

CARACTERISTICAS MORFOLOGICAS Y CRISTALOGRAFICAS DEL GRAFITO DE OSUMITA, VENEZUELA, Y SU USO COMO GEOTERMOMETRO

M. Martínez*, M. Vivas*, S. Marrero*, W. Meléndez*, G. Garbán**, A. Benavides***

RESUMEN

Muestras representativas del grafito diseminado del Cerro Osumita, Estado Cojedes, Venezuela, fueron objeto de un estudio morfológico, petrográfico y cristalográfico, con el fin de establecer el grado de cristalinidad del mineral y la temperatura máxima alcanzada por la roca.

A partir de la roca original (gneis cuarzo feldespático grafitoso de La Aguadita) se obtuvieron las fracciones enriquecidas en grafito mediante una combinación de ataque químico (HCl-HF) y físico (flotación y acumulación en interfases líquidas). El grafito obtenido mediante el procedimiento descrito, fue analizado mediante difracción de rayos X. Adicionalmente se estudió la morfología del grafito obtenido haciendo uso de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La asociación mineralógica presentada por el gneis (cuarzo - oligoclasa - hornblenda (verde) - microclino - clorita- biotita- epidota) ubica al metamorfismo alcanzado por la roca en la región superior de la facies de los esquistos verdes, en la zona de la biotita. El grafito presenta aspecto de escamas, en una concentración que oscila entre 7 y 10% en peso. El proceso de concentración utilizado permitió obtener fracciones mayores al 92% en grafito. Bajo el microscopio electrónico de barrido, los granos de grafito presentan una morfología determinada por láminas muy bien definidas y ordenadas. El índice de cristalinidad alcanzado oscila entre 68-70, con un grado de grafitización promedio de 60, y un valor del parámetro d_{002} del cristal de 3,35 Å, lo que sugiere un alto ordenamiento de la red cristalina. La temperatura máxima alcanzada por la roca, de acuerdo al grado de grafitización, es de 472 ± 27 °C.

Palabras clave: grafito, grafitización, cristalinidad, Difracción de rayos X, Venezuela.

ABSTRACT

A morphologic, petrographic and crystallographic study was performed in some representative samples of disseminated graphite of the *Cerro Osumita*, Cojedes State, Venezuela with the aim of establishing the degree of mineral crystallinity (graphitization) and the highest temperature reached by the rock.

From the original rock (*La Aguadita* quartz-feldespatic-graphitic Gneiss), fractions enriched in graphite were obtained by means of leaching with HCl-HF and physical procedures (flotation and accumulation in liquid interfaces). The isolated graphite was analyzed by X-Ray Diffraction, whereas morphology was studied by Scanning Electronic Microscopy (SEM).

The mineralogical association exhibited by the gneiss (quartz- oligoclase- hornblende (green)- microcline - chlorite- biotite- epidote) allows establishing the metamorphism of the rock in the upper zone of the green schist facies, in the biotite zone. Graphite grains present aspect of flakes, with a concentration oscillating between 7 and 10% in weight. The used enrichment process allowed obtaining fractions with more than 92% in graphi-

* Centro de Geoquímica, Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Apartado 3895, Caracas 1010 A, Venezuela. E-mail: manmarti@gea.ciens.ucv.ve

** Centro de Geología, Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Apartado 3895, Caracas 1010 A, Venezuela.

*** Centro de Geofísica, Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Apartado 3895, Caracas 1010 A, Venezuela.

te. Under Scanning Electronic Microscopy, graphite samples showed morphology dominantly as sheets, very well defined and ordered. The crystallinity index (measured by XRD) is around 58 and 60, with a mean graphitization degree of 60, suggesting a high order in the crystalline net. The higher temperature reached by the rock, according to the graphitization degree, is of 472 ± 27 °C.

Key words: *graphite, graphitization, crystallinity, X-ray diffraction, Venezuela.*

Introducción

El grafito tiene gran demanda a nivel mundial, a causa de las numerosas aplicaciones que presenta. Sin embargo, son relativamente pocos los países productores de este recurso (entre Corea, México y Madagascar mantienen casi el 90% de las reservas base de grafito a nivel mundial, Mendoza, 1996). Las reservas mundiales de este mineral se hallan en el orden de 4×10^{11} TM.

Venezuela está entre los primeros 20 países importadores de grafito puro. Anualmente se importan más de 1.700 TM del mineral, aun cuando dispone de varias mineralizaciones, algunas de ellas de interés económico, como los depósitos de Cerro Osumita, en el estado Cojedes, y de Montecano, en el estado Falcón. Debido a la existencia de diferentes variedades de grafito natural, tanto desde el punto de vista cristalográfico como morfológico, que condicionan el valor del mineral, es necesario caracterizar adecuadamente los diferentes depósitos presentes en el país.

