarse como  $Eu^{2+}$  en condiciones reductoras y poseer propiedades químicas similares a las del Ca, le permiten incorporarse a fases minerales como feldespatos y plagioclasas, que luego al ser expuestas estas últimas al proceso de meteorización liberan el Europio que posteriormente puede ser movilizado. Por otra parte, los valores obtenidos para las anomalías de Europio en el perfil laterítico de Los Pijiguaos oscilan entre 1,19 y 2,23; correspondiendo a anomalías positivas no muy marcadas que persisten a todo lo largo del perfil, lo que sugiere que las condiciones geoquímicas que generan dichas anomalías positivas actúan desde etapas tempranas del proceso de meteorización, permaneciendo casi constantes en condiciones extremas de meteorización.

Tripathi y Rajamani (2007) al estudiar el comportamiento de las tierras raras en los perfiles de meteorización afirman que la alteración es la responsable de generar anomalías negativas de Eu, dado que un alto grado de meteorización destruye la estructura del feldespato liberando el Eu, acarreado esto la eliminación de la anomalía positiva, y en su lugar aparece una anomalía negativa. Lo expresado por estos autores no es consistente con lo observado en las muestras del perfil laterítico de los Pijiguaos, dado que las anomalías de Eu siempre son positivas (ver Figura 120). Otros autores como Nyakairu y Koeberl (2001), afirman que la presencia de anomalías negativas de Eu en sedimentos intensamente meteorizados en Uganda indica una roca fuente con un alto contenido de sílice. Esto tampoco es consistente ya que la roca que da origen al yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos tiene características ácidas con altos contenidos de Si.

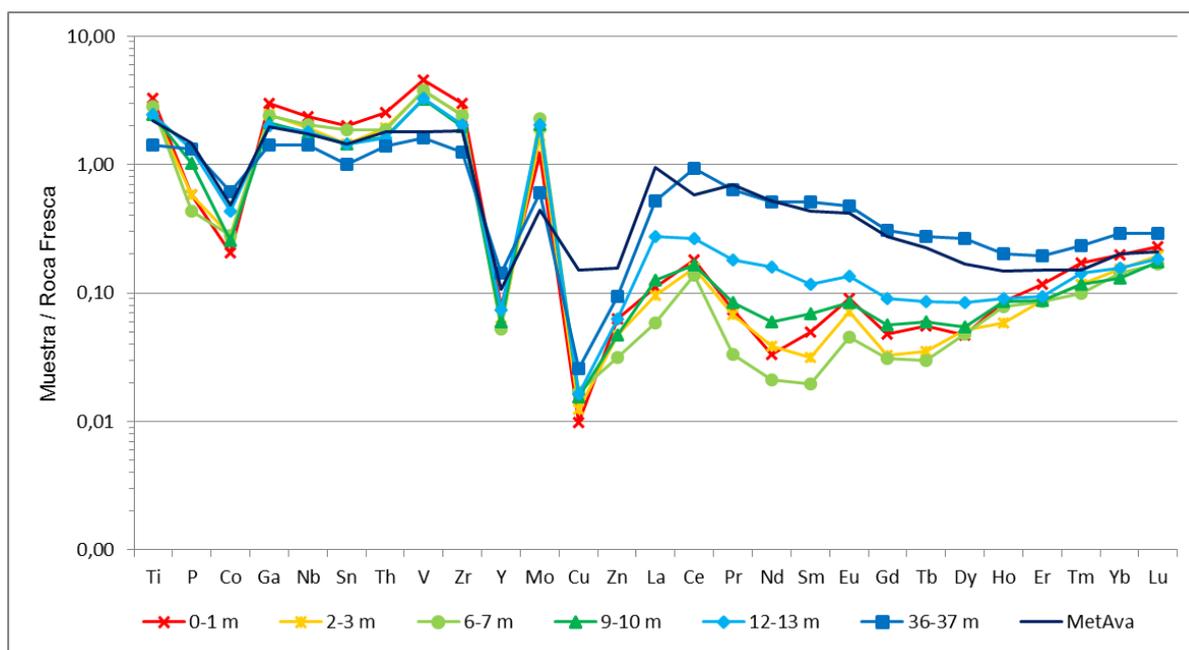
Con base en lo expuesto anteriormente y para efectos comparativos con otros autores, los patrones de tierras raras mostrados en esta investigación también fueron normalizados al condrito de Boynton (estos patrones no son mostrados en el presente estudio), obteniéndose anomalías negativas de Eu para todas las muestras del perfil laterítico de Los Pijiguaos, similares a las reportadas en la bibliografía. Esto indica que dependiendo de la normalización realizada se obtendrán diferentes anomalías para el Europio, lo cual podría generar interpretaciones erróneas. Es por ello, que una explicación razonable, la cual permite entender las anomalías positivas de Eu encontradas en el perfil laterítico de Los Pijiguaos al normalizar respecto a la roca fresca, es la aportada por Boulangé et al. (1994), quienes sugieren que el Eu en su estado de oxidación +2 es menos móvil que el resto de sus elementos vecinos del grupo de las tierras raras. De aquí, que Lo Mónaco (2007) infiere que en niveles con alto contenido de caolinita la anomalía positiva de Eu se deba a la condición de saturación de agua (baja presencia de oxígeno), que permite fijar el  $\text{Eu}^{2+}$  en las arcillas luego de ser liberado por la meteorización de los feldespatos, permitiendo que el resto de los elementos de las tierras raras puedan moverse de manera diferencial, obteniéndose así la anomalía positiva.

Por otro lado, es necesario recordar que la discusión de los resultados expuestos hasta este punto plantea el fraccionamiento de los elementos de las tierras raras livianas, medianas y pesadas de forma relativa, es decir, entre ellas mismas, quedando claro y de forma inequívoca que durante la meteorización del Granito de El Parguaza ocurre una disminución de la concentración de las tierras raras respecto a su contenido en la roca fresca. Para visualizar la variación de las tierras raras en función de la profundidad puede observarse en la Tabla 5, en la cual se aprecia como varían las concentraciones en ppm de dichos elementos, agrupados como tierras raras pesadas ( $\Sigma_{\text{ETRP}}$ ), tierras raras livianas ( $\Sigma_{\text{ETRL}}$ ) y las tierras raras en su totalidad ( $\Sigma_{\text{ETR}}$ ). Para una mejor visualización de las variaciones de concentración de tierras raras con la profundidad se puede observar la gráfica de la Figura 126, allí puede notarse claramente que es durante las etapas iniciales del proceso de meteorización donde ocurre la mayor disminución en los contenidos de tierras raras. Es también notorio que las mayores variaciones de la concentración de tierras raras están asociadas a las livianas, mientras que las pesadas muestran menor variación.



**Figura 126.** Variación de las concentraciones de los elementos de las tierras en función de la profundidad para el perfil laterítico de Los Pijiguaos. ETRP=Suma de Gd~Lu, ETRL=Suma de La~Sm y ETR= Suma La~Lu.

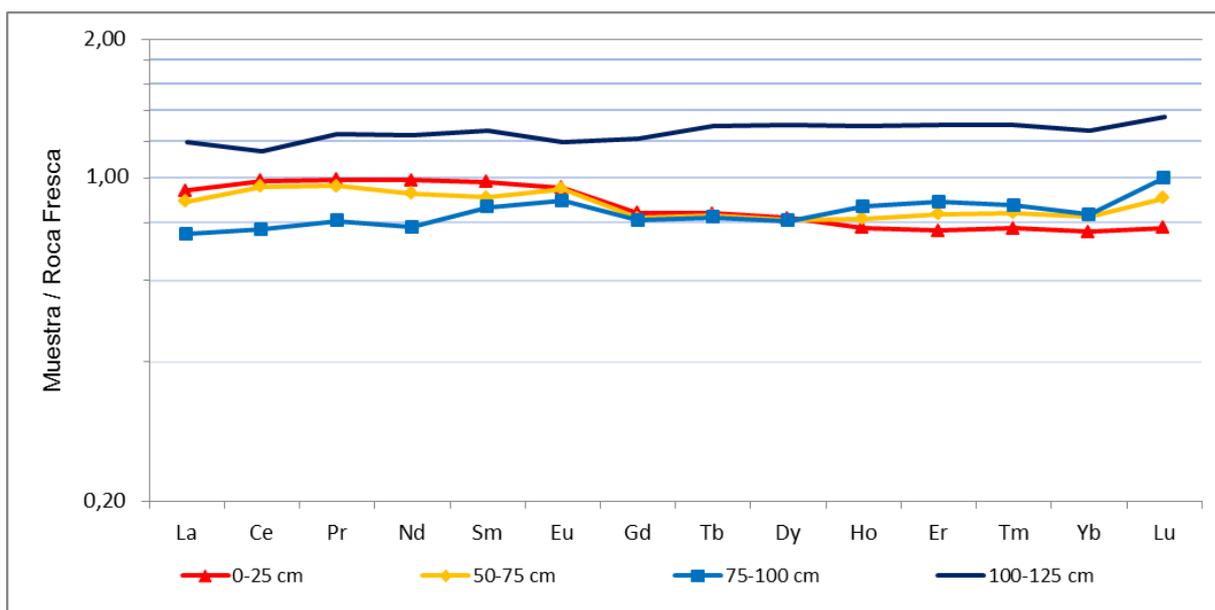
Un hecho significativo de los diagramas de Masuda-Coryell, también conocidos como spiderdiagramas, es que permiten evaluar el comportamiento de los elementos traza, de aquí que resulte conveniente evaluar en un mismo diagrama el comportamiento de las tierras raras junto con los elementos traza discutidos en el capítulo anterior. En la Figura 127 se muestra el comportamiento de los elementos trazas estudiados en el perfil laterítico de Los Pijiguaos. Lo primero que llama la atención es que el conjunto de las tierras raras, en particular las livianas y medianas son las que experimentan la mayor variación, siendo concordante con lo observado en la Figura 126, en donde se puede apreciar la disminución de la concentración de las tierras raras al ir ascendiendo dentro del perfil. Es importante recordar que el contenido de  $\text{SiO}_2$  se incrementa con la profundidad (Dávila, 1998), significando esto que la movilización del Si de la parte superior del perfil debió producirse a través de la formación de soluciones de ácido ortosilícico que serían las responsables de la remoción de las tierras raras livianas y medianas.



