

ESTUDIO GEOQUÍMICO DE MINERALES NEOFORMADOS PRESENTES EN LA BAUXITA DE LOS PIJIGUAOS, VENEZUELA

DAVID ESPINOZA¹ Y WILLIAMS MELÉNDEZ²

¹Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Ciclo Básico. Departamento de Química Aplicada Caracas
1040. davespin02@gmail.com

²Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Instituto de Ciencias de la Tierra
Caracas 1040. wmelende08@gmail.com

Recibido: agosto 2011

Recibido en forma final revisado: abril 2012

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó una caracterización mineralógica y morfológica de los minerales contenidos en el yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos, estado Bolívar. Para ello se realizó la separación de los minerales neoformados (fracción tamaño arcilla) presentes en la bauxita, a través de la técnica de agitación ultrasónica, la cual impide la alteración de la morfología de los minerales producto de la meteorización. Los resultados indican que, el colapso de las estructuras de los minerales de origen ígneo como las plagioclasas comienzan a través de planos de fractura o zonas de debilidad del cristal, quedando evidenciado por la presencia de horadaciones. La caolinita tipo libro (vermiforme), se desarrolla a partir de feldespatos, los cuales pueden ser preservados como relictos en la estructura interna de la caolinita. La microscopía Electrónica de Barrido, en conjunción con la Difracción de Rayos X y la Espectroscopia de Infrarrojo, permitieron establecer una secuencia evolutiva para la halloysita, desde su etapa embrionaria (halloysita esférica) hasta partículas más alargadas (halloysita tubular), que luego colapsan por la deshidratación, desapareciendo finalmente como consecuencia del incremento en el grado de meteorización dentro del perfil de Los Pijiguaos. La Técnica de difracción de rayos X permitió identificar de manera inequívoca la existencia de halloysita hidratada (10Å) y metahalloysita (7Å) de manera simultánea; mientras que la espectroscopia de infrarrojo sólo permitió identificar halloysita hidratada.

Palabras clave: Minerales, Meteorización, Bauxita, Laterita, Halloysita.

GEOCHEMICAL STUDY OF NEOFORMED MINERALS PRESENT IN THE BAUXITE OF LOS PIJIGUAOS, VENEZUELA

ABSTRACT

This work was carried out a mineralogical and morphological characterization of minerals in the bauxite deposit of Los Pijiguaos, Bolivar State. It was achieved separation of neoformed minerals (clays size fraction) presents in bauxite through the technique of ultrasonic agitation, which prevents the alteration of the morphology of those minerals synthesized during the weathering process. The results indicated that the collapsed of the structures of igneous minerals such as plagioclase start through fracture planes or zones of weakness in the structure mineral, showing evidences of holes. The book-type kaolinite (vermiform) is developed from feldspar, which can be preserved as relics in the internal structure of the kaolinite. Scanning electron microscopy, in conjunction with X-Ray diffraction and infrared spectroscopy allowed to establish an evolutionary sequence for halloysite from its embryonic stage (spherical halloysite), which then collapsed under dehydration, finally disappearing as result of the increased degree of weathering within the profile of Los Pijiguaos. The technique of X-Ray diffraction allowed to identify unequivocally the existence of hydrated halloysite (10Å) and metahalloysite (7Å) simultaneously, while infrared spectroscopy identified only hydrated halloysite.

Keywords: Minerals, Weathering, Bauxite, Laterite, Halloysite.

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 o sedimento son expuestos a los agentes de meteorización comienzan una serie de transformaciones químicas y mineralógicas como respuesta a las nuevas condiciones fisicoquímicas del ambiente superficial. Por otra parte, la naturaleza y la estabilidad de los minerales que constituyen una roca o sedimento, 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 (Espinoza, 2001; Adamo et al. 2001; Duzgoren-Aydin et al. 2002; Singer et al. 2004; Scarciglia et al. 2005; Certini et al. 2006; Kleber et al. 2007). Por su parte, el avance e innovación en técnicas de análisis tales como la microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, microscopía de fuerza atómica, microsonda 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. Un ejemplo claro de esto es el uso de la holloysita en el área de la nanotecnología, siendo utilizada en el desarrollo de nuevas tecnologías en el campo de la medicina, biología, catálisis, alimentos, entre otros.

Los productos de alteración de rocas, particularmente las ígneas, ha cobrado un gran interés, ya que muchos de los yacimientos residuales a nivel mundial son originados por la meteorización de rocas ígneas, tal es el caso de las bauxitas. En la región de Guayana, al sur de Venezuela, especialmente en la zona occidental del Estado Bolívar se presentan grandes afloramientos de rocas graníticas de edad precámbrico, las cuales están alteradas por los rigores de un proceso de meteorización intenso, el cual junto con particulares condiciones climáticas, pluviométricas, topográficas y tectónicas, ha generado uno de los yacimientos de bauxita más grandes a nivel mundial como lo es el yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos.

En Venezuela se han realizado diversos estudios sobre caracterización química y estructural de los minerales contenidos en perfiles de meteorización y en particular los minerales contenidos en perfiles lateríticos, como el de Los Pijiguaos (Briceño, 1979; Tosiani, 1985; Lo Mónaco & Yanez, 1990; Tosiani et al. 1990; Meléndez, 2006), esto deja abierta la posibilidad de estudiar las transformaciones morfológicas de estos productos a lo largo de dichos perfiles. En función de lo anteriormente expuesto, se propone este trabajo de investigación, el cual tiene como objetivo estudiar los cambios mineralógicos y morfológicos de los minerales neoforzados a diferentes profundidades del perfil laterítico de Los Pijiguaos, y tratar de dilucidar los mecanismos conducentes a la síntesis de minerales neoforzados en el ambiente natural.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental está conformada por el trabajo de campo y el trabajo de laboratorio. El trabajo de campo fue realizado en el yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos, Edo. Bolívar (Figura 1).