El objetivo de este trabajo es clasificar el grafito del Gneis de La Aguadita, establecer su grado de cristalinidad y el nivel de grafitización en el material carbonáceo contenido en el gneis. Esta información es básica para establecer el valor comercial de este depósito y su potencial como futuro yacimiento de grafito. Se pretende además con este estudio, explorar la utilización del grafito como geotermómetro, comparando los valores de temperatura obtenidos con este método, con los del metamorfismo alcanzado por las rocas asociadas al complejo, establecido a través de las asociaciones mineralógicas.

Origen y evolución del grafito en rocas metamórficas

El material carbonáceo amorfo está presente en numerosas rocas sedimentarias y metamórficas como accesorio. Con el incremento del nivel de metamorfismo, las características estructurales, químicas y texturales de este material sufren numerosas transformaciones, debido en gran parte a la alta reactividad química de la materia orgánica, en rela-

ción a otros materiales presentes en la roca, como por ejemplo la sílice y los carbonatos.

La variedad de cambios que experimenta el material carbonáceo en el ámbito sedimentario puede seguirse con relativa facilidad mediante métodos petrográficos o geoquímicos convencionales (por ejemplo, reflectancia de la vitrinita, rendimiento de bitumen, detección de biomarcadores, pirólisis Rock-Eval, entre otros procedimientos). Sin embargo, al entrar al entorno metamórfico, los cambios que se suceden en el material carbonáceo, al pasar desde kerógeno en la metagénesis o antracita (variedad de carbón más evolucionada) hasta el grafito s.s. se pueden seguir apropiadamente a través de la difracción de rayos X. Otras técnicas ensayadas para caracterizar material grafitoso son: espectroscopia Raman (Leech y Ernst, 1998), espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C en estado sólido, espectrometría de masas (isótopos estables en grafito, Hoefs y Frey, 1976) y el análisis térmico diferencial (Luque et al., 1998).

El grafito puede ser utilizado como indicador del grado de metamorfismo en rocas cuya composición química no permita el desarrollo de minerales índices, y en rocas que hayan sufrido polimetamorfismo o metamorfismo retrógrado (Tagiri *et al.*, 2000). Este hecho es debido a que la grafitización de la materia orgánica es un proceso continuo que se incrementa de manera irreversible con el aumento de la temperatura. En este sentido, como el proceso de grafitización es irreversible, cualquier indicador del grado de metamorfismo basado en la cristalinidad del grafito no será afectada por procesos retrógrados, y sólo registrará las condiciones más altas del metamorfismo alcanzado, siendo, por consiguiente, más significativo que otros métodos geotermométricos.

Variedades y clasificación del grafito

Se conocen algunas variedades de grafito, dependiendo de su morfología y forma de presentación en la roca. El grafito amorfo, que es el más común en la naturaleza, se presenta en forma nebular, visto en sección fina, a veces con estructura microcristalina

(French, 1964); una segunda variedad es el grafito en escamas, resultante de un mayor grado de cristalización. También se reconoce el grafito esferoidal, el cristalino, y el pseudomorfo del diamante; estos últimos son poco comunes. El grafito en escamas procede del metamorfismo de alto grado, en elevadas condiciones de presión y temperatura. Por el contrario, el grafito amorfo, mucho más común, es generado por metamorfismo regional de bajo grado (filitas) y de contacto en estratos de carbón y de lutitas carbonosas.

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

1. Material carbonáceo amorfo.
2. Material carbonáceo asfáltico.
3. Grafito d («desordenado»).
4. Grafito.

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

1. Grafito totalmente ordenado, con un pico muy intenso 002, a 3,35-3,36 Å, presencia de otras reflexiones.

2. Grafito d1, con un pico 002 relativamente intenso a 3,35-3,36 Å, pero que está notablemente ensanchado hacia ángulos más bajos. Otras reflexiones, diferentes a la 002 están ausentes.

3. Grafito d2, donde el pico 002 es ancho y con un espaciamiento mayor (~ 3,5 Å).

4. Grafito d3, corresponde a muestras donde el pico 002 presenta una banda muy ancha, con picos de baja intensidad y un espaciamiento medio de 3,50-3,75 Å. Como grafito d3 se consideran, dentro de esta clasificación, los asfaltos y los materiales orgánicos muy poco evolucionados, esencialmente amorfos.

Diversos factores han sido identificados como responsables del grado de cristalinidad alcanzado por el grafito: la temperatura (Winkler, 1976); la presión (Oberlin, 1980), esfuerzos dirigidos (Wilks *et al.*, 1993); duración del evento metamórfico, tipo de kerógeno inicial (Ross y Bustin, 1990), de la presencia de silicatos que actúan como catalizadores del proceso de grafitización (Hoefs y Frey, 1976) y la composición de la fase fluida (Rumble y Hoering, 1986). La interpretación de la historia metamórfica puede complicarse por la presencia de diferentes tipos de material carbonáceo: si el material sedimentario parental poseía materia orgánica grafitizable y no grafitizable simultáneamente, los espectros de difracción de rayos X mostrarán un patrón complejo (Buseck y Bo-Jun, 1985).