**Figura 127.** Patrones de elementos traza normalizados a la roca fresca para el perfil Laterítico de Los Pijiguaos.

En lo concerniente a los elementos traza estudiados en el capítulo anterior, queda claro que elementos tales como: Ti, Ga, Nb, Sn, Th, V, Zr y Mo, muestran un claro enriquecimiento relativo respecto al contenido en la roca fresca, lo cual refuerza su carácter de especies insolubles o iones inmóviles en el ambiente de meteorización. Por otra parte, los elementos P, Co, Y, Cu y Zn muestran una tendencia a disminuir su concentración respecto a su contenido en la roca fresca, por lo que se infiere que forman especies móviles que permiten su lixiviación del perfil de meteorización.

En lo que respecta a las muestras del perfil de suelo desarrollado sobre el Granito de Santa Rosalía es importante destacar que la cantidad de muestras tomadas es menor, dado que el tamaño del perfil estudiado es más pequeño al compararlo con el perfil laterítico de Los Pijiguaos. En la Figura 128 puede apreciarse el patrón de tierras raras para el perfil de Santa Rosalía. Resulta evidente que el nivel de fraccionamiento es mucho menor o casi inexistente al compararlo con Los Pijiguaos, lo que indica la poca evolución en cuanto al proceso de meteorización.



**Figura 128.** Patrones de tierras raras normalizados a la roca fresca para el perfil de Santa Rosalía.

Una de las características que más resalta en el patrón de fraccionamiento de tierras raras del perfil de suelo estudiado en Santa Rosalía, es que la muestra menos alterada (100-120 cm) exhibe un enriquecimiento de todo el conjunto de elementos de las tierras raras (La~Lu) respecto al contenido en la roca fresca, esto puede ser observado al encontrarse la relación Muestra/Roca Fresca por encima de la unidad (Figura 128). Este incremento (Tabla 7) es producto de un enriquecimiento relativo, dado que los minerales primarios tales como feldespatos y biotita poseen en sus estructuras elementos que son rápidamente lixiviados como Ca, K, Na y Mg.

Otro hecho significativo en las muestras del perfil estudiado en Santa Rosalía es que para el resto de las muestras (75-100 cm; 50-75 cm y 0-25 cm) puede apreciarse poca variación en el contenido de tierras raras, lo cual confirma la poca evolución del material en términos del proceso de meteorización. Esto también es confirmado por la ausencia de anomalías de Ce y Eu.

**Tabla 6.** Contenidos de elementos de las tierras raras (en ppm) para las distintas muestras del perfil laterítico de Santa Rosalía y relaciones de estos elementos.

Muestra	0-25 cm	50-75 cm	75-100 cm	100-125 cm	Ro. Fres.
La	55,0	52,1	44,3	70,0	58,5
Ce	116,7	113,4	91,4	134,8	118,2
Pr	12,79	12,39	10,41	16,10	12,89
Nd	46,7	43,7	37,0	58,5	47,2
Sm	8,37	7,77	7,40	10,84	8,54
Eu	1,87	1,86	1,75	2,35	1,96
Gd	6,86	6,68	6,60	9,94	8,15
Tb	0,94	0,93	0,92	1,45	1,12
Dy	5,63	5,56	5,54	8,93	6,86
Ho	1,07	1,12	1,19	1,78	1,37
Er	3,15	3,42	3,63	5,33	4,09
Tm	0,49	0,53	0,55	0,82	0,63
Yb	3,29	3,56	3,59	5,46	4,30
Lu	0,50	0,58	0,64	0,87	0,64
$\Sigma_{ETRL}$	239,56	229,36	190,51	290,24	245,33
$\Sigma_{ETRP}$	21,93	22,38	22,66	34,58	27,16
$\Sigma_{ETR}$	263,36	253,60	214,92	327,17	274,45
$\Sigma_{ETRL}/\Sigma_{ETRP}$	10,92	10,25	8,41	8,39	9,03
$(La/Yb)_N$	1,23	1,08	0,91	0,94	-----
$(La/Sm)_N$	0,96	0,98	0,87	0,94	-----
$(Gd/Yb)_N$	1,10	0,99	0,97	0,96	-----
Ce/Ce*	1,03	1,06	1,01	0,94	-----
Eu/Eu*	1,05	1,10	1,07	0,96	-----

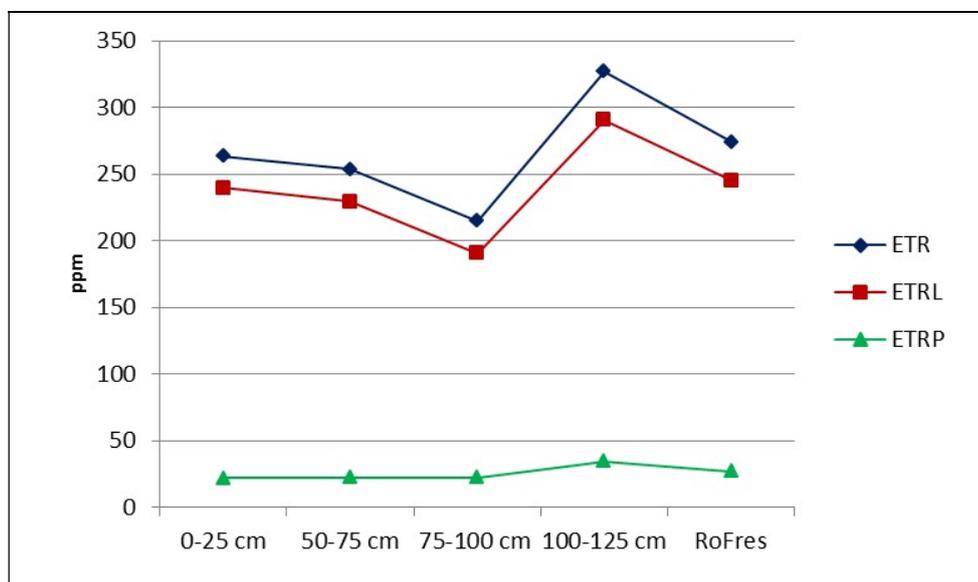
$\Sigma_{ETRL}$ =suma de La~Sm;  $\Sigma_{ETRP}$ =suma de Gd~Lu;  $\Sigma_{ETR}$ =La~Lu; Ce/Ce\*= $Ce_N/(La_N^{2/3} \times Nd_N^{1/3})$ ; Eu/Eu\*= $Eu_N/(Sm_N \times Gd_N)^{1/2}$ ;  $(La/Yb)_N$ ;  $(La/Sm)_N$  y  $(Gd/Yb)_N$ , donde N es referido a la normalización respecto a la roca fresca.

En lo que respecta al parámetro  $(La/Yb)_N$  para las muestras del perfil de Santa Rosalía (Tabla 6) es de hacer notar que los valores a pesar de que dos de ellos están por encima de la unidad y dos por debajo de la unidad, no son valores significativos dado que la diferencia entre los mismos es muy pequeña. Lo que se puede afirmar es que no existe una tendencia significativa que permita hablar de un enriquecimiento de tierras raras livianas sobre las pesadas o viceversa. Por otra parte, los parámetros  $(La/Sm)_N$  y  $(Gd/Yb)_N$ , los cuales permiten discriminar en torno a los subgrupos de las tierras raras livianas, medianas y pesadas presentan valores muy cercanos a la unidad, lo cual permite inferir que no existen diferencias significativas entre los subgrupos anteriormente mencionados. Lo expuesto anteriormente indica que el perfil estudiado es

relativamente joven como para evidenciar fraccionamiento significativo entre las tierras raras livianas y pesadas.

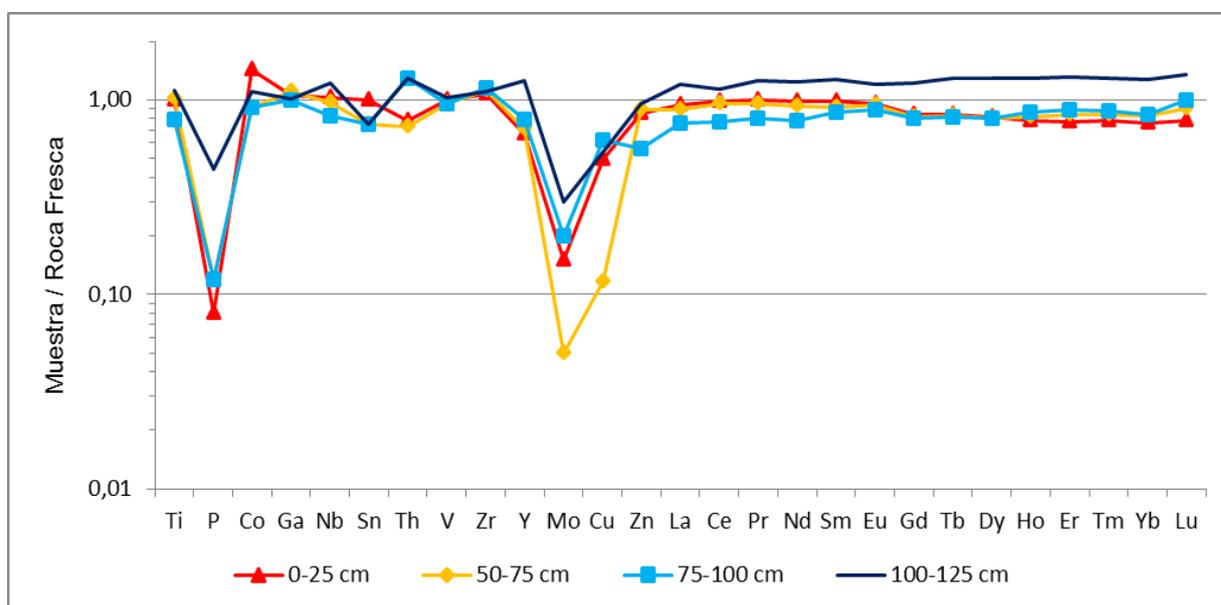
Por otro lado, se puede observar que la muestra menos alterada (100-125 cm) presenta concentraciones tanto de tierras raras pesadas como livianas superiores a los contenidos de estos mismos subgrupos en la roca fresca, esto sugiere que durante las etapas tempranas del proceso de meteorización ocurre un enriquecimiento de estos elementos y a medida que avanza el proceso de meteorización comienzan a ser movilizados dentro del perfil.