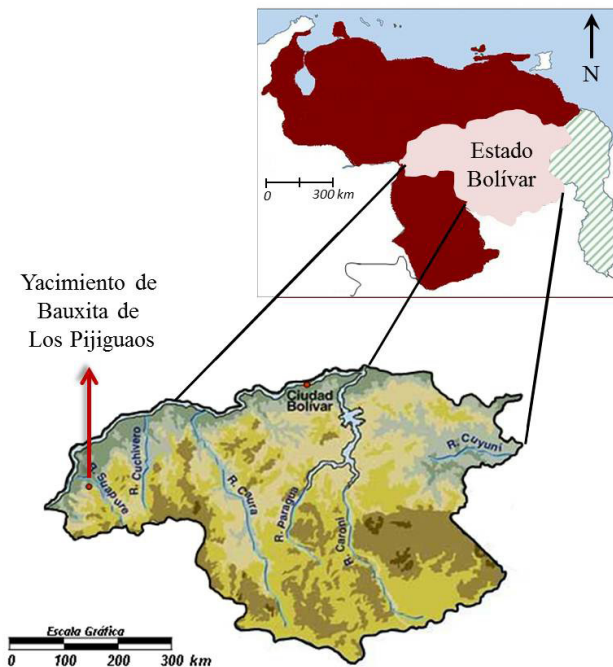


Figura 1. Mapa de la ubicación de la zona de estudio

Se recolectó un grupo de cinco muestras del material residual (bauxita) 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 2). Las muestras recolectadas corresponden a los intervalos 0,0-0,1 m; 0,0-1,0 m; 1,4-1,5 m; 1,9-2,0 m y 36,0-37,0 m, las cuales proporcionan información evolutiva del material

residual desde su estado menos alterado a 37 m hasta el más alterado a 0,1 m. 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.

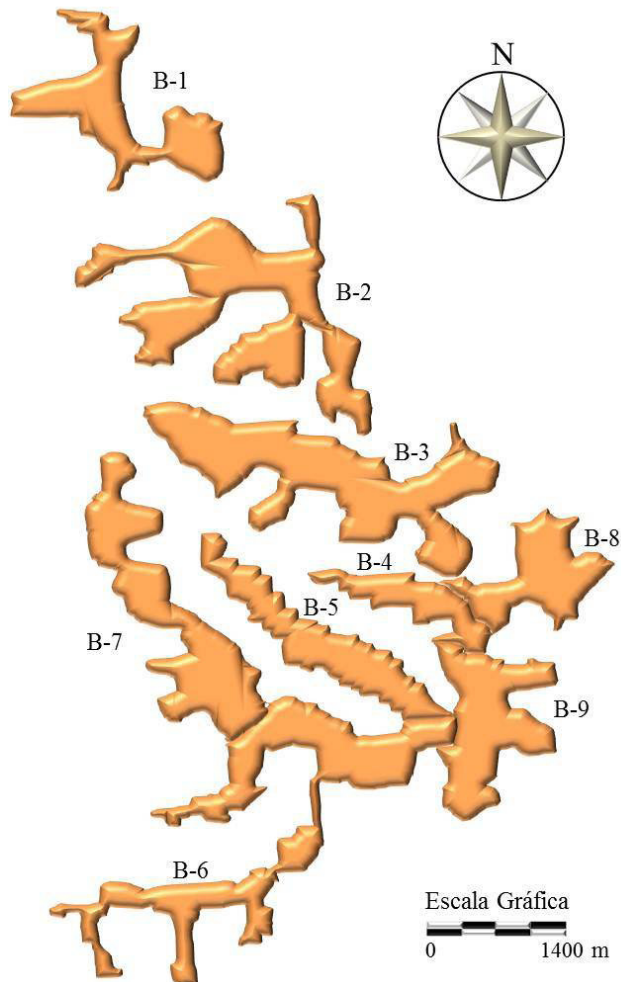


Figura 2. Distribución en bloques del yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos

El trabajo de laboratorio consistió en el tratamiento físico de las muestras y su posterior estudio con las diferentes técnicas instrumentales. Debido a que los minerales neoformados durante el proceso de meteorización están asociados con las fracciones más finas del material residual, el tratamiento físico de las muestras de bauxita contempló 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 $2 \mu\text{m}$. La agitación ultrasónica provoca la dispersión rápida de las partículas sin necesidad de contaminar la muestra o alterar su morfología (Rivillo et al. 1979).

Para las muestras de bauxita se pesaron 10 gramos de la fracción menor a $63 \mu\text{m}$ para cada una de las muestras correspondientes a las distintas profundidades, se les introdujo en un beacker de 250 mL con 100 mL de agua destilada y se agitó con ultrasonido por un periodo de 30 minutos, inmediatamente se dejó reposar por 5 minutos para que decantara la fracción mayor a $2 \mu\text{m}$, recolectándose con pipeta el líquido sobrenadante, el cual contiene a las partículas menores a $2 \mu\text{m}$.

Luego se procedió al análisis mineralógico y morfológico, a través de distintas técnicas instrumentales. La difracción de rayos X (DRX) se realizó con un Difractómetro Bruker AXS siemens modelo D8 Advance, empleando como fuente la λ de la señal $K\alpha$ de Cu, por su parte, la microscopía óptica (MO) se llevó a cabo con un Microscopio Olympus CX31 con Cámara Olympus DP20 y software DP2-BSW, los espectros de infrarrojo (IR) se obtuvieron con un espectrómetro Varian 640-IR, las curvas de descomposición térmicas (ATG) se obtuvieron con un analizador termogravimétrico TGA6 Perkin Elmer y la microscopía electrónica de barrido (MEB) se realizó con 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.

ZONA DE ESTUDIO

El yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos, 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 (Figura 1), aproximadamente a 40 km de la desembocadura del río Suapure. Geográficamente el yacimiento se encuentra entre los meridianos $66^{\circ}46'30''$ y $66^{\circ}46'55''$ de longitud oeste y los paralelos $6^{\circ}26'30''$ y $6^{\circ}32'30''$ de latitud norte (González de Juana et al. 1980).

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 & Sarmentero, 1984).

La superficie de Los Pijiguaos se correlaciona con la altiplanicie de Nuria y, en general, presenta suaves ondulaciones, en las cuales 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 & Sarmentero, 1984).

El yacimiento de Los Pijiguaos posee una superficie aproximada de 16 km² y fue originado por la meteorización del Granito de El Parguaza de edad Precámbrico. El espesor rico en bauxita, que puede ser explotado con rentabilidad, corresponde a los primeros 8 m del perfil laterítico, el cual puede alcanzar espesores de aproximadamente 50 m.

Es necesario señalar que el proceso de meteorización es importante para la formación de la bauxita, pero no es el proceso determinante para el desarrollo de la misma, ya que son necesarios distintos factores tales como la litología (material parental), el clima (temperatura, pluviosidad, vegetación), el relieve (topografía, drenaje), la estabilidad geológica y el tiempo.

MARCO GEOLÓGICO

El escudo de Guayana en Venezuela, está conformado por cuatro provincias geológicas, las cuales han sido denominadas: Imataca, Pastora, Cuchivero y Roraima (Menéndez, 1968). 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 rocas ígneas ácidas, el Grupo Cuchivero y el Grupo Suapure, constituido este último por los granitos de Pijiguaos y El Parguaza.