Recientemente, Tagiri *et al.* (2000) utilizaron el grado de grafitización (*Graphitization Degree*, GD)

y otros parámetros derivados de la cristalinidad del material carbonáceo contenido en el cinturón metamórfico de Sanbagawa (Japón) para establecer un modelo de cartas barajadas (*shuffled cards structure*), buscando explicar las diferencias en zonas de metamorfismo entre las fajas de rocas separadas por fallamientos.

El grafito es, por consiguiente, un mineral sensible al grado de metamorfismo alcanzado; su caracterización permite obtener valores de temperatura o presión, estimados con una razonable precisión. Su caracterización y estudio, ya sea geoquímico (elementos traza), morfológico (microscopía electrónica de barrido) mineralógica (petrografía) y cristalográfica (difracción de rayos X) permite obtener información relevante acerca del origen y evolución del mineral. Y a través de él, puede obtenerse información genética y evolutiva de las rocas que lo contienen. Es necesario, sin embargo, ser muy cauteloso con su uso indiscriminado, pues son numerosos los factores que influyen en la cristalinidad del grafito, como ya se expuso, de modo que su uso como geotermómetro debe restringirse a regiones discretas.

Difracción de rayos X

Varios parámetros extraídos del análisis por difracción de rayos X (DRX) permiten determinar el grado de cristalinidad alcanzado por el grafito. Uno de los más sencillos es el llamado Índice de Cristalinidad (I_c) propuesto originalmente por Landis (1971):

$$I_c = 2 \times h_{002} / w_{002} \quad (1)$$

donde h_{002} y w_{002} son la altura y la base, respectivamente, del «pico» o reflexión 002 en el difractograma del grafito. A partir del análisis del difractograma también puede obtenerse el espesor del cristal (L_c), mediante la ecuación de Scherrer:

$$L_c = \frac{[k\lambda]}{\beta_{002}} \cos \theta \quad (2)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación utilizada; k es una constante cuya magnitud es 0,9 para el grafito; β_{002} es el valor del ancho del pico d_{002} en la mitad de la altura, expresado en radianes, y θ es el ángulo de difracción, obtenido a partir del difractograma para el pico en cuestión. El parámetro L_c representa una medida del número de láminas de grafeno apiladas en el cristal, y por consiguiente, a medida que su número incrementa, es mayor el espesor del cristal.

Un tercer parámetro es el Grado de Grafitización (GD), obtenido a partir de la ecuación de Tagiri (1981):

$$GD = \frac{[d_{002} - 3,70]}{\log \left[\frac{L_c}{1.000} \right]} \times 10 \quad (3)$$

A su vez, el grado de grafitización se relaciona con la temperatura de cristalización (máxima temperatura alcanzada durante el metamorfismo) a partir de las siguientes ecuaciones, deducidas empíricamente por Wada *et al.* (1994), a partir de un estudio general efectuado en el cinturón metamórfico de Ryoike, en Japón central:

$$T (^{\circ}\text{C}) = 3,8 \text{ GD} + 200 \quad (4)$$

$$T (^{\circ}\text{C}) = 3,2 \text{ GD} + 280 \quad (5)$$

La ecuación 4 se aplica en rocas cuyo protolito sedimentario estuvo conformado por calizas, mientras que la ecuación 5 se utiliza en rocas derivadas de un protolito pelítico. Estas relaciones fueron obtenidas a partir del análisis del grado de grafitización en 86 muestras de roca, tanto pelíticas como calizas, y afectadas tanto por metamorfismo regional como por la presencia de una aureola de metamorfismo de contacto. En la obtención de las ecuaciones los autores utilizaron valores de temperatura del metamorfismo derivadas tanto de geotermómetros convencionales (fraccionamiento isotópico de carbono, geotermómetro calcita-grafito), como por la paragénesis mineral.

Marco geológico

Desde el punto de vista geológico, la región nord-central de Venezuela está dominada por una provincia ígneo-metamórfica sumamente compleja, denominada Sistema Montañoso del Caribe. El macizo central fue subdividido geológicamente por Menéndez (1965) en cuatro fajas tectónicas, ampliada posteriormente a ocho por Bell (1968) en base a los rasgos estructurales observados en el área. Más recientemente, la región de estudio ha sido dividida en diferentes franjas o cinturones tectonoestratigráficos, que exhiben un rumbo casi E-W y, desde el norte hacia el sur se denominan (Ostos *et al.*, 2001):

1. *Islas Holandesas y Venezolanas*: están constituidas por rocas ígneas de origen oceánico, de edad Cretácico Temprano, que coexisten con rocas de arcos de islas de edad Cretácico Tardío.

2. *Cordillera de la Costa-Serranía del Litoral*: este terreno consiste en un basamento granítico de edad Precámbrica y una cobertura metasedimentaria mesozoica. Las rocas más antiguas fueron sometidas

a un evento metamórfico de alta relación P/T, al que se sobrepuso luego un metamorfismo de P/T intermedia que afectó a todo el conjunto litológico.