En lo que concierne a las variaciones de las concentraciones de las tierras raras con respecto a la profundidad (Figura 129) para el perfil de Santa Rosalía, se puede apreciar, a pesar del poco fraccionamiento observado, que de forma similar al perfil de Los Pijiguaos, los elementos del subgrupo de las tierras raras pesadas son las que menos presentan variaciones significativas, mientras que las tierras raras livianas son las que presentan variaciones significativas en su concentración, lo cual sugiere que en las primeras etapas de meteorización las tierras raras livianas son más sensibles al fraccionamiento que las tierras raras pesadas.



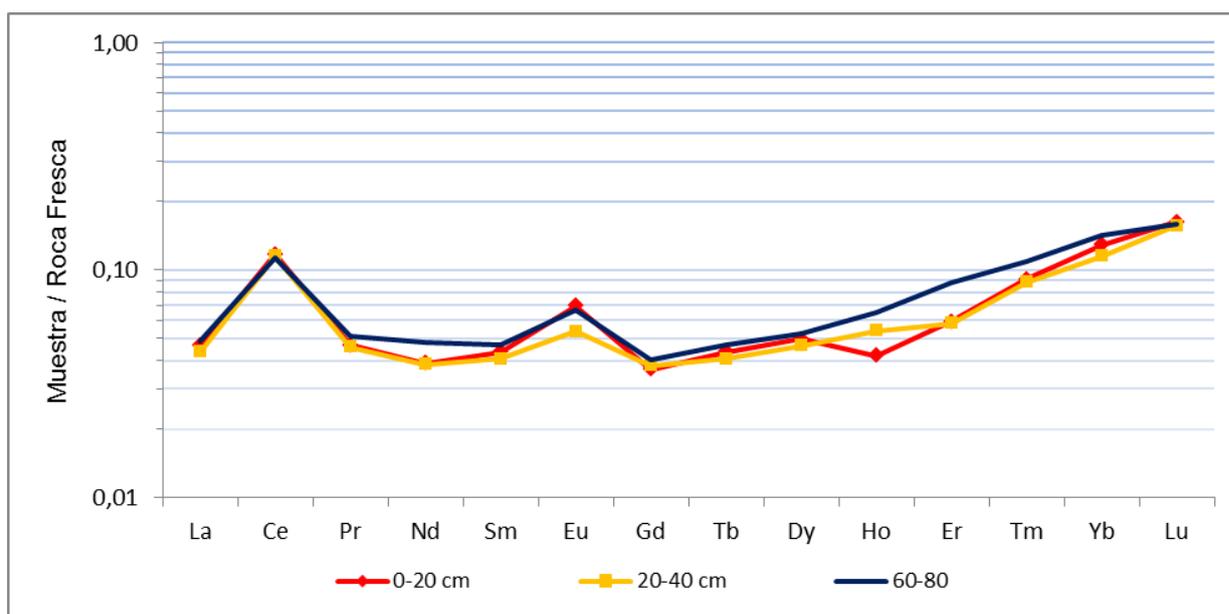
**Figura 129.** Variación de las concentraciones de los elementos de las tierras en función de la profundidad para el perfil laterítico de Santa Rosalía. ETRP=Suma de Gd~Lu, ETRL=Suma de La~Sm y ETR= Suma La~Lu.

Por su parte, la Figura 130 muestra los patrones de todos los elementos trazas estudiados en el perfil de suelo de Santa Rosalía. Es notorio en esta figura lo relativamente joven y poco evolucionado del perfil de suelo estudiado en Santa Rosalía, dado que el comportamiento de la mayoría de los elementos trazas se encuentra alrededor de uno (1) en términos de la relación Muestra/Roca Fresca, lo que indica un poco evolución del proceso de meteorización. Los elementos P, Mo y Cu muestran una fuerte disminución en su concentración, llegando en algunos casos a disminuir hasta en más del 90 %, por lo cual deben ser muy sensibles a las condiciones de acidez imperantes como consecuencia de la desilificación.



**Figura 130.** Patrones de elementos traza normalizados a la roca fresca para el perfil de suelo de Santa Rosalía.

Para las muestras asociadas al perfil desarrollado sobre las rocas volcánicas de la Formación Caicara (Figura 131), puede apreciarse el patrón de fraccionamiento de las tierras raras similar al obtenido en los primeros siete (7) metros del perfil de Los Pijiguaos. Esto indica que a pesar de las diferencias existentes en cuanto a material de partida (roca fresca) y topografía, las condiciones que generan el patrón de fraccionamiento de las tierras raras en ambos perfiles deben ser similares.



**Figura 131.** Patrones de tierras raras normalizados a la roca fresca para el perfil de Caicara del Orinoco.

La similitud anteriormente comentada puede ser corroborada al evaluar y comparar los parámetros  $(La/Yb)_N$ ,  $(La/Sm)_N$  y  $(Gd/Yb)_N$ . En las primeras cuatro muestras de los Pijiguaos se obtienen valores para la relación  $(La/Yb)_N < 1$  (Tabla 5), al igual que en las muestras de Caicara (Tabla 7). Esto nos indica que existe un mayor enriquecimiento de las tierras raras pesadas sobre las livianas. Por otro lado, las muestras de Caicara, al igual que en las primeras cuatro muestras del perfil laterítico de Los Pijiguaos, la relación  $(La/Sm)_N$  es superior a la unidad, mientras que el parámetro  $(Gd/Yb)_N$  es menor al valor unitario (Tabla 7).

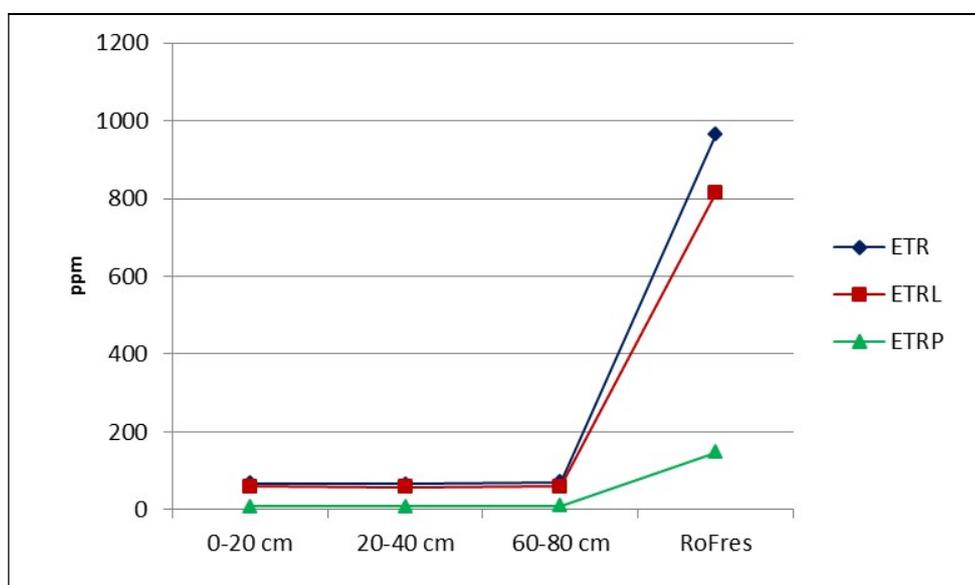
**Tabla 7.** Contenidos de elementos de las tierras raras (en ppm) para las distintas muestras del perfil de Caicara del Orinoco y relaciones de estos elementos.

Muestra	0-20 cm	20-40 cm	60-80 cm	RoFres.
La	9,9	9,3	10,3	212,6
Ce	37,1	36,5	35,8	317,0
Pr	2,29	2,24	2,50	48,92
Nd	7,7	7,6	9,5	197,1
Sm	1,72	1,61	1,84	39,45
Eu	0,26	0,20	0,25	3,73
Gd	1,55	1,61	1,70	42,36
Tb	0,28	0,26	0,30	6,40
Dy	2,04	1,90	2,15	40,98
Ho	0,35	0,45	0,54	8,33
Er	1,39	1,36	2,07	23,36
Tm	0,30	0,29	0,36	3,28
Yb	2,50	2,23	2,77	19,42
Lu	0,47	0,45	0,46	2,88
$\Sigma_{ETRL}$	58,71	57,25	59,94	815,07
$\Sigma_{ETRP}$	8,88	8,55	10,35	147,01
$\Sigma_{ETR}$	67,85	66,00	70,54	965,81
$\Sigma_{ETRL}/\Sigma_{ETRP}$	6,61	6,70	5,79	5,54
$(La/Yb)_N$	0,36	0,38	0,34	-----
$(La/Sm)_N$	1,07	1,07	1,04	-----
$(Gd/Yb)_N$	0,28	0,33	0,28	-----
Ce/Ce*	2,66	2,75	2,34	-----
Eu/Eu*	1,75	1,36	1,55	-----
$\Sigma_{ETRL}$ =suma de La~Sm; $\Sigma_{ETRP}$ =suma de Gd~Lu; $\Sigma_{ETR}$ =La~Lu; $Ce/Ce^*=Ce_N/(La_N^{2/3} \times Nd_N^{1/3})$ ; $Eu/Eu^*=Eu_N/(Sm_N \times Gd_N)^{1/2}$ ; $(La/Yb)_N$ ; $(La/Sm)_N$ y $(Gd/Yb)_N$ , donde N es referido a la normalización respecto a la roca fresca.				

El comportamiento de los parámetros anteriores, señalan un empobrecimiento de las tierras raras medianas y enriquecimiento tanto de las livianas y pesadas, el cual indica un comportamiento subconcavo en el patrón, similar al observado en el perfil de Los Pijiguaos. Estas similitudes en los patrones de fraccionamiento de ambos perfiles son consecuencia de la mineralogía que exhiben el granito de El Parguaza y las rocas volcánicas de la Formación Caicara, dado que son muy parecidas según se desprende espectros de DRX correspondiente, de aquí que los productos de meteorización sean similares, así como los patrones de fraccionamiento de las tierras raras.