El granito de El Parguaza presenta una textura rapakivi, el mismo aflora al suroeste del río Suapure, tiene una extensión total de 30.000 km² y la edad aproximada es de 1500 millones de años, determinada por el método Rb/Sr. Desde el punto de vista textural y mineralógico. El granito de El Parguaza es una roca de grano grueso, inequigranular, masiva, con textura rapakivi, 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).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Petrografía

Las Figuras 3a y 3b corresponden al Granito de El Parguaza con un grado de alteración incipiente. En ambas imágenes se aprecia un cristal de plagioclasa que ha sido sometido a un proceso de meteorización incipiente, dado que aún puede apreciarse parte de su maclado (Figura 3b).

La micrografía de la Figura 3a muestra claramente fracturas del cristal, así como la presencia de cavidades en color oscuro; por otro lado, puede observarse la existencia de una fase mineral (A) de color verde claro (minerales arcillosos, posiblemente del grupo de la illita), que se extiende de manera perpendicular a las microfracturas y que coinciden en orientación con los planos de maclado mostrados en la Figura 3b, característicos de la oligoclasa.

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 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, H₄SiO₄, 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, tal es el caso de la micrografía observada en la Figura 4.

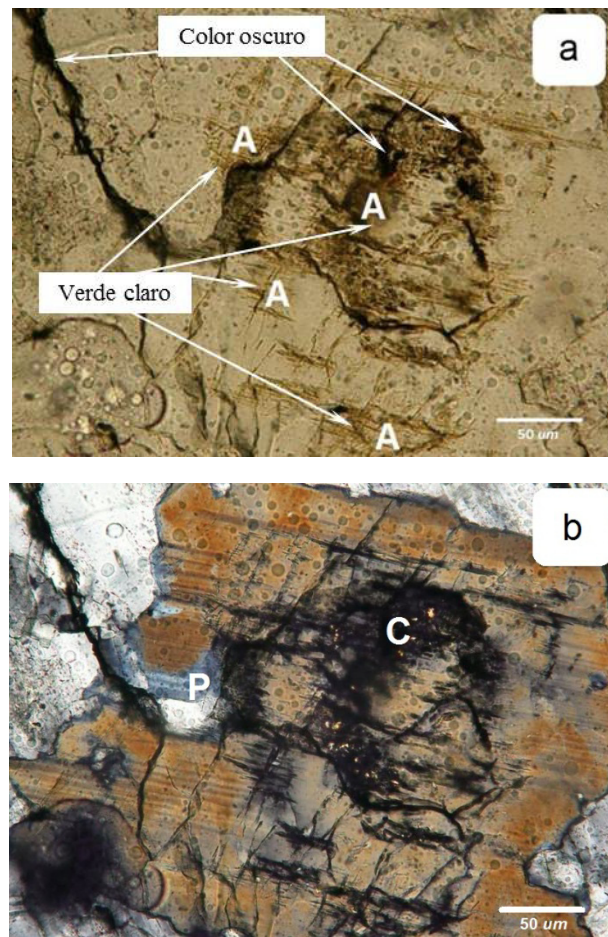


Figura 3. Plagioclasa (Oligoclasa) maclada con alteración a minerales arcillosos del grupo de la illita. Objetivo 20x. a) Nicoles paralelos, b) Nicoles cruzados

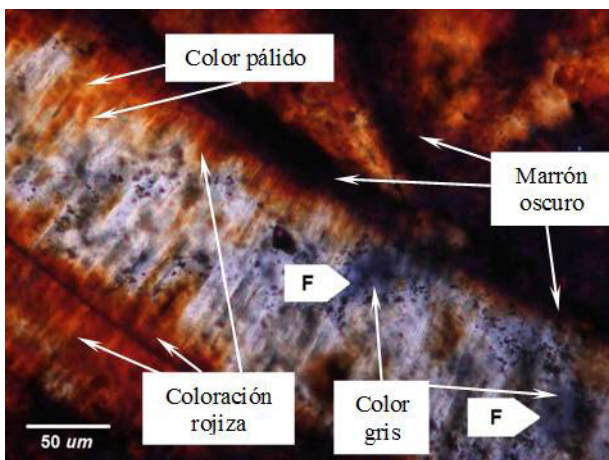


Figura 4. Relicto de Feldespato alterándose a caolinita. Nícoles cruzados. Objetivo 20x

La estructura curvada corresponde a la denominada caolinita en forma de libro o caolinita vermiforme (Keller, 1978; Tazaki, 1981, Fentaw & Mengistu, 1998). En dicha estructura el color pálido debe corresponder a la presencia de caolinita, mientras que la coloración rojiza debería estar asociada con oxihidróxidos de Fe (goethita); por su parte, el color marrón oscuro corresponde probablemente a la hematita. Un detalle significativo de la Figura 4 es la presencia de un relicto de feldespato, evidenciado por la existencia de dos pequeñas zonas de color gris (F).

Respecto a la caolinita, su presencia 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. Por su parte, 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 micrografía de la Figura 4 indica 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).

Microscopía Electrónica de Barrido

Los detalles del material residual del intervalo 0-1 m pueden ser visualizados en la Figura 5, en la misma puede apreciarse el pequeño tamaño de partículas individuales, las cuales no sobrepasan los 0,5 µm de diámetro, también es importante señalar que la mayoría de las partículas se encuentran formando agregados. Estos agregados son probablemente de gibbsita, cementadas por hematita y cantidades menores de goethita.

Es necesario resaltar la presencia de dos partículas de gibbsita que muestran una morfología hexagonal (Gh), así como otras partículas de gibbsita con morfología pseudo-hexagonal (Gph). También es apreciable la presencia de agregados de partículas con texturas de micro-oolitas (Mo) y botroidales (Bt) las cuales se corresponden con hematita o goethita, siendo esto corroborado con el espectro de DRX, ATG y IR para esta muestra. Las características anteriormente descritas confirman que en la fracción tamaño arcilla es donde comienzan a sintetizarse los minerales neoformados. La gibbsita en este intervalo presenta distintos hábitos (hexagonales y pseudo-hexagonales), se puede inferir que la morfología pseudo-hexagonal corresponde a microcristales de gibbsita que no han alcanzado aún su característica morfología hexagonal, la cual no debe confundirse con productos de deshidratación de la gibbsita, tal como la boehmita, ya que en los espectros de DRX, ATG y IR no indican la existencia de este mineral. Por su parte, la hematita, que corresponde a una fase terminal de alteración, se presenta como pequeñas partículas que cementan a las partículas de mayor tamaño.