3. *Cinturón tectónico de Caucagua-El Tinaco*: está conformado por un basamento de edad Paleozoica, una cobertura metasedimentaria Pérmica y por una asociación Cretácica de rocas metavolcánicas, y metasedimentarias. Las rocas del basamento fueron afectadas por un metamorfismo de baja relación P/T correspondiente a la facies de la anfibolita. Las secuencias Paleozoicas y Mesozoicas exhiben las evidencias de haber estado sometidas a las condiciones de metamorfismo de la facies de los Esquistos Verdes.

4. *Cinturón tectónico de Paracotos*: está constituido por secuencias sedimentarias tipo flysch acompañadas por mega-lentes de serpentinitas y ofiolitas desmembradas de edad Cretácico Tardío (Campaniense-Maastrichtiense) a Paleoceno, que fueron afectadas localmente por un metamorfismo de muy bajo grado.

5. *Cinturón tectónico de Villa de Cura*: este terreno consiste principalmente en metasedimentos y meta-volcanoclásticas, volcánicas de arcos de islas y plutones máficos a ultramáficos, de posible edad Cretácico Temprano, que fueron afectados por un evento metamórfico de alta relación P/T al que se sobrepuso un metamorfismo de P/T intermedia.

6. *Frente de Montañas de Guárico*: contiene secuencias sedimentarias no metamorizadas con edades que oscilan entre Cretácico Tardío y Oligoceno. Las rocas más antiguas representan ambientes marinos de aguas relativamente profundas, sobre las que se depositan secuencias flysch y posteriormente unidades de ambientes más someros hasta llegar a medios transicionales y continentales.

Las rocas que contienen grafito en el estado Cojedes se hallan dentro de la franja tectónica de Caucagua-El Tinaco. Este complejo, ubicado entre la franja de Cordillera de la Costa al norte, y el Frente de Montañas de Guárico al sur, presenta dos unidades metasedimentarias, denominadas Gneis de La Aguadita, y Esquistos de Tinapú (fig. 1, González de Juana *et al.*, 1980).

El Gneis de la Aguadita constituye la parte más antigua del complejo, de probable origen volcano-sedimentario. Está constituido principalmente por la intercalación de gneises hornbléndicos, gneises biotíticos, anfibolitas y rocas graníticas. La unidad es una alternancia de capas máficas y félsicas de 5 a 30 centímetros de espesor promedio, que alcanza raras veces hasta 1 metro; esta alternancia, de colores contrastantes, produce el aspecto bandeado del gneis. Las capas félsicas (rocas cuarzo-plagioclásicas) suelen ser más delgadas que las máficas (gneis hornbléndico-cuarzo-oligoclásico y anfibolitas).