En lo concerniente a las anomalías de Ce y Eu para el perfil de Caicara es obvio notar que ambas son positivas, siendo las anomalías de Ce atribuidas a condiciones oxidantes, las cuales permiten la fijación de  $Ce^{4+}$  en el mineral cerianita ( $CeO_4$ ). Es importante indicar que al igual que en las muestras de Los Pijiguaos, en el perfil laterítico de Caicara tampoco se ha detectado este mineral. Por otro lado, la anomalía positiva de Eu en el patrón de tierras raras de Caicara puede ser explicada a través de la investigación realizada por Boulangé et al. (1994), quienes sugieren que el  $Eu^{2+}$  es menos móvil que el resto de sus elementos vecinos, lo que conllevaría según Lo Monaco (2007) a la fijación del  $Eu^{2+}$  en arcillas como la caolinita dada la baja presencia de oxígeno como consecuencia de la saturación de agua.

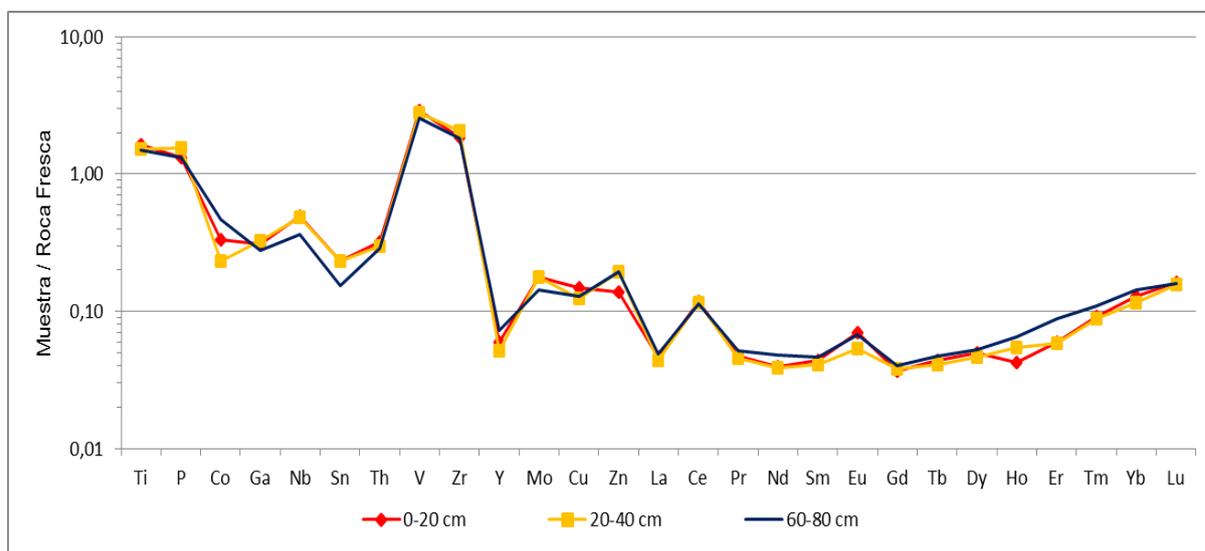
Por otra parte, al comparar las variaciones de las concentraciones de las tierras raras en función de la profundidad tanto en Los Pijiguaos (Figura 126) como en Caicara (Figura 132), es notorio que el contenido total de tierras raras ( $\Sigma_{ETR}$ ) es mayor en Caicara en una razón de 2. Esta diferencia se debe a las distintas condiciones de fraccionamiento magmático experimentada por los magmas que dieron origen a ambas rocas.



**Figura 132.** Variación de las concentraciones de los elementos de las tierras en función de la profundidad para el perfil de Caicara del Orinoco. ETRP=Suma de Gd~Lu, ETRL=Suma de La~Sm y ETR= Suma La~Lu.

Lo que se puede afirmar es que las condiciones físico-químicas asociadas al proceso de meteorización han afectado en mayor grado a la roca fresca de Caicara que a la de Los Pijiguaos, dado que las concentraciones de tierras raras de las rocas de Caicara son las que han experimentado una mayor variación. Cabe destacar que esta mayor variación en la concentración de tierras raras podría estar asociada a las características texturales de las rocas de la Formación Caicara, ya que al ser rocas de origen extrusivo implica que la textura afanítica genera una mayor área superficial en los minerales existentes, lo que incrementa el área superficial expuesta al proceso de meteorización y la velocidad de alteración de los minerales.

Para finalizar, la Figura 133 exhibe los patrones de los elemento traza estudiados en el perfil de suelo de Caicara del Orinoco. Claramente puede apreciarse como la concentración de la mayoría de los elementos ha disminuido drásticamente respecto al contenido en la roca fresca, a excepción de P, V y Zr. En el caso del Zr no es de extrañar el incremento de su concentración, dado que su comportamiento como resistato así lo demanda. En lo que respecta al V, es conocido que dicho elemento es retenido por la caolinita, siendo este el mineral responsable de su acumulación. Por último, aparece el P, que tal como se comentó en el capítulo anterior su incremento dentro del perfil está asociado a la presencia de condiciones alcalinas las cuales favorecen su acumulación.



**Figura 133.** Patrones de elementos traza normalizados a la roca fresca para el perfil de suelo de Caicara del Orinoco.

## CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados anteriormente discutidos se puede concluir que:

1. Las micrografías obtenidas con MEB evidencian que el colapso de la estructura de la plagioclasa comienza con la desilificación a lo largo de los planos de clivaje, mostrando en algunos casos horadaciones, siendo posteriormente mineralizados dichos clivajes con halloysita.
2. Las evidencias petrográficas indican que la biotita contenida en el granito de El Parguaza comienza su alteración a través de un proceso de cloritización, junto con la aparición de óxidos de Fe.
3. El estudio petrográfico revela que la caolinita tipo libro (vermiforme), se desarrolla a partir de feldespatos, pudiendo estos últimos ser preservados como relictos en la estructura interna de la caolinita.
4. La epidotización de las plagioclasas en el granito de Santa Rosalía observado durante el estudio petrográfico indica que esta ocurre en etapas iniciales del proceso de meteorización, en donde fluidos cargados en metales alcalinos solubles y ácido ortosilícico promueven la síntesis de minerales neoformados.
5. La difracción de rayos X permitió identificar de manera inequívoca la existencia de halloysita hidratada (10 Å) y metahalloysita (7 Å) de manera simultánea a través de las reflexiones a 12° y 9° respectivamente en la escala 2 $\theta$ ; mientras que la espectroscopia de infrarrojo sólo permitió identificar halloysita hidratada.
6. La síntesis y evolución de la halloysita tubular en el perfil de meteorización de Los Pijiguaos comienza con la formación de agregados de partículas de aspecto esferoidal (Protohalloysita o halloysita esférica) a expensas de la alteración de cristales de feldespato, que posteriormente evolucionan a partículas más alargadas e individuales que no superan los 2,5  $\mu\text{m}$  y finalmente

ocurre el colapso estructural de estos tubos de halloysita, promovido por el incremento en óxidos de Fe en la estructura.

7. En el granito de Santa Rosalía la paragénesis mineral entre la gibbsita y la halloysita está asociada a las primeras etapas del proceso de meteorización.
8. Los productos de alteración del granito de Santa Rosalía observados a través de la MEB muestran una posible secuencia evolutiva de la halloysita hidratada esferoidal (10 Å) a halloysita en placas (10 Å), mientras que en Los Pijiguaos la posible secuencia comienza con halloysita esferoidal la cual evoluciona a agregados esferoidales para finalmente transformarse en halloysita tubular.
9. La diferencia entre las morfologías para la halloysita tubular de Los Pijiguaos y halloysita en placas en Santa Rosalía, podría estar promovida por el tamaño de grano de la roca parental que ha sido expuesta al proceso de meteorización, la composición mineralógica o por el tiempo de exposición a los agentes de meteorización.
10. Los minerales neoformados encontrados tanto en los perfiles estudiados en Los Pijiguaos como en Santa Rosalía muestran la coexistencia de halloysita hidratada (10 Å) y metahalloysita (7 Å), mientras que en perfil desarrollado sobre la Formación Caicara no son detectados estos minerales.
11. La roca con meteorización intermedia del perfil de Los Pijiguaos, así como todas las muestras del perfil de Santa Rosalía presentan especies amorfas o con bajo grado de cristalinidad (alofanos) las cuales poseen un alto contenido de hidratación.
12. En las muestras de Los Pijiguaos, así como en las muestras de Santa Rosalía existe un predominio de la halloysita hidratada (10 Å) sobre su forma deshidrata (7 Å).
13. El estudio del comportamiento de elementos traza Y, Ca, Cu y Zn cobra sentido en perfiles de meteorización poco desarrollados como el de Santa Rosalía, mientras que en perfiles más

desarrollados como los de Pijiguaos no resulta conveniente dada la gran movilidad que presentan.

14. Los coeficientes de correlación lineal entre elementos mayoritarios y elementos traza, así como la identificación mineralógica a través de difracción de rayos X indican que el comportamiento de los elementos Mo, Ga, Sn, Nb, V y Th en perfiles bien desarrollados como el de Los Pijiguaos está controlado por gibbsita, hematita, caolinita y oxihidróxidos de Fe y Al.
15. En los perfiles de meteorización de Los Pijiguaos, el enriquecimiento de tierras raras pesadas y livianas en la parte superior de dicho perfil está controlado por los óxidos y oxohidróxidos de hierro, mientras que la caolinita es la responsable de concentrar las tierras raras livianas y medianas en la parte inferior del perfil.
16. En perfiles de meteorización poco desarrollados es posible observar un enriquecimiento en el contenido de tierras raras superior al contenido de estas en la roca fresca.
17. Las soluciones de ácido ortosilícico ( $H_4SiO_4$ ) son las responsables de movilizar los elementos del grupo de las tierras raras a lo largo del perfil de meteorización de Los Pijiguaos, promoviendo así el fraccionamiento de las mismas.

## RECOMENDACIONES

Profundizar los estudios de morfología de minerales y su estructura cristalina en distintos perfiles de meteorización con el uso de Microscopía Electrónica de Barrido, Microscopía Electrónica de Transmisión y Microscopía de fuerza atómica, con la finalidad de establecer posibles secuencias de evolución morfológica de minerales.

Realizar estudios a través del uso de la espectroscopia de infrarrojo y la microscopía electrónica de transmisión sobre especies amorfas (alofanos) desarrolladas sobre distintas rocas volcánicas, con la finalidad de establecer su estructura interna y el papel que desempeñan en la formación de minerales de arcillas.