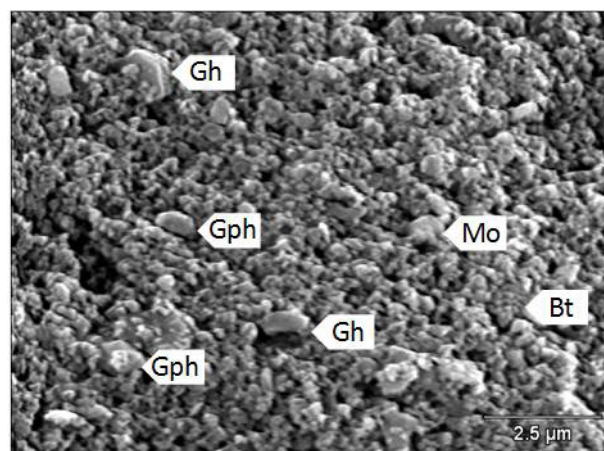


Figura 5. Detalle de la fracción tamaño arcilla del material residual bauxítico correspondiente al intervalo 0-1 m

La Figura 6 corresponde al material residual del intervalo 36-37 m. Ambas imágenes muestran la morfología característica de la halloysita tubular, similar a la descrita por Adamo et al. (2001). La mayoría de estas partículas de halloysita tubular están bastante sueltas, pero existen algunos agregados de halloysita (A). 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.

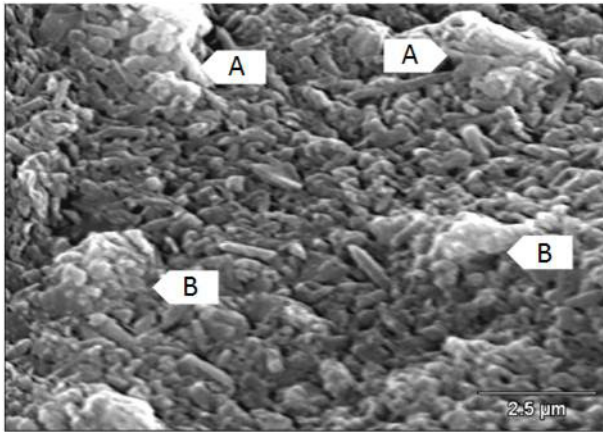


Figura 6. Material residual bauxítico correspondiente al intervalo 36-37 m

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 de que a mayor longitud del tubo, se observa que el diámetro externo del mismo no permanece constante. Esto probablemente se deba a la presencia de impurezas, particularmente de Fe_2O_3 , dentro de la estructura cristalina de la halloysita tubular, tal como sugieren Tazaki y Fyfe (1987).

Con respecto a la Figura 7, la misma expone varias características de una posible secuencia de evolución de la halloysita, la cual comienza con el desarrollo de halloysita esférica (He). Ésta, 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 & 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 con la desilificación, la cual es consecuencia del incremento en el grado de alteración.

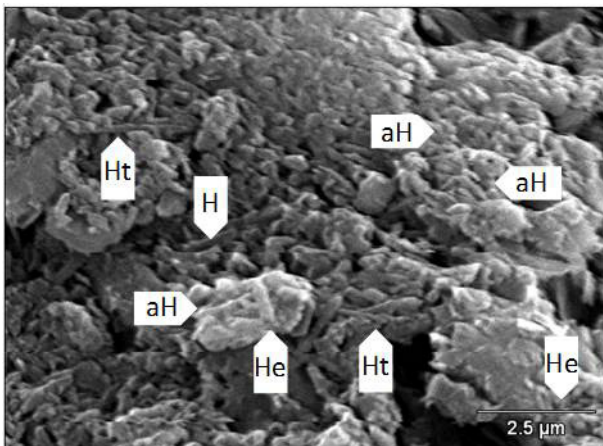


Figura 7. Detalle del material residual bauxítico correspondiente al intervalo 36-37 m

Por su parte, la Figura 8 muestra en detalle la variedad de minerales presentes en el material más fino de la roca con meteorización intermedia. En esta micrografía puede apreciarse varios cristales de feldespato (F), los cuales podrían corresponder a microclino u ortoclasa. También puede confirmarse el crecimiento de partículas de halloysita tubular sobre cristales de feldespato (H). Esta afirmación está sustentada en el trabajo de Banfield & Eggleton (1990), en el cual obtienen datos microtexturales y químicos que sugieren una formación secuencial de productos de meteorización de plagioclasas y feldespato potásico.

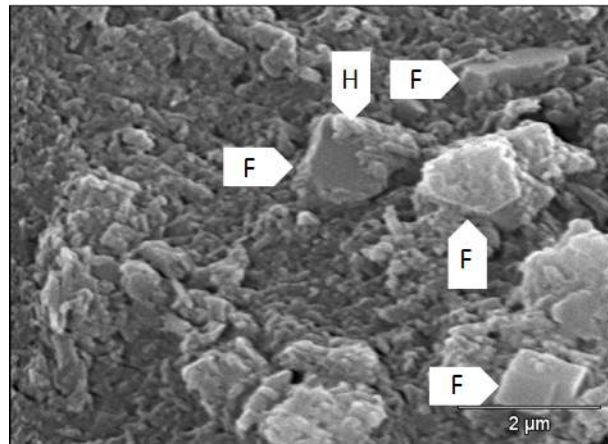


Figura 8. Detalle del material obtenido de una roca con meteorización intermedia

Por otro lado, en la Figura 9 se observa 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, presumiblemente halloysita esférica (He). También resulta importante observar la existencia de una cavidad u horadación de disolución (h).

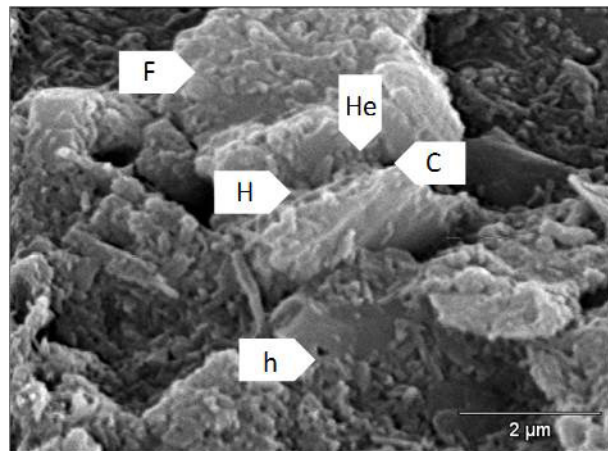


Figura 9. Detalle de la ruptura del cristal de feldespato (F) a lo largo de plano de clivaje (C) y crecimiento de halloysita (H)

Difracción de Rayos X

En el espectro de DRX del material residual correspondiente al intervalo 0-1 m (figura 10), se puede observar la existencia de un alto grado de cristalinidad, dada la gran intensidad de la señal, así como una 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. Por otra parte, las fases minerales que se pueden identificar en este espectro en orden decreciente de abundancia según las intensidades de relativas de sus respectivas señales son: gibbsita, hematita, goethita y caolinita.