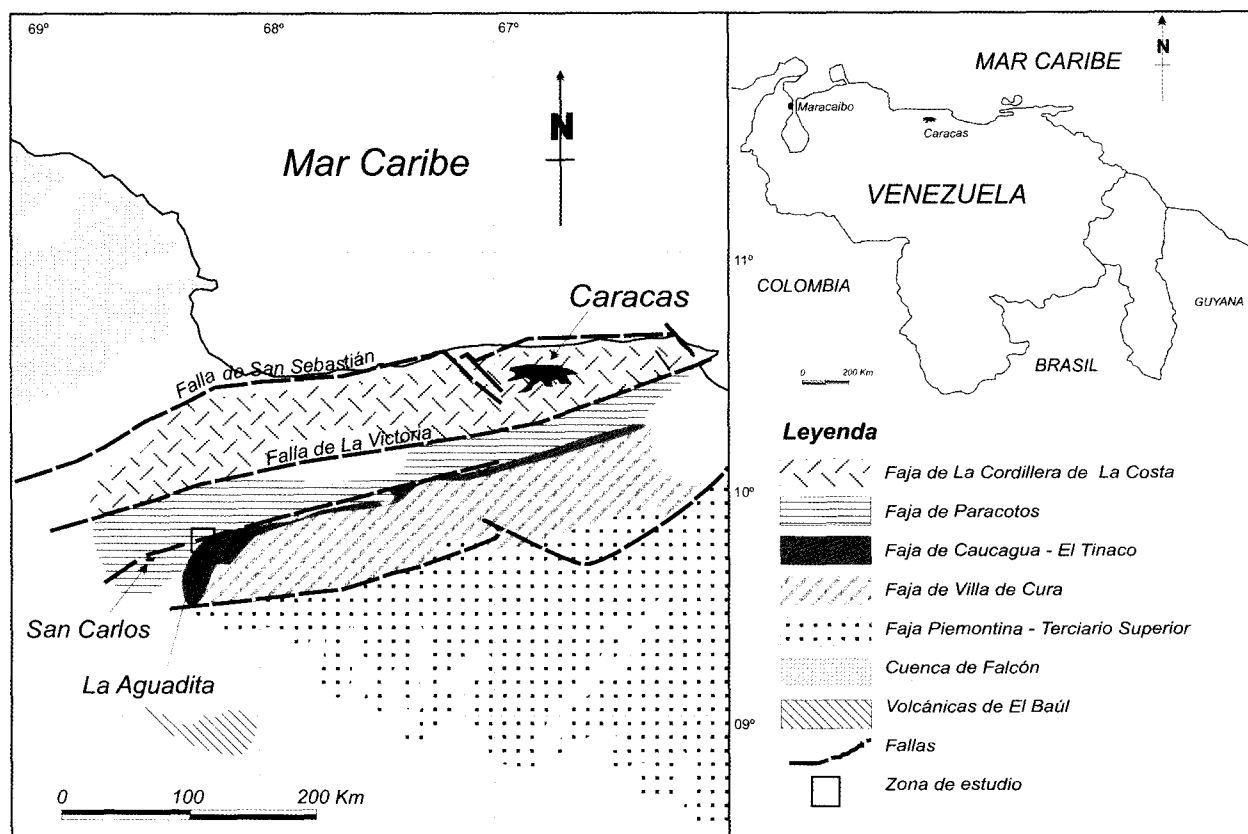


Fig. 1.—Mapa geológico simplificado de la zona norte-central de Venezuela, mostrando los principales rasgos tectónicos y la ubicación de la zona de estudio.

Entre ambos tipos hay transiciones, particularmente entre los gneises hornabléndicos y los biotíticos, que pasan de uno a otro en una misma capa. Los primeros abundan más que los segundos y éstos a su vez más que las anfibolitas. En su parte superior, la unidad contiene capas de esquistos cuarzo-plagioclásico-cloríticos y conglomerados esquistosos con cantos de cuarzo y rocas graníticas.

La composición mineralógica del Gneis de La Aguadita está gobernada por plagioclasas (25-70%), principalmente oligoclasa (promedio 18-27% An). Los feldespatos se hallan presentes como porfiroblastos y neoblastos recrystalizados. Las asociaciones mineralógicas predominantes en la unidad son (Rojas, 1989):

Tipo litológico: gneises cuarzo-feldespáticos:

— Cuarzo + oligoclasa + hornblenda (verde) ± microclino ± clorita ± biotita ± epidota ± actinolita.

— Cuarzo + oligoclasa + biotita + epidota ± hornblenda (verde) ± granate.

— Cuarzo + oligoclasa ± microclino ± clorita ± epidota ± moscovita.

— Cuarzo + oligoclasa ± hornblenda (verde) ± epidota.

Tipo litológico: anfibolitas:

— Oligoclasa + hornblenda (verde a parda) ± cuarzo + clorita ± epidota ± biotita.

— Oligoclasa + hornblenda (verde a parda) ± clorita ± epidota.

El grafito se halla usualmente como mineral accesorio, si bien algunas muestras llegan a contener niveles de concentración variables, que oscilan entre 2 y 13%.

El Gneis de La Aguadita aparentemente representa una secuencia sedimentaria con cantidades menores de adiciones volcánicas; las capas máficas se derivaron posiblemente de una secuencia lutítico-grauváquica, las félsicas de ftanitas impuras, y las anfibolitas de tobas básicas. Presenta además intrusiones de cuatro plutones trondhjemíticos. Según González de Juana *et al.* (1980), las asociaciones mineralógicas presentes en el gneis de La Aguadita corresponden a la facies de las anfibolitas epidóticas.

Materiales y métodos

Un total de 5 muestras de gneises, fueron tomadas en diferentes afloramientos del Gneis de La Aguadita, en el cerro Osumita. En el proceso de colección de las muestras se tuvo especial cuidado de descartar los primeros 5-10 cm de roca expuesta en el afloramiento, tomando sólo muestras frescas, sin indicios de meteorización. Las muestras de roca fueron pulverizadas en un equipo Shatterbox con vial de carburo de tungsteno. El proceso de enriquecimiento en grafito consistió en una combinación de métodos físicos y químicos, que probó ser más eficiente que los métodos físicos o químicos por separado. La muestra pulverizada es tratada inicialmente con una mezcla de HCl y HF concentrados, a fin de eliminar buena parte de la matriz mineral silicatada. El residuo es lavado varias veces, y si es preciso, se somete nuevamente al tratamiento ácido. Posteriormente, el residuo es llevado a un embudo de separación conteniendo agua y ciclohexano, en volúmenes iguales. En estas condiciones, el grafito se ubica preferencialmente en la interfase agua-ciclohexano, separándose así de las impurezas minerales aún presentes. Este procedimiento es en esencia, una modificación del método de Bonijoly *et al.* (1982). La figura 2 muestra un esquema resumido del método experimental utilizado.

El proceso combinado de ataque químico inicial, seguido de la separación física mediante una interfase agua-ciclohexano, permitió obtener fracciones grafitosas con un enriquecimiento de hasta 12 veces el tenor original del mineral. De esta manera, se pudo obtener una fracción grafitosa con 92% en grafito, a partir de una roca cuyo tenor inicial en grafito no llegó en ningún caso a más de 8,5%.