Estudiar el comportamiento de los elementos del grupo de las tierras raras (REE) en distintos perfiles de meteorización desarrollados sobre distintos tipos de rocas volcánicas, con la finalidad de determinar cambios que no pueden ser determinados a través de elementos mayoritarios y realizar comparaciones.

## BIBLIOGRAFÍA

- ADAMO P., VIOLANTE P AND WILSON M. J. 2001. Tubular and spheroidal halloysite in pyroclastic deposits in the area of Roccamonfina volcano (Southern Italy). *Geotherma* 99. p. 295-316.
- BANFIELD J. F. AND EGGLETON R. A. 1988. Transmission Electron Microscope Study of Biotite Weathering. *Clays and Clay Minerals*. Vol. 36. N° 1, p. 47-60.
- BANFIELD J. F. AND EGGLETON R. A. 1990. Analytical Transmission Electron Microscope Studies of Plagioclase, Muscovite and K-Feldspar Weathering. *Clays and Clay Minerals*. Vol. 38. N° 1, p. 77-89.
- BARDOSSY G. AND ALEVA J. 1990. *Lateritic Bauxite*. Elsevier. Oxford. p 430.
- BERNER R. A. AND HOLDREN G. R. JR. 1977. Mechanism of feldspar weathering: I. Some observational evidence: *Geology* 5. p. 369-372.
- BESOAIN E. 1985. *Mineralogía de arcillas de suelos*. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA). San José, Costa Rica. 1216 p.
- BORNEMISZA E. 1982. Introducción a la química de suelos. Monografía N° 25 (O.E.A.), p. 3-17.
- BOULANGE B. AND COLIN F. 1994. Rare earth element mobility during conversion of nepheline syenite into lateritic bauxite at Passa Quatro, Minas Gerais, Brazil. *Applied Geochemistry* 9. p 701-711.
- BOURMAN R. P. AND OLLIER C. D. 2002. A critique of the Schellmann definition and classification of 'laterite'. *CATENA* 47. p.117-131

- BRAUN J. J., PAGEL M., MULLER J. P., BILONG P., MICHARD A. AND GULLIET B. 1990. Ce anomalies in lateritic profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54. p 781-795.
- BRICEÑO H. O. 1979. Meteorización y Lateritas. Lateritización del dique de Kamoirán, Edo. Bolívar. Trabajo de Ascenso. Instituto de Geoquímica. Facultad de Ciencias. UCV. 131 p.
- BRIGATTI M.F., GALAN, E. AND THENG B.K.G. 2006. Structures and Mineralogy of Clay Minerals. En: *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science. Volume 1.* (Edited by F. Bergaya, B.K.G. Theng y G. Lagaly.). Pages 19-86. Elsevier.
- BROJANIGO A. Y DEL PONTE G. 1989. Uso de la imagen spot para prospección de bauxitas, en la región de Los Pijiguaos. Guayana Venezolana. Universidad de Oriente. Núcleo Bolívar.
- CARRILLO A., URRUCHURTO C., CARRIAZO J., MORENO S. Y MOLINA R. 2014. Caracterización estructural y textural de una haloisita colombiana. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. Vol. 13, No. 2 p. 563-571. México.
- CARROLL, D. 1970. *Rock Weathering*. Plenum Press, New York. 203 p.
- CERTINI G., WILSON M. J., HILLIER S. J., FRESAR A. R. AND DELBOS E. 2006. Mineral whathering in trachydacitic-derived soils and saprolites involving formation of embryonic halloysite and gibbsite at Mt. Amiata, Central Italy. *Geoderma* 133. p. 173-190.
- CHENG H., YANG Y., LIU Q., ZHANG J. AND FROST R. L. 2010. A spectroscopic comparison of selected Chinese kaolinite, coal bearing kaolinite and halloysite-A mid-infrared and near-infrared study. *Spectrochimica Acta. Part A. Volume 77.* Pages 856-861.
- CHUKHROV F.V. & ZVYAGIN B.B. (1966) Halloysite, a crystallochemically and mineralogically distinct species. *Proc. Int. Clay Conf. Jerusalem 1*, Pages 11-25.

- COMPTON S. J., WHITE A. R. AND SMITH M. 2003. Rare earth element behavior in soils and salt pan sediments of a semiarid granitic terrain in the Western Cape, South Africa. *Chem. Geol.* 201. p 239-255.
- COPPIN F., BERGER G., BAUER A., CASTET S. AND LOUBET M. 2002. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. *Chemical Geology* 182. Pages. 57–68.
- COTTON F. A. Y WILKINSON G. 1999. *Química Inorgánica Avanzada*. Cuarta Edición. Editorial Limusa. México. 1676 pags.
- DA COSTA M., DA SILVA G., FARIA H. Y POELLMANN H. 2014. On the geology, mineralogy and geochemistry of the bauxite-bearing regolith in the lower Amazon basin: Evidence of genetic relationships. *Journal of Geochemical Exploration*, Volume 146, November 2014, Pages 58-74.
- DÁVILA, J. 1998. Estudio de la distribución de cuarzo y caolinita en los perfiles de meteorización desarrollados sobre una roca granítica. Universidad Central de Venezuela; Instituto de Ciencias de la Tierra. Trabajo Especial de Grado. Caracas, 87 p.
- DE OLIVEIRA M., FURTADO S., FORMOSO M., EGGLETON R. AND DANI N. 2007. Coexistence of halloysite and kaolinite – a study on the genesis of kaolin clays of Campo Alegre Basin, Santa Catarina State, Brazil. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*. 79(4): p. 665-681.
- DE SANTANA C. 1971. Formas totales y disponibles de zinc, cobre, manganeso, hierro y molibdeno en suelos de la región de Bahia, Brasil. Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la OEA. Centro Tropical de Enseñanza e Investigación. Departamento de Cultivos y Suelos Tropicales. Tesis de grado de Magister Scientiae. Turrialba, Costa Rica. 139 p.

- DOMÍNGUEZ E., IGLESIAS C. AND DONDI M. 2008. The geology and mineralogy of a range of kaolins from the Santa Cruz and Chubut Provinces, Patagonia (Argentina). *Applied Clay Science*. V. 40. Pages 124-142.
- DOMÍNGUEZ J., SERRANO S., ACEVEDO O. Y ROMÁN A. 2012. Estudio físico-químico y micromorfológico de suelos de Denganthza, Valle del Mezquital, Hidalgo. *Multiciencias*. Vol. 12. N° 2, páginas 146-55.
- DUDDY I. R. 1980. Redistribution and fractionation of rare-earth and other elements in a weathering profile. *Chem. Geol.* 30, p. 363–381.
- EGGLETON R. A. 1987. Noncrystalline Fe-Si-Al-Oxyhydroxides. *Clays and Clays Minerals*. Vol. 38. N° 1. p. 29-37.
- ESPINOZA D. 2001. Caracterización química y morfológica de los minerales presentes en perfiles lateríticos. Universidad Central de Venezuela; Instituto de Ciencias de la Tierra. Trabajo Especial de Grado. Caracas, 121 p.
- ETAME J., GERARD M., SUH C. E. AND BILONG P. 2009. Halloysite neoformation during the weathering of nephelinitic rocks under humid tropical conditions at Mt Etinde, Cameroon. *Geoderma* 154. p. 59-68.
- FENTAW H. AND MENGISTU T. 1998. Comparison of Kombelcha and Bombowha kaolins of Ethiopia. *Applied Clay Science*. 13. p. 149-194.
- FERNANDEZ R., TESSONE M., ETCHEVERRY R., ECHEVESTE H., CORIALE N. y CABALLÉ M. 2010. Interpretación de la distribución de elementos de las tierras raras en el basamento de la zona de San Manuel, provincia de Buenos Aires. *Revista de la Sociedad Geológica Argentina*. 67. (2) p. 216-230.

- FLEET A.J., 1984. Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements. In: Henderson, P. (Ed.), Rare Earth Element Geochemistry. Elsevier, pp. 343–373.
- FROST R. L., KLOPROGGE J. T., RUSSELL S. C. AND SZETU J. 1999. Vibrational spectroscopy and dehydroxylation of aluminium (oxo)hydroxides: gibbsite. Applied Spectroscopy. 53. Pages 423-434.
- GIESEKING J. E. 1975. Soils Components, Inorganic Components. Springer-Verlag, Vol 2, New York. 684 p.
- GOLDICH S. S. 1938. An study in rock weathering. Journal Geology. Vol. 46. p. 17-58.
- GONG Q., DENG J., WANG C., WANG Z. AND ZHOU L. 2013. Element behaviors due to rock weathering and its implication to geochemical anomaly recognition: A case study on Linglong biotite granite in Jiaodong peninsula, China. Journal of Geochemical Exploration. 128. p. 14-24.
- GONZALEZ DE JUANA C., ITURRALDE J. Y PICARD X. 1980. Geología de Venezuela y sus cuencas petrolíferas. Tomo 1, Foninves, p. 31-89.
- GRIM R. E. 1968. Clay mineralogy. Mc Graw-Hill Book Co. New York. 596 p.
- GU J., HUANG Z., FAN H., JIN Z., YAN Z. AND ZHANG J. 2013. Mineralogy, geochemistry, and genesis of lateritic bauxite deposits in the Wuchuan-Zheng'an-Daozhen area, Northern Guizhou Province, China. Journal of Geochemical Exploration. 130. p. 44-59.
- HAMBLIN K. AND CHRISTIANSEN H. 1995. Earth's Dynamic Systems. Seventh Edition. Prentice Hall. 710 p.