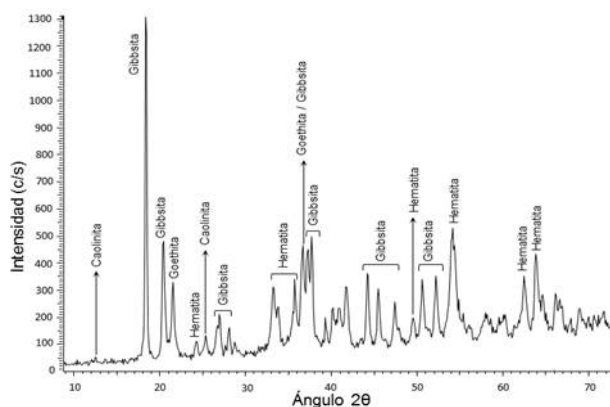


Figura 10. Espectro de DRX para el material residual del intervalo 0-1 m

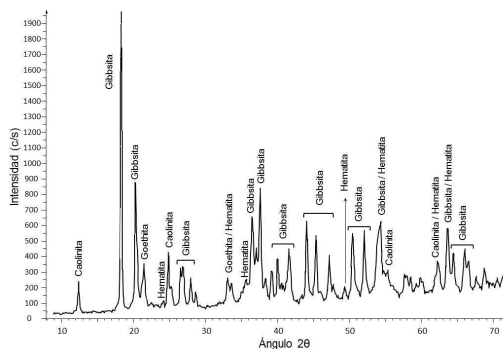


Figura 11. Espectro de DRX para el material residual del intervalo 1,9-2,0 m

La composición mineralógica del material residual del intervalo 36-37 m (Figura 12), indica la presencia de caolinita y goethita. Una de las características apreciadas en este espectro es la diferencia en el grado de cristalinidad de los minerales en general, cuando se le compara con el espectro del intervalo 1,9-2,0 m. La goethita muestra pocos picos, los cuales están caracterizados por una baja intensidad, indicando el bajo contenido relativo de este mineral. También es significativa la gran cantidad de

ruido o fondo, el cual podría ser atribuido a la presencia de especies amorfas o con bajo grado de cristalinidad. El material amorfo en esta muestra puede estar asociado con la formación de oxihidróxidos no cristalinos de Si y Al, similares a los reportados por Rodríguez (2000) y Eggleton (1987).

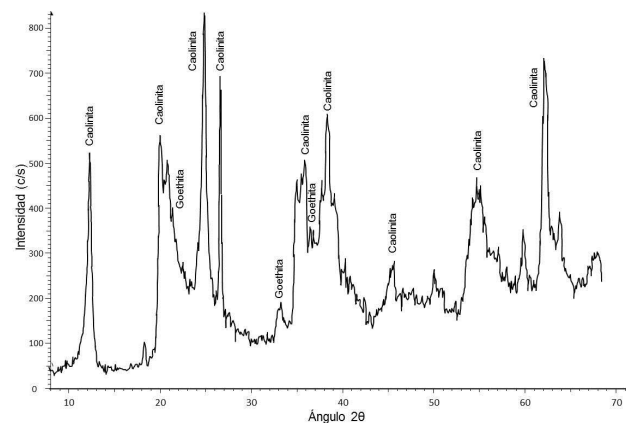


Figura 12. Espectro de DRX para el material residual del intervalo 36-37 m

El difractograma correspondiente a la roca con meteorización intermedia (Figura 13), muestra la gran cantidad de ruido o fondo, así como la falta de simetría de algunos picos; los cuales indican poco grado de cristalinidad, atribuido a especies amorfas. A pesar de esto, pueden ser identificadas algunas fases cristalinas tales como: halloysita hidratada (10 Å), halloysita deshidratada (7 Å), goethita y cuarzo.

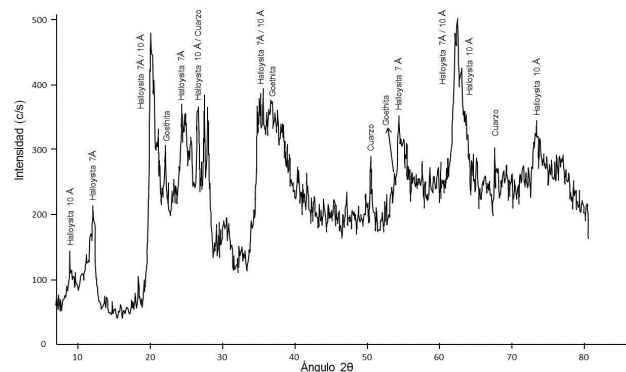


Figura 13. Espectro de DRX para el material menor a 2 μm de la roca con meteorización intermedia

En este punto, es necesario indicar que la presencia de halloysita no había sido detectada en las muestras anteriores; esto se debe a que la génesis de la halloysita está asociada con la disolución del feldespato y precipitación bajo condiciones extremas de lixiviación (Tazaki & 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 μm para la roca con meteorización intermedia. En lo que respecta a la presencia de halloysita, es importante indicar que la halloysita de 10 \AA se diferencia de la 7 \AA por el mayor grado de hidratación de la primera, lo cual ocasiona un incremento en el espaciamiento basal. Por otro lado, en la Figura 12 puede apreciarse el mayor contenido de halloysita de 7 \AA respecto a la de 10 \AA al evaluar las intensidades alrededor del valor 10 en la escala 2 θ .

Análisis Termogravimétrico

Durante el estudio termogravimétrico se mostró un especial interés en torno a las muestras de los primeros centímetros del perfil de meteorización de Los Pijiguaos, ya que son los más expuestos al ambiente superficial y en consecuencia a la alternancia de la estación lluviosa y del período de sequía. El termograma mostrado en la Figura 14 corresponde al material residual de los primeros diez centímetros del perfil de Los Pijiguaos. En dicho termograma es claramente visible la gran pérdida de masa 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 (Gieseking, 1975).