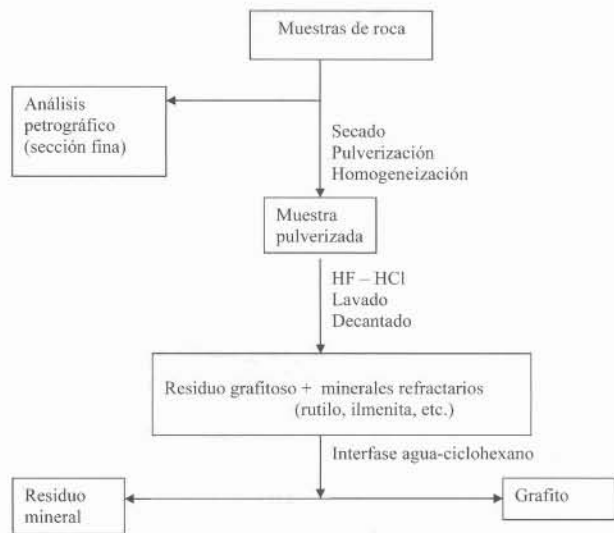


Fig. 2.—Esquema experimental empleado en el presente trabajo.

El concentrado de grafito fue sometido a los siguientes análisis: %C (UIC Coulometrics), DRX (Siemens D8 Advanced), y Microscopia electrónica de barrido (Hitachi S-500).

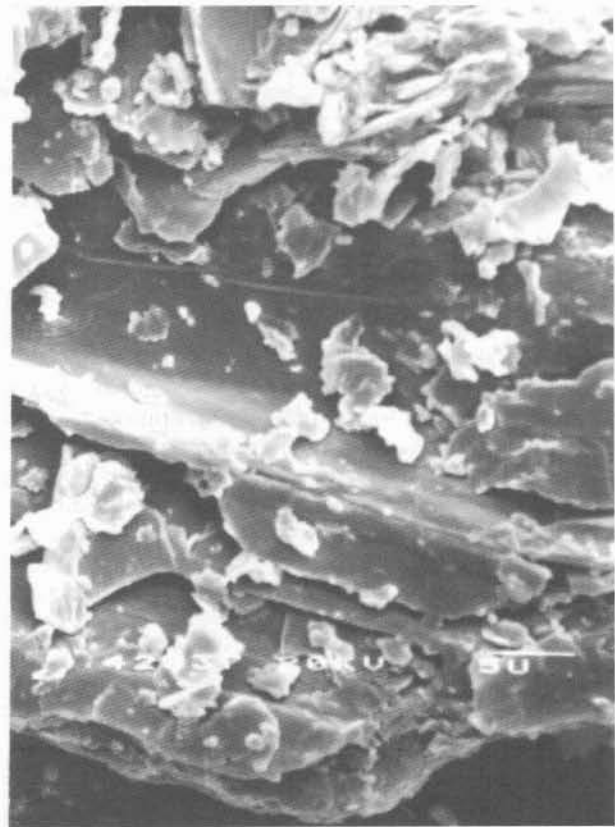
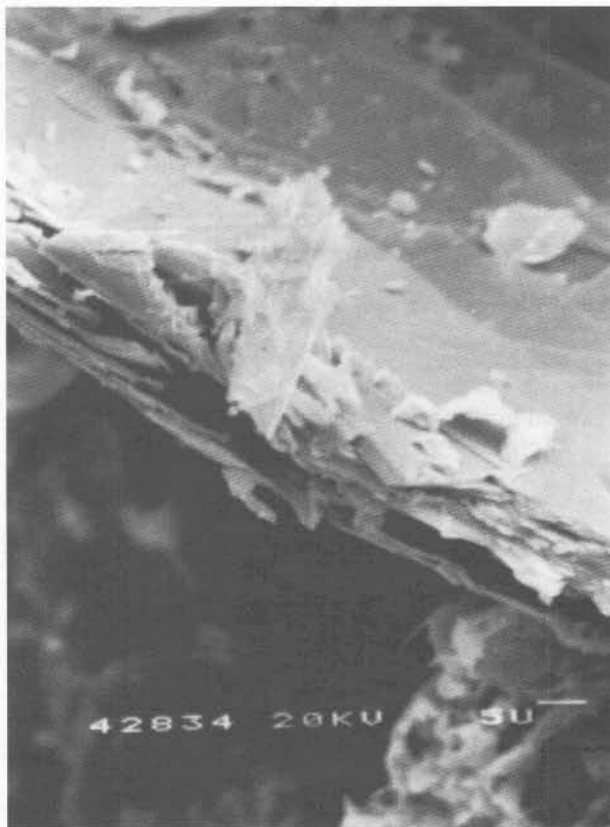


Fig. 3.—Micrografía del grafito de Osumita.