- HIERONYMUS, B. KOTSCHOUBEY, B. AND BOULEGUE, J. 2001. Gallium behaviour in some contrasting lateritic profiles from Cameroon and Brazil. *Journal of Geochem. Exp.*, 72: 147-163.
- HORBE A. M. C. AND DA COSTA M. L. 2005. Lateritic crusts and related soils in eastern Brazilian Amazonia. *Geoderma* 126. p. 225-239.
- HURLEY P. M., MELCHER G. C., PINSON W. H. AND FAIRBAIN H. W. 1968. Some orogenic episodes in South America by K-Ar and whole rock Rb-Sr dating. *Journal Earth Science*. Vol. 5. p. 633-638.
- KABEYENE V., ONANA V., EFFOUDOU E., PARISOT J. AND EKODECK G. 2009. Behaviour of REE and mass balance calculations in a lateritic profile over chlorite schists in South Cameroon. *Chemie der Erde Geochemistry*. 69. p. 61-73
- KARADAG M. M., KUPELI S., ARYK F., AYHAN A., ZEDEF V. AND DOYEN A. 2009. Rare earth element (REE) geochemistry and genetic implications of the Mortas bauxite deposit (Seydisehir/Konya-Southern Turkey). *Chemie der Erde-Geochemistry*. 69. p. 143-159.
- KELLER W. D. 1978. Kaolinization of feldspar as displayed in scanning electron micrographs. *Geology*. V. 6. p. 184-188.
- KLEBER, M., SCHWENDENMANN, L., VELDKAMP, E., RÖßNER, J., JANH, R. (2007). Halloysite versus gibbsite: Silicon cycling as a pedogenetic process in two lowland neotropical rain forest of La Selva, Costa Rica. *Geoderma* 138. p. 1-11.
- KRISHNAN V. 1998. Study of bauxite mineralogy using X-Ray Diffraction. Interactive Meet on Bauxite-Alumina (Bauxmet-98). Bauxite Geology and Exploration, Nagpur India. p. 179-185.
- KRONBERG B. AND NESBITT. H., 1981. Quantification of weathering soil geochemistry and soil fertility. *Jour. Soil. Sci.*, 32: p. 453-459.

- KOHYAMA N., FUKUSHIMA K. & FUKAMI A. 1978. Observation of the hydrated form of tubular halloysite by an electron microscope equipped with an environmental cell. *Clay and clay minerals*. 26. Pages 25-40.
- LEVARD C., DOELSCH E., BASILE I., ABIDIN Z., MICHE H., MASION A., ROSE J., BORSCHNECK D. AND BOTTERO J. 2012. Structure and distribution of allophanes, imogolite and proto-imogolite in volcanic soils. *Geoderma* 183-184. Pages 100-108.
- LO MÓNACO S. 1984. Caracterización geoquímica de los perfiles de meteorización lateríticos pertenecientes al yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos, estado Bolívar. Trabajo de Ascenso. Facultad de Ciencias. Instituto de Geoquímica. UCV. 109 p.
- LO MÓNACO S. 2007. Composición química y mineralógica de elementos texturales de bauxitas venezolanas de los alrededores de Upata, Estado Bolívar: Implicaciones genéticas. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Instituto de Ciencias de la Tierra. Tesis Doctoral. Caracas. 335 p.
- LO MÓNACO S. Y YANES C. 1990. Model for bauxite formation. Los Pijiguaos, Venezuela. *Geochemistry of the earth's surface and mineral formation, 2° International Symposium, Aix en Provence, France* p. 98-100.
- LOUGHMAN F. C. 1962. Some considerations in the weathering of the silicate minerals, *Journal of Sedimentary Petrology*. Vol. 32. N°2. p. 284-290.
- MACÍAS F., GUITIÁN F., GARCÍA E. Y VIDAL J. 1980. Componentes no cristalinos y cristalinos (gibbsita y caolinita) en los productos de neoformación de rocas graníticas de Galicia. *Universidade da Coruña. Cadernos do Laboratorio Xeolóxico de Laxe*, 1980, 1: 51-67.

- MACKENZIE R. C. 1957. The oxides of iron, aluminium and manganese. XII. In: The diferencial thermal investigation of clays. R. C. MacKenzie (ed). Mineralogical Society. 299-328 p. London.
- MAKSIMOVIC Z. AND PANTO G. 1991. Contribution to the geochemistry of the rare earth elements in the karst-bauxite deposits of Yugoslavia and Greece. *Geoderma* 51, p. 93–109.
- MAKSIMOVIC Z. AND ROALDSET E. 1976. Lanthanide elements in some Mediterranean karstic bauxite deposits. *Travaux (Icsoba)* 3, p. 199–219.
- MARIÑO N. Y NANDI A. 1995. Optimización de los procesos mineros y control de calidad en el yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos. Estado Bolívar. CVG. Bauxilum. Operadora de Bauxita. IX Congreso Latinoamericano de Geología. M.E.M. Caracas, Venezuela. 79 p.
- MARTÍNEZ J. A. (1985). Geología de la Subregión San Carlos de Río Negro, Territorio Federal Amazonas, Venezuela: Mcm. 1 Simposium Amazónico, *Boletín de Geología, Publ. Esp. N° 10*, P. 85-71.
- MELÉNDEZ W. G. 1995. Distribución de elementos químicos y minerales pesados en perfiles de meteorización desarrollados sobre una roca granítica a diferentes niveles topográficos. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Instituto de Ciencias de la Tierra. Trabajo de Ascenso. Caracas. 170 p.
- MELÉNDEZ W. G. 2006. Estudio químico y mineralógico del yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos. Estado Bolívar. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Instituto de Ciencias de la Tierra. Tesis Doctoral. Caracas. 274 p.
- MENDOZA, V., 1974. Geología del área del río Suapure, parte noroccidental del Escudo de Guayana, Edo. Bolívar. Mem. IX. Conferencias Geológicas Inter Guayanas, Publicación Especial. 6. p. 326-338.

- MENDOZA V., MORENO L., BARRIOS F., RIVAS D., MARTÍNEZ J., LIRA P., SARDI G. Y GHOSH S. 1977. Geología de la parte norte del Territorio Federal Amazonas, Venezuela. V Congreso Geológico Venezolano. N° 1. p. 363-404.
- MENÉNDEZ A. 1968. Revisión estratigráfica de la Provincia de Pastora según el estudio de la región de Guasipati. Guayana Venezolana. Bol. Geol. Vol. 9. N°19. p. 309-338.
- MENÉNDEZ A. Y SARMENTERO A. 1984. Geology of the bauxite deposits. Venezuela. Bauxite proceeding of the 1984 Bauxite Symposium. Los Angeles, California. Ed. Por Jacob, L. Jr. p. 387-407.
- MEYER M., HAPPEL U., HAUSBERG J. AND WIECHOWSKI A. 2002. The geometry and anatomy of the Los Pijiguaos bauxite deposit, Venezuela. Ore Geology Reviews, 20: p. 27-54.
- MONTERO R. L. 1989. Caracterización geoquímica de la llanura de inundación del río Paragua, sector El Caruto, Edo. Bolívar Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Instituto de Geoquímica. Trabajo Especial de Grado. Caracas. p. 196.
- MORDBERG L., 1993. Patterns of distribution and behavior of trace elements in bauxites. Chem. Geol., 107: p. 241-244.
- MORDBERG L., 1996. Geochemistry of trace elements in Paleozoic bauxite profiles in northern Russia. Journal of Geochem. Explor.,57: p. 187-199.
- MORDBERG L., STANLEY C AND GERMANN K., 2001. Mineralogy and Geochemistry of trace elements in bauxite: The Devonian Schugorsk deposit, Russia. Min. Mag., 65: p. 81-101.
- MUHS D. AND BUDAHN J. 2009. Geochemical evidence for African dust and volcanic ash inputs to terra rossa soils on carbonate reef terraces, northern Jamaica, West Indies. Quaternary International. 196. p. 13-35.

- NAGASAWA K. AND MIYAZAKI S. 1975. Proc. Intern. Clay Conf., Mexico City. p. 257.
- NEIVA A. M. R., SILVA M. M. V. G., GOMES M. E. P. AND CAMPOS T. F. C. 2002. Geochemistry of Coexisting Biotite and Muscovite of Portuguese Peraluminous Granitic Differentiation Series. *Chemie der Erde Geochemistry*. 62. p. 197-215.
- NESBITT H.W. 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature* 279. p. 206–210.
- NESBITT H.W., AND MARKOVICS G. 1997. Weathering of granodiorite crust long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliclastic sediments. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 61. p 1653-1670.
- NIXON R. A. 1979. Differences in incongruente weathering of plagioclase and microcline-Cation leaching versus precipitates: *Geology* 7. p. 221-224.
- NYAKAIRU G. W. A. AND KOEBERL C. 2001. Mineralogical and chemical composition and distribution of rare earth elements in clay-rich sediments from Central Uganda. *Geochem. J.* 35.p 13-28.
- NYAKAIRU G. W. A., KOEBERL C. AND KURZWEIL H. 2001. The Buwambo kaolin deposit in Central Uganda: Mineralogical and chemical composition. *Geochem. J.* 35. p 245-256.
- PANSU M. AND GAUTHEYROU J. 2006. *Handbook of Soils Analysis. Mineralogical, Organic and Inorganic Methods.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 993 p.
- PARFITT R. L. AND HEMNI T. 1980. Structure of some allophones from New Zealand. *Clay and Clays Minerals*. Vol. 28. N° 4. Pages 285-294.

- PATINO L. C., VELBEL, M. A., PIRICE J. R. AND WADE J.A., 2003. Trace elements mobility during sphereroidal weathering of basalts and andesites in Hawaii and Guatemala. *Chem. Geol.* 202, p. 343–364.
- PATTAN J. AND APPANGOUDAR S., 1988. Geochemical behaviour of trace elements during bauxite formation at Belgaum (Karnataka) and Yercaud (Tamil Nadu), India. *Chem. Geol.*, 69: p. 291-297
- QUANTIN P., GAUTHEYROU J. AND LORENZONI P. 1988. Halloysite formation through *in situ* weathering of volcanic glass from trachytic pumices, Vico's volcano, Italy. *Clay Minerals* 23. Pages 423-437.
- RÍOS J. H. 1972. Geología de la región de Caicara, estado Bolívar. Memoria del IV Congreso Geológico Venezolano; Tomo III. p. 1759-1782.
- RIVAS D. 1985. Geología de la sub-región Atabapo, Territorio Federal Amazonas, Venezuela. I Simposio Amazonas. Puerto Ayacucho. p. 12-134
- RIVILLO A. D., MENDELOVICI E., ARNSTEIN G. AND BOLSAITIS P. 1979. Estudio granulométrico y morfológico de los suelos Venezolanos y lateritas de la región de Los Guaicas. Estado Bolívar. *Acta Científica Venezolana*. N° 30. p. 384-390.
- RODRÍGUEZ L. 1998. Caracterización selectiva de los compuestos no cristalinos de Al, Fe, Si y Ti en el yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos, Edo. Bolívar. Universidad Central de Venezuela. Instituto de Ciencias de la Tierra. Trabajo Especial de Grado. 83 p. Caracas.
- RODRÍGUEZ T. 2000. Extracción selectiva de compuestos no cristalinos en muestras de bauxita. Universidad Central de Venezuela. Instituto de Ciencias de la Tierra. Trabajo Especial de Grado. 102 p. Caracas.