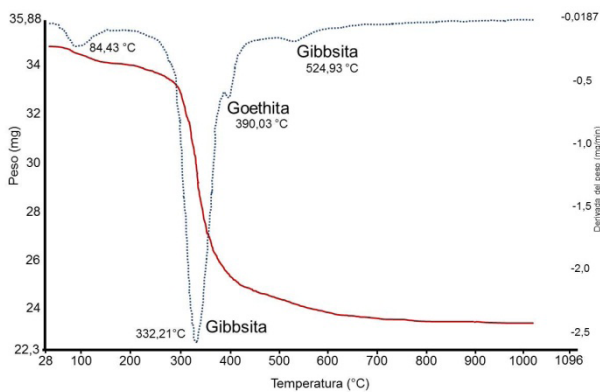


Figura 14. Termograma del material residual correspondiente al intervalo 0,0-0,1 m

Por otra parte, puede apreciarse también una pequeña pérdida de masa a los 390,03 °C, la cual corresponde a la deshidratación de la goethita para transformarse en hematita. Por otro lado, puede observarse una pérdida de masa significativa a los 84,43 °C; la cual está asociada con la expulsión de H₂O que no forma parte de la estructura química de la gibbsita.

En lo que respecta a la cristalinidad, la gran simetría correspondiente en la derivada asociada con la

deshidratación de la gibbsita, indica que en los primeros diez centímetros del perfil de Los Pijiguaos, la intensidad del proceso de meteorización permite la recrystalización de la gibbsita con un alto orden cristalino.

La Figura 15 muestra la curva de descomposición térmica para el material residual correspondiente al intervalo 36-37 m. En este puede observarse claramente el incremento significativo en el contenido de caolinita (537,52 °C). Una característica significativa, es la presencia de goethita (290,52 °C). 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.

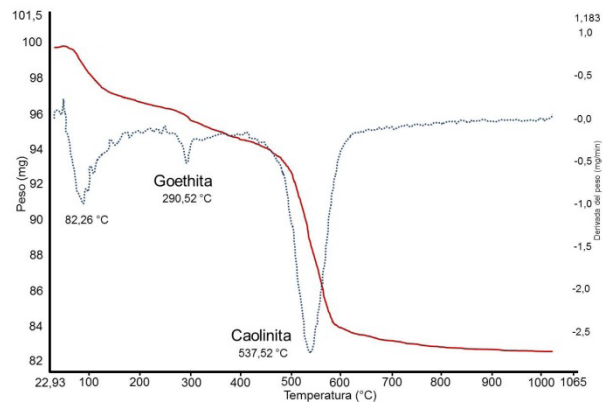


Figura 15. Termograma del material residual correspondiente al intervalo 36-37 m

Es también importante observar, la pérdida de masa a 82,26 °C, la cual está alrededor de 5,5 %. Esta puede ser debida a la deshidratación de materiales arcillosos de corto alcance (especies amorfas), pero debe haber un efecto aditivo producto de la deshidratación de halloysita hidratada (10 \AA), tal como sugieren Singer et al. (2004). De existir un aporte por parte de la halloysita en la pérdida de masa a los 82,26 °C, significaría que también debe haber una contribución de la halloysita a la pérdida de masa a los 537,52 °C, correspondiente a la caolinita. La presencia de halloysita hidratada (10 \AA) en esta muestra está sustentada por la información morfológica presentada a través de micrografías (Figura 7), en las cuales se aprecia claramente morfologías tubulares y esféricas propias de la halloysita, así como por difracción de rayos X.

A continuación se presenta la curva de descomposición térmica para la roca que presenta un grado de meteorización intermedia (Figura 16). En la misma se observan tres pérdidas significativas de masa. La pérdida más grande de masa ocurre a 521,10 °C, y es correspondiente a la halloysita, pudiendo ser confundida en la mayoría de los casos con caolinita. La manera de diferenciar entre la halloysita y caolinita, es que la segunda presenta una sola pérdida de masa entre 580 y 610 °C, la cual está asociada con la deshidroxilación con producción de una fase semicristalina (metahalloysita) y la derivada de la curva es asimétrica (Besoain, 1985). Por su parte, la halloysita puede presentarse en forma hidratada (10 Å) o en la forma deshidratada (7 Å); también conocida como metahalloysita. La forma hidratada de la halloysita (10 Å) muestra durante su descomposición térmica dos efectos marcados; el primero corresponde a una deshidratación pronunciada por la pérdida de la capa de moléculas de agua situadas entre las capas estructurales (100,56 °C) y otra pérdida muy pronunciada y asimétrica (521,10 °C) que alcanza un tamaño similar al de la primera pérdida la cual está asociada a la deshidroxilación de la red. Por su parte, la halloysita deshidratada (7 Å) sólo muestra una fuerte pérdida asimétrica producto de la deshidroxilación de la red.

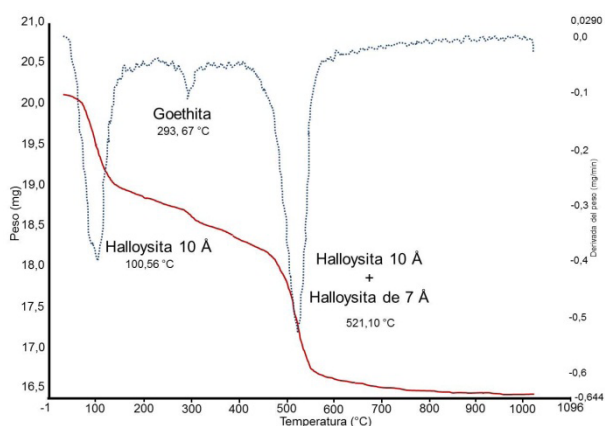


Figura 16. Termograma del material menor a 2 μm de la roca con grado de meteorización intermedia

Tomando en consideración lo anteriormente expuesto, así como la información revelada por la difracción de rayos X, en donde se indica la presencia de halloysita de 10 Å y 7 Å, podemos afirmar que la pérdida de masa que ocurre a 521,10 °C corresponde a la deshidroxilación de la red cristalina tanto de la halloysita hidratada (10 Å) como de la halloysita deshidratada (7 Å).

La presencia de ambos tipos de halloysita indica que su génesis está asociada con etapas iniciales del proceso de meteorización tal como señalan Tazaki & Fyfe (1987). Por

otra parte, la pérdida de masa correspondiente a (293,67 °C) está asociada con una goethita mal cristalizada.

Espectroscopia de Infrarrojo

En la Figura 17, se 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 cm⁻¹, 3525 cm⁻¹, 3447 cm⁻¹ y 3383 cm⁻¹ son correspondientes a la gibbsita. En lo que respecta a la banda ubicada en 3694 cm⁻¹; la misma corresponde a la caolinita. Por su parte, las tres bandas de absorción en la región de baja frecuencia (806 cm⁻¹, 747 cm⁻¹ y 530 cm⁻¹) están también asociadas con la presencia de gibbsita. Mientras que, las bandas de absorción ubicadas en 1104 cm⁻¹, 1033 cm⁻¹ y 915 cm⁻¹ son correspondientes a caolinita.