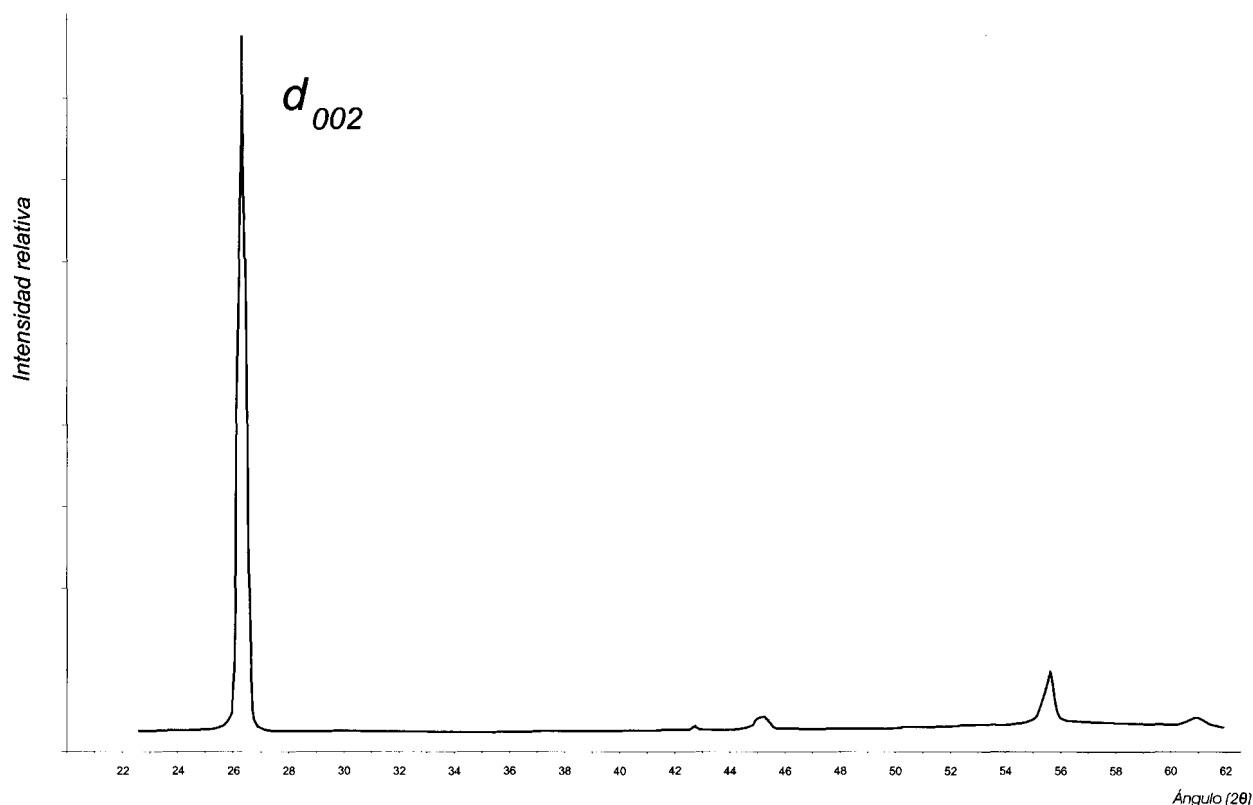


Fig. 4.—Difractograma del grafito de Osumita.

Resultados y discusión

Petrografía

El Gneis de La Aguadita se puede clasificar formalmente como un gneis cuarzo-feldespático grafitoso. El análisis petrográfico de las muestras permitió reconocer cuarzo (mono y policristalino), microclino, oligoclasa, clorita, moscovita, epidota, grafito y biotita. El grado metamórfico alcanzado, determinado a partir de las asociaciones mineralógicas, llega a la facies de esquistos verdes, zona de la biotita. En las secciones finas el grafito aparece en forma de hojuelas, láminas o escamas bien diferenciadas, de hasta 3 mm de longitud.

Análisis del grafito mediante Microscopía electrónica y DRX

El análisis morfológico del grafito estudiado (fig. 3) permite apreciar láminas bien diferenciadas y estructuradas, proporcionando así una idea preliminar del grado de cristalinidad alcanzado. Este

hecho queda confirmado por el difractograma correspondiente al concentrado grafitoso (fig. 4). Varias observaciones apuntan hacia un material grafitoso altamente estructurado y organizado: la perfecta definición de los picos y la alta resolución del pico de difracción 002 del grafito, a un ángulo 2θ de $26,3^\circ$ (K_α Cu). Este valor corresponde a una distancia interatómica (d_{002}) de $3,36 \text{ \AA}$. Por tanto, el material grafitoso de Osumita corresponde a un grafito bien cristalizado, según la clasificación de French (1964) y de Landis (1971).