- RONDÓN W., PREDES J. Y RAMÍREZ J. 1987. Inventario Forestal Sector Los Pijiguaos. Edo. Bolívar. Serie de Informes Técnicos D.GICASV IT/ 296. Ministerio del Ambiente y los Recursos Naturales Renovables. 60 p.
- ROSE W., HAWKES H.E. AND WEBB J.S. 1979. Geochemistry in Mineral Exploration. Academic Press, New York. p. 658.
- SCARCIGLIA F, LE PERA E. AND CRITELLI S. 2005. Weathering and pedogenesis in the Sila Grande Massif (Calabri, South Italy): From field scale to micromorphology. *Catena* 61. p. 1-29.
- SCHELLMAN W. 1977. The formation of lateritic silicate bauxite and criteria for the exploration and assessment of deposits. *Natural Resources and Development*. Vol 5.
- SCHELLMANN W. 1981. Considerations on the definition and classification of laterites. *Proceedings of the International Seminar on Lateritisation Processes, Trivandrum, India*. A.A. Balkema, Rotterdam, pp. 1–10.
- SCHELLMANN W. 1983. A new definition of laterite. *Natural. Resource. Dev.* 18, 7–21.
- SINGER A., ZAREI M., LANGE F. M. AND STAHR K. 2004. Halloysite characteristics and formation in the northern Golan Heights. *Geoderma* 123. p. 279-295.
- SOLER, J AND LASAGA, A. 2000. The Los Pijiguaos bauxite deposit (Venezuela): A compilation of field data and implications for the bauxitization process. *Journal of South American Earth Science*. 13: 47-65.
- SKOOG, D., HOLLER F. AND CROUCH S. 2008. *Principios de Análisis Instrumental*. Sexta Edición. Cengage Learning. 1038 p.

- TAKEDA H., LIRA P. Y SOSA C. 1989. Estudio petrológico de las rocas ígneas en la región de Carum-Antaban, Estado Bolívar. Memorias del 50 Aniversario de la Escuela de geología, Minas y Geofísica. Universidad Central de Venezuela. Geos, N° 29. p. 238-248.
- TAZAKY K. 1981. Analytical electron microscopy studies of halloysite formation process morphology and composition of halloysite. In: Proceeding of the international Conference, Italy. Edited by H Van Hophen and F Veniale. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam The Netherland: p. 573-584.
- TAZAKY K. AND FYFE W. S. 1987. Primitive clay precursors formed on feldspar. Canadian Journal Earth Science. N° 24. p. 506-527.
- TOSIANI T. 1985. Estudio de los elementos mayoritarios, elementos trazas y y mineralogía de la bauxita de Los Pijiguaos, Edo. Bolívar, Venezuela. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Instituto de Geoquímica. Tesis de Maestría. p. 90.
- TOSIANI T., LO MÓNACO S. Y RAMÍREZ A. 1990. Geochemistry of major and trace elements in Los Pijiguaos bauxite ore, Venezuela; Geochemistry of earth's surface and of mineral formation, 2<sup>nd</sup> International Symp.; July, 2-8; France; 2 p.
- TRIPATHI J. K. AND RAJAMANI V. 2007. Geochemistry and origin of ferruginous nodules in weathered granodioritic gneisses, Mysore Plateau, Southern India. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 71. p. 1674-1688.
- TSOLIS-KATAGAS P. AND PAPOULIS D. 2004. Physical and chemical properties of some Greek kaolins of different environments of origin. *Bulletin of the Geological Society of Greece* Vol. XXXVI, 2004. Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004. p. 130-138.

- UYSAL I. T. AND GOLDING S. D., 2003. Rare earth element fractionation in authigenic illite-smectite from Late Permian clastic rocks, Bowen Basin, Australia: implications for physico-chemical environments of fluids during illitization. *Chem. Geol.* 193, p.167–179.
- VALENTON I. 1972. *Bauxites: Developments in soil*. Vol. 1. Elsevier Pub. Co. New York. p. 225.
- VELASCO B., CARACENA R., ADELLAC A. Y VELASCO J. 2003. Interferencias producidas por la calcita en la determinación de sílice. *Revista Prevención*. N° 163. p. 50-61. San Sebastián. España.
- VIERS J. AND WASSERBURG G. J. 2004. Behavior of Sm and Nd in a lateritic soil profile. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 68. N° 9. p. 2043-2054.
- WHITE W. M. 2013. *Geochemistry*. Wiley-Blackwell. 628 pages.
- WILSON M. 1989. *Igneous Petrogenesis*. Harper Collins Academic. p. 464.
- WILSON M. J. Ed. 1994. *Clay Mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods*. Chapman & Hall. London. 367 p.
- YÁNEZ C. E., 1997. Estudio geoquímico de los ríos que drenan el Escudo de Guayana. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, 320p.
- YANG R., WANG W., ZHANG X., LIU L., WEI H., BAO M. AND WANG J. 2008. A new type of rare earth elements deposit in weathering crust of Permian basalt in western Guizhou, NW China. *Journal of Rare Elements*. Vol. 26, N° 5. p. 753-759.
- ZHANG Z., LIU C., ZHAO Z., CUI L., LIU W., LIU T., LIU B. AND FAN B. 2015. Behavior of redox-sensitive elements during weathering of granite in subtropical area using X-ray

absorption fine structure spectroscopy. *Journal of Asian Earth Sciences*. In Press, Corrected Proof, Available online 25 December 2014.

## APÉNDICE

## ESTIMACIÓN DE LOS ERRORES ALEATORIOS

En esta sección se describe y colocarán ejemplos de cómo se realizaron los cálculos para la estimación de los errores aleatorios, dado que cualquier resultado experimental cuantitativo carece de interés si no va acompañado de una estimación de los errores involucrados en su medida. En principio se parte de la inexistencia de errores de tipo sistemático, por ende el tratamiento aquí mostrado sólo hace referencia a la manipulación de errores de tipo aleatorio.

A continuación se presentan las ecuaciones utilizadas para la determinación de los parámetros  $\Sigma_{ETRL}$ ,  $\Sigma_{ETRP}$ ,  $\Sigma_{ETR}$ ,  $\Sigma_{ETRL}/\Sigma_{ETRP}$ ,  $(La/Yb)_N$ ,  $(La/Sm)_N$ ,  $(Gd/Yb)_N$ ,  $Ce/Ce^*$  y  $Eu/Eu^*$ , así como las ecuaciones asociadas al cálculo de sus respectivas desviaciones estándar:

$$\Sigma_{ETRL} = [La] + [Ce] + [Pr] + [Nd] + [Sm]$$

$$s\Sigma_{ETRL} = \sqrt{(s[La])^2 + (s[Ce])^2 + (s[Pr])^2 + (s[Nd])^2 + (s[Sm])^2}$$

$$\Sigma_{ETRP} = [Gd] + [Tb] + [Dy] + [Ho] + [Er] + [Tm] + [Yb] + [Lu]$$

$$s\Sigma_{ETRP} = \sqrt{(s[Gd])^2 + (s[Tb])^2 + (s[Dy])^2 + (s[Ho])^2 + (s[Er])^2 + (s[Tm])^2 + (s[Yb])^2 + (s[Lu])^2}$$

$$\Sigma_{ETR} = [La] + [Ce] + [Pr] + [Nd] + [Sm] + [Eu] + [Gd] + [Tb] + [Dy] + [Ho] + [Er] + [Tm] + [Yb] + [Lu]$$

$$s\Sigma_{ETR} = \sqrt{(s[La])^2 + (s[Ce])^2 + (s[Pr])^2 + (s[Nd])^2 + (s[Sm])^2 + (s[Eu])^2 + (s[Gd])^2 + (s[Tb])^2 + (s[Dy])^2 + (s[Ho])^2 + (s[Er])^2 + (s[Tm])^2 + (s[Yb])^2 + (s[Lu])^2}$$

$$(La/Yb)_N = \frac{(La)_N}{(Yb)_N}$$

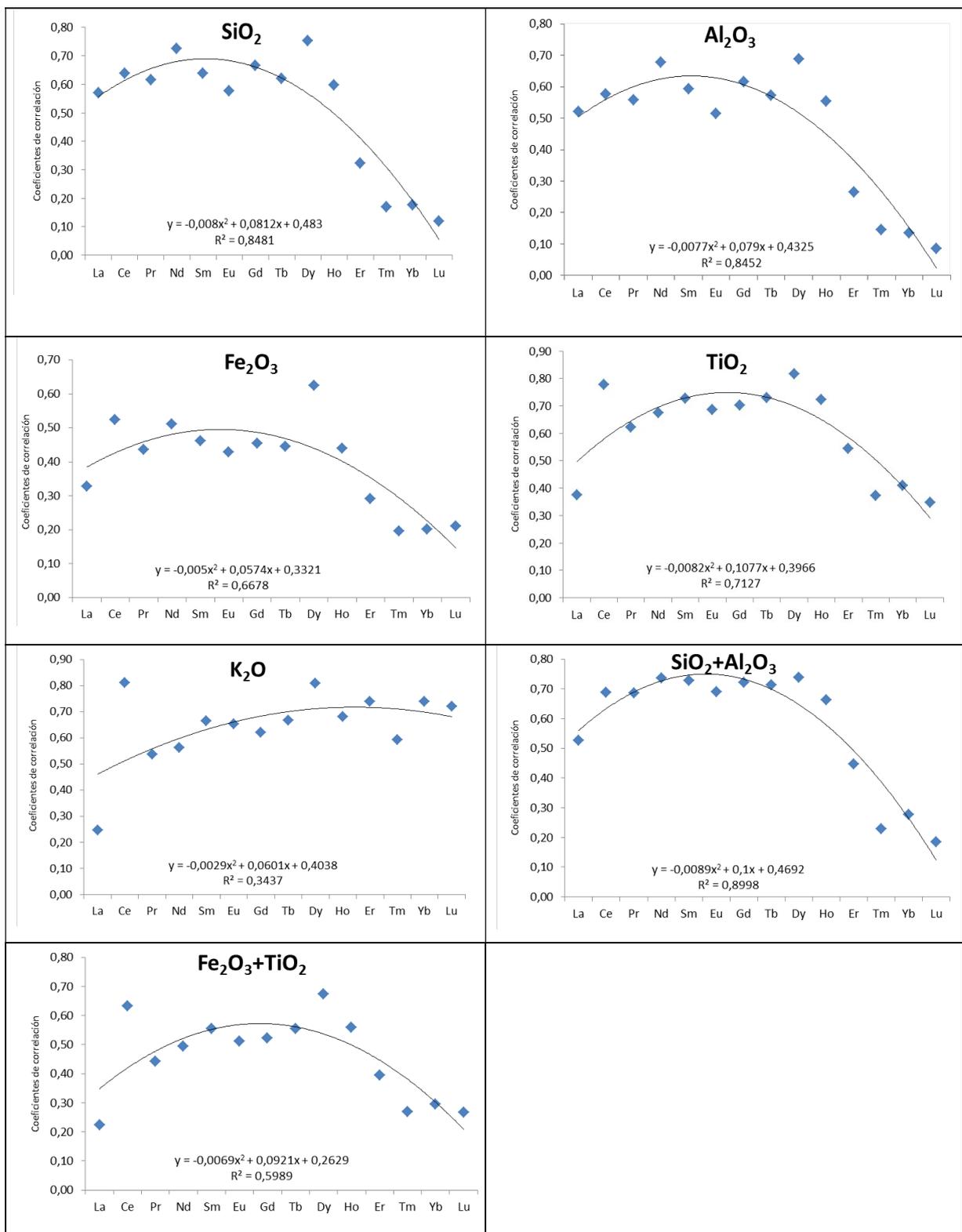
$$s(La/Yb)_N = \left( \frac{(La)_N}{(Yb)_N} \right) * \sqrt{\left( \frac{s(La)_N}{(La)_N} \right)^2 + \left( \frac{s(Yb)_N}{(Yb)_N} \right)^2}$$