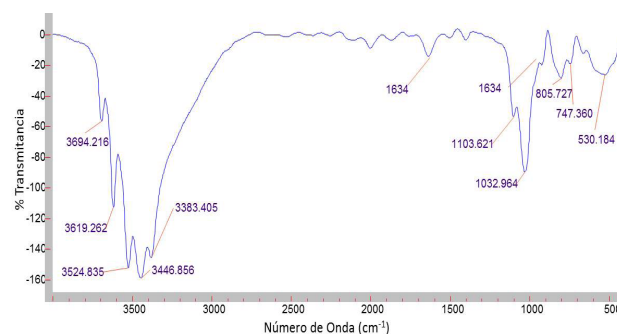


Figura 17. Espectro de IR para el material residual correspondiente al intervalo 1,9-2,0 m

Algo significativo en el espectro de la figura 17, es la aparición de una banda de absorción ubicada a 1634 cm⁻¹, la misma podría estar asociada con la presencia de enlaces Si-OH, la cual a su vez estaría relacionada a la presencia de caolinita. Sin embargo, también concuerda con vibraciones Fe-OH de la goethita (Besoain, 1985), siendo esto corroborado con la presencia de goethita y caolinita en el espectro de difracción de rayos X y en el termograma de esta misma muestra.

Es importante indicar que en la región comprendida entre 3350 cm⁻¹ y 3000 cm⁻¹, se observa un abultamiento, el cual está asociado con la absorción de longitudes de onda para especies amorfas (Rodríguez, 1998), las cuales resultan significativas, ya que no son detectadas a profundidades mayores, indicando esto una tendencia a concentrarse hacia la parte superior del perfil.

En el espectro para el material residual correspondiente al intervalo de 36-37 m (Figura 18) son apreciables cambios significativos respecto al espectro anterior. En la región de

alta frecuencia puede observarse la presencia de dos bandas de igual intensidad en 3695 cm^{-1} y 3621 cm^{-1} . Entre las dos bandas anteriores se puede notar la presencia de dos pequeñas bandas en aproximadamente 3670 cm^{-1} y 3650 cm^{-1} ; así como también la existencia de una banda bastante ancha en 3453 cm^{-1} ; todas ellas son características de la caolinita (Besoain, 1985).

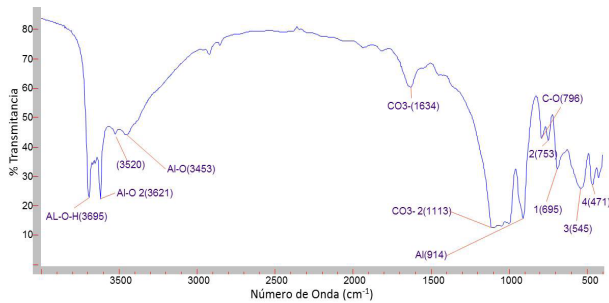


Figura 18. Espectro de IR para el material residual correspondiente al intervalo 36-37 m

Las bandas 3695 cm^{-1} , 3670 cm^{-1} y 3650 cm^{-1} se deben a la vibración de los grupos OH basales (hidroxilos libres); mientras que la banda 3621 cm^{-1} se atribuye a la vibración de OH estructurales internos (OH unidos). Por su parte, la banda ubicada en 3453 cm^{-1} parece estar influenciada por moléculas de agua y la banda 1634 cm^{-1} se debe a la deformación del momento dipolar H-O-H (Besoain, 1985). También puede apreciarse claramente una banda en 3520 cm^{-1} , la cual está asociada con la gibbsita.

En la región de baja frecuencia, la banda de 1113 cm^{-1} y el doblete a 1040 y 1010 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 470 cm^{-1} se deben a vibraciones de enlace Si-O-Al, y también son propias de la caolinita.

La Figura 19, muestra el espectro de infrarrojo para el material residual correspondiente a la roca que presenta un grado de alteración intermedia. Este espectro difiere ampliamente del espectro anterior, en la región de alta frecuencia. Al hacer una revisión general del espectro, se puede afirmar que guarda una gran similitud con el espectro de halloysita mostrado por Singer et al. (2004).

Las bandas correspondientes a 3697 cm^{-1} y 3625 cm^{-1} son características de la halloysita hidratada (10 \AA) y corresponde a vibraciones de enlace Al-OH. La manera de diferenciar la halloysita hidratada (10 \AA) de su forma no hidratada (7 \AA) o metahalloysita, es que esta última presentará el mismo porcentaje de transmitancia para las bandas 3697 cm^{-1} y 3625 cm^{-1} ; mientras que la halloysita hidratada mostrará la banda de 3697 cm^{-1} más corta que

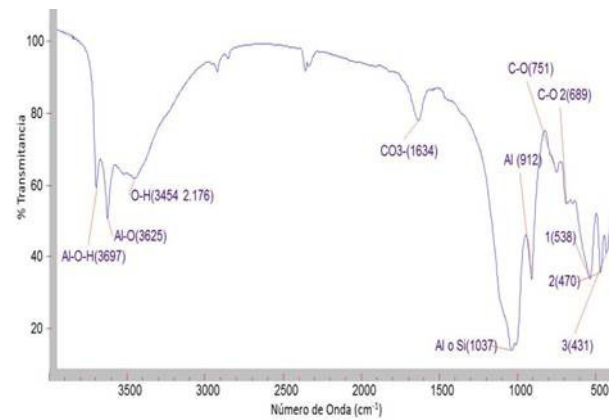


Figura 19. Espectro de IR para el material residual menor a $2\text{ }\mu\text{m}$ de la roca con meteorización intermedia

la de 3625 cm^{-1} (Besoain, 1985). Por otro lado, la banda ubicada en 3454 cm^{-1} también es característica para los tipos de halloysita, siendo asociada con la vibración del enlace O-H. De acuerdo con esto, desde el punto de vista estructural la hidrohallysita (10 \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 \AA) será $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{Si}_2\text{O}_5)$.

Para la región de baja frecuencia pueden observarse dos bandas; la primera de ellas a 538 cm^{-1} y la segunda a 470 cm^{-1} , las mismas están asociadas con la presencia de hematita. Por su parte, la banda de absorción ubicada en 1634 cm^{-1} corresponde a la presencia de moléculas de H_2O de la halloysita o moléculas de H_2O adheridas a la hematita (Besoain, 1985).

Las bandas de absorción ubicadas en 1037 , 912 , 751 , 689 , 538 , 470 y 431 cm^{-1} son características para la caolinita. La banda de 1037 cm^{-1} corresponde a las vibraciones Si-O, mientras que el resto se deben a vibraciones de enlace Si-O-Al. Es importante señalar que las bandas 538 cm^{-1} y 470 cm^{-1} , podrían tener algún aporte asociado con la presencia de hematita, ya que ambas bandas concuerdan con las vibraciones del enlace Fe-O.