$$(La/Sm)_N = \frac{(La)_N}{(Sm)_N}$$

$$s(La/Sm)_N = \left( \frac{(La)_N}{(Sm)_N} \right) * \sqrt{\left( \frac{s(La)_N}{(La)_N} \right)^2 + \left( \frac{s(Sm)_N}{(Sm)_N} \right)^2}$$

$$(Gd/Yb)_N = \frac{(Gd)_N}{(Yb)_N}$$

$$s(Gd/Yb)_N = \left( \frac{(Gd)_N}{(Yb)_N} \right) * \sqrt{\left( \frac{s(Gd)_N}{(Gd)_N} \right)^2 + \left( \frac{s(Yb)_N}{(Yb)_N} \right)^2}$$



**Figura 134.** Gráficas de correlación de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> vs. Elementos de las tierras raras.

Elementos		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LOI	Sum	TOI/C	Co	Ga	Nb	Sn	Th		
Unidad		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm		
Lim Detc		0,01	0,01	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,002	-5,1	0,01	0,02	0,2	0,5	0,1	1	0,2		
El Parguaza		0-1m	21,57	43,75	8,35	0,05	1,08	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	0,012	24,90	99,78	0,64	0,8	58,0	58,8	14	76,0		
		2-3m	34,37	37,50	6,38	0,04	0,89	0,04	0,02	<0,01	<0,01	0,019	20,50	99,80	0,18	1,1	47,4	48,5	10	58,0		
		6-7m	39,07	33,99	7,00	0,05	0,93	0,03	0,03	<0,01	<0,01	0,028	18,70	99,82	0,13	1,1	46,4	50,5	13	56,5		
		9-10m	45,58	29,98	5,87	0,05	0,80	0,07	0,02	<0,01	<0,01	0,025	17,40	99,83	0,10	1,0	40,8	44,3	10	49,7		
		12-13m	49,83	27,37	6,25	0,05	0,81	0,09	0,02	<0,01	0,02	0,028	15,30	99,80	0,08	1,7	38,6	45,1	10	48,5		
		36-37m	63,63	21,46	3,91	0,02	0,47	0,09	0,02	<0,01	0,02	0,039	10,20	99,83	0,08	2,4	27,3	35,4	7	41,8		
		MetAva	55,02	26,54	6,06	0,04	0,72	0,10	0,02	<0,01	0,01	<0,002	11,30	99,79	0,06	1,9	37,9	43,6	10	54,0		
		RoFres	71,69	13,02	4,45	5,40	0,33	0,08	0,06	0,16	1,19	3,14	0,008	0,20	99,71	0,12	3,9	19,3	25,0	7	30,2	
		Sta Rosalia		0-25cm	63,69	16,42	5,22	4,20	0,73	0,02	0,54	1,65	3,20	0,003	3,00	99,61	0,11	9,9	19,9	14,9	4	10,2
				50-75cm	64,79	16,69	4,57	4,29	0,74	0,03	0,13	0,95	1,54	2,83	<0,002	3,00	99,61	0,13	6,3	20,7	14,0	3
75-100cm	63,98			16,21	5,11	4,71	0,58	0,03	0,08	0,65	1,38	2,53	0,003	4,30	99,60	0,58	6,3	18,8	12,0	3	16,9	
100-125cm	65,17			15,28	5,53	4,31	0,82	0,11	0,12	0,95	2,04	3,75	0,003	1,50	99,59	0,08	7,6	19,0	17,6	3	16,8	
RoFres	65,01			15,21	6,00	4,22	0,74	0,24	0,12	1,03	2,54	3,93	0,005	0,60	99,60	0,10	6,9	18,7	14,5	4	13,0	
Caicara		0-20cm	90,42	4,39	1,40	0,19	0,52	0,06	0,04	0,02	0,03	0,003	2,70	99,73	0,12	1,0	7,1	17,7	3	7,5		
		20-40cm	91,31	3,82	1,09	0,16	0,48	0,07	0,03	0,02	0,04	<0,002	2,70	99,72	0,30	0,7	7,5	17,3	3	7,0		
		60-80cm	91,32	3,51	1,34	0,17	0,47	0,06	0,03	0,02	0,04	0,01	0,004	2,80	99,77	0,36	1,4	6,4	13,2	2	6,8	
RoFres	71,56	11,56	6,37	4,97	0,31	0,04	0,09	0,08	0,73	4,09	0,007	-0,20	99,63	0,09	3,0	22,9	36,1	13	23,6			

**Tabla 8.** Contenido de elementos mayoritarios y elementos trazas para cada muestra estudiada en el Granito de El Parguaza, Granito de Santa Rosalía y Formación Caicara.

Elementos	V	Zr	Y	Mo	Cu	Zn	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Unidad	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Lim Dete	8	0,1	0,1	0,1	0,1	1	0,1	0,1	0,02	0,3	0,05	0,02	0,05	0,01	0,05	0,02	0,03	0,01	0,05	0,01
El Parguaza	0-1m	45	1154,8	5,5	5,2	1,5	4	11,7	36,2	1,65	2,7	0,68	0,14	0,59	0,11	0,61	0,22	0,89	0,19	1,52
	2-3m	37	948,2	3,9	7,2	1,9	3	10,1	31,4	1,51	3,1	0,43	0,11	0,40	0,07	0,68	0,15	0,67	0,13	1,17
	6-7m	38	927,5	3,7	9,7	2,6	2	6,2	27,3	0,75	1,7	0,27	0,07	0,38	0,06	0,63	0,20	0,65	0,11	1,09
	9-10m	32	759,1	4,2	8,7	2,4	3	13,1	32,8	1,88	4,8	0,95	0,13	0,69	0,12	0,71	0,22	0,66	0,13	0,99
	12-13m	33	793,9	5,2	8,7	2,5	4	29,0	52,9	4,09	12,8	1,61	0,21	1,12	0,17	1,10	0,23	0,71	0,16	1,19
	36-37m	16	487,3	10,0	2,6	4,0	6	54,9	186,8	14,14	41,3	7,02	0,73	3,77	0,55	3,45	0,51	1,48	0,26	2,20
	MetAva	18	716,9	7,5	1,9	23,2	10	100,4	115,1	15,55	42,3	5,91	0,65	3,42	0,45	2,19	0,38	1,15	0,17	1,54
	RoFres	10	389,2	70,2	4,3	153,6	64	105,2	199,7	22,43	80,8	13,73	1,55	12,35	2,00	13,10	2,55	7,61	1,12	7,62
	0-25cm	48	425,7	27,7	0,3	54,4	71	55,0	116,7	12,79	46,7	8,37	1,87	6,86	0,94	5,63	1,07	3,15	0,49	3,29
	50-75cm	46	439,9	29,5	0,1	12,8	74	52,1	113,4	12,39	43,7	7,77	1,86	6,68	0,93	5,56	1,12	3,42	0,53	3,56
75-100cm	46	456,4	32,9	0,4	68,3	47	44,3	91,4	10,41	37,0	7,40	1,75	6,60	0,92	5,54	1,19	3,63	0,55	3,59	
100-125cm	49	433,6	52,2	0,6	59,0	79	70,0	134,8	16,10	58,5	10,84	2,35	9,94	1,45	8,93	1,78	5,33	0,82	5,46	
RoFres	48	394,8	41,5	2,0	109,7	83	58,5	118,2	12,89	47,2	8,54	1,96	8,15	1,12	6,86	1,37	4,09	0,63	4,30	
0-20cm	26	1295,8	12,2	0,5	23,8	5	9,9	37,1	2,29	7,7	1,72	0,26	1,55	0,28	2,04	0,35	1,39	0,30	2,50	
20-40cm	25	1426,9	10,6	0,5	20,1	7	9,3	36,5	2,24	7,6	1,61	0,20	1,61	0,26	1,90	0,45	1,36	0,29	2,23	
60-80cm	23	1275,7	14,8	0,4	20,8	7	10,3	35,8	2,50	9,5	1,84	0,25	1,70	0,30	2,15	0,54	2,07	0,36	2,77	
RoFres	9	699,0	204,9	2,8	161,2	36	212,6	317,0	48,92	197,1	39,45	3,73	42,36	6,40	40,98	8,33	23,36	3,28	19,42	

**Tabla 8. (Continuación) Contenido de elementos mayoritarios y elementos trazas para cada muestra estudiada en el Granito de El Parguaza, Granito de Santa Rosalía y Formación Caicara.**