El espectro correspondiente al material de la roca que presenta un grado de alteración avanzada (Figura 20), muestra claramente las bandas de absorción de la caolinita en 3694 cm^{-1} , 3670 cm^{-1} y 3650 cm^{-1} , las cuales son producidas por las vibración de los grupos OH basales; así como también la banda 3620 cm^{-1} de la caolinita atribuida a la vibración de OH estructurales internos (Besoain, 1985). De manera similar en el espectro de la Figura 19, la banda ubicada en 3448 cm^{-1} parece estar influenciada por moléculas de agua de la caolinita, así como la banda 1637 cm^{-1} . Por su parte, las bandas de 1112 , 1032 , 914 y 798 cm^{-1} también están asociadas a la presencia de la caolinita.

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

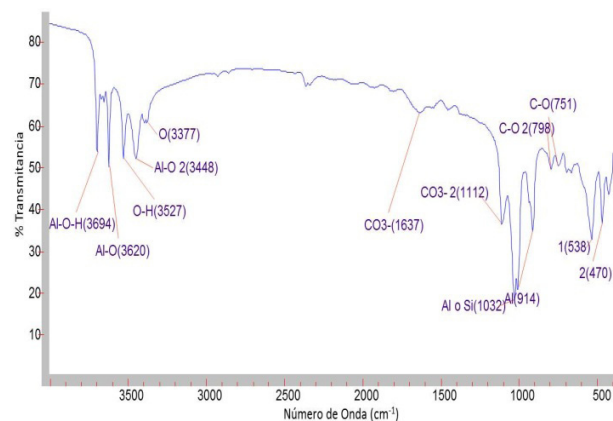


Figura 20. Espectro de IR para el material residual menor a $2\ \mu\text{m}$ de la roca con meteorización avanzada

Por último, las dos bandas ubicadas en la región de baja frecuencia, correspondientes a 538 cm^{-1} y 470 cm^{-1} , 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.

CONCLUSIONES

La síntesis de halloysita a partir de feldespato ocurre a través de un proceso de disolución del mineral primario, con la posterior cristalización y precipitación a partir de soluciones acuosas. El colapso de las estructuras de los minerales de origen ígneo como las plagioclasas comienza en planos de fractura o zonas de debilidad del cristal.

La caolinita tipo libro (vermiforme), se desarrolla a partir de feldespatos, los cuales pueden ser preservados como relictos en la estructura interna de la caolinita. La difracción de rayos X permitió identificar de manera inequívoca la existencia de halloysita hidratada ($10\ \text{Å}$) y metahalloysita ($7\ \text{Å}$) de manera simultánea; mientras que la espectroscopia de infrarrojo y el análisis termogravimétrico solo permitieron identificar halloysita hidratada.

La síntesis y evolución de la halloysita tubular comienza con la formación de agregados de partículas de aspecto botroidal (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.

La difracción de rayos X y el análisis termogravimétrico indican que en la fracción menor a $2\ \mu\text{m}$ para el material residual correspondiente al intervalo 36-37 m, así como en la roca con meteorización intermedia, existe la presencia de especies amorfas o con un bajo grado de cristalinidad las cuales poseen un alto contenido de agua estructural, siendo corroborado con los espectros de Infrarrojo.

La espectroscopia de infrarrojo permite hacer el seguimiento de especies amorfas, las cuales se acumulan hacia la parte superior del perfil.

AGRADECIMIENTOS

Al CDCH-UCV por el financiamiento otorgado a través del proyecto PI-080066612007 y a la Universidad Central de Venezuela.

REFERENCIAS

- ADAMO P., VIOLANTE, P., 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. & 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.
- BESOAIN, E. (1985). Mineralogía de arcillas de suelos. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA). San José, Costa Rica. 1216 p.
- 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.
- CERTINI, G., WILSON, M. J., HILLIER, S. J., FRESAR, A. R., DELBOS, E. (2006). Mineral weathering in trachydacitic-derived soils and saprolites involving formation of embryonic halloysite and gibbsite at Mt. Amiata, Central Italy. *Geoderma* 133. p. 173-190.
- 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.

- DUZGOREN-AYDIN, N. S., AYDIN A., MALPAS, J. (2002). Distribution of clay minerals along a weathered pyroclastic profile, Hong Kong. *Catena* 50. p. 17-41.
- EGGLETON, R. A. (1987). Noncrystalline Fe-Si-Al-Oxyhydroxides. *Clays and Clays Minerals*. Vol. 38. N° 1. p. 29-37.
- ESPIÑOZA, D. (2001). Caracterización química y morfológica de los minerales presentes en perfiles lateríticos. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Instituto de Ciencias de la Tierra. Trabajo Especial de Grado. 121 p.
- FENTAW, H. & MENGISTU, T. (1998). Comparison of Kombelcha and Bombowha kaolins of Ethiopia. *Applied Clay Science*. 13. p. 149-194.
- GIESEKING, J. E. (1975). *Soils Components, Inorganic Components*. Springer-Verlag, Vol 2, New York. 684 p.
- GONZÁLEZ DE JUANA C., ITURRALDE, J., PICARD, X. (1980). Geología de Venezuela y sus cuencas petrolíferas. Tomo 1, Foninves, p. 31-89.
- 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.
- KELLER, W. D. (1978). Kaolinization of feldspar as displayed in scanning electron micrographs. *Geology*. V. 6. p. 184-188.
- LO MÓNACO, S. & 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.
- MACKENZIE, R. C. (1957). The oxides of iron, aluminium and manganese. XII. In: The differential thermal investigation of clays. R. C. MacKenzie (ed). Mineralogical Society. 299-328 p. London.
- 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.
- MENÉNDEZ, A. (1968). Revisión estratigrafía 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. & 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.
- RIVILLO, A. D., MENDELOVICI, E., ARNSTEIN, G., 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.
- SCARCIGLIA, F., LE PERA, E., CRITELLI, S. (2005). Weathering and pedogenesis in the Sila Grande Massif (Calabria, South Italy): From field scale to micromorphology. *Catena* 61. p. 1-29.
- SINGER, A., ZAREI, M., LANGE, F. M., STAHR, K. (2004). Halloysite characteristics and formation in the northern Golan Heights. *Geoderma* 123. p. 279-295.
- 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. & 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., RAMÍREZ, A. (1990). Geochemistry of major and trace elements in Los Pijiguaos bauxite ore, Venezuela; Geochemistry of earth's surface and of mineral formation, 2nd International Symp.; July, 2-8; France; 2 p.