La tabla 1 presenta el resultado de algunos cálculos establecidos a partir de relaciones obtenidas por el difractograma. Los distintos parámetros apoyan la idea básica de un grafito bien estructurado, de gran espesor, bien cristalizado, y con un alto grado de grafitización. La representación del espaciamiento obtenido en Ångström, vs. la relación de la altura del pico 002 a su ancho a la mitad de su altura, ubica al grafito de Osumita en el campo correspondiente a una estructura bien ordenada (fig. 5a). Por otra parte, la representación del espaciamiento d_{002} vs. L_c , propuesto por Tagiri *et al.* (2000) las ubica en el campo correspondiente a

Tabla 1.—Parámetros obtenidos a partir del difractograma del grafito del Cerro Osumita

Parámetro	Grafito de Osumita					Material carbonáceo*
d_{002} (Å)	3,36	3,35	3,36	3,35	3,36	3,46
Índice de Cristalinidad (I_c)	68	70	68	69	68	5
Espesor del cristal (L_c)	265 Å	290 Å	265 Å	305 Å	255 Å	35 Å
Grado de grafitización (GD)	57	63	59	66	56	20
Temperatura (°C) —rocas pelíticas—	462	481	470	491	460	344

* Muestra grafitosa de Kempis (Edo. Miranda, Venezuela), de muy bajo grado evolutivo, colocada como referencia.

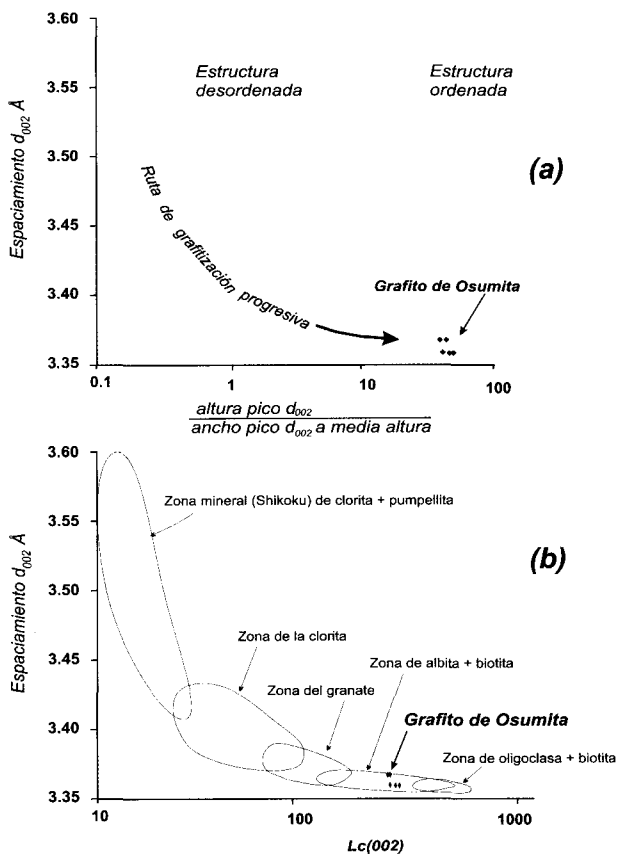


Fig. 5.—(a) Espaciamento d_{002} vs. la razón de la altura del pico 002 a su ancho medido a la mitad de su altura (según Diessel *et al.*, 1978). (b) Espaciamento d_{002} vs. L_c , mostrando las diferentes zonas mineralógicas (según Tagiri *et al.*, 2000).

la zona de la biotita, de la facies de los esquistos verdes (fig. 5b).

Relación entre la temperatura obtenida y el grado de metamorfismo

Debido al origen pelítico del Gneis de La Aguadita, se aplicó la ecuación 5 mostrada previamente para

el cálculo de la temperatura máxima alcanzada por el grafito contenido en esta litología. La temperatura máxima de cristalización alcanzada es de 472 ± 27 °C, que corresponde de manera aproximada a la zona superior del campo de la facies de los esquistos verdes, en el diagrama P-T, colindando con la facies de la anfibolita epidótica (fig. 6). Por otra parte, la información petrográfica es consistente con la temperatura hallada a través del grafito: la hornblenda verde, predominante en las litologías del Gneis de La Aguadita, corresponden a «temperaturas medias» según Miyashiro (1973). La variedad oligoclasa dominante en las plagioclasas, con un contenido en An entre 20 y 30% son indicativas, según el mismo autor, a terrenos de baja presión. Tomando en cuenta lo antes señalado, y las asociaciones mineralógicas establecidas, se tiene que las litologías pertenecientes a esta unidad han sido afectadas por un metamorfismo correspondiente a la facies de la anfibolita epidótica, con una relación P/T de intermedia a baja (Miyashiro, 1973), en la facies de transición o zona del almandino (Turner, 1981), o según Winkler (1978), a un grado metamórfico bajo a medio. A falta de un indicador barométrico más preciso, se estima que la máxima presión sufrida por la unidad osciló entre los 0,4 y 0,5 GPa (4 y 5 Kb).

Los valores de temperatura obtenidos son significativamente menores a los precisados en los métodos industriales de obtención de grafito cristalino. Sin embargo, en el entorno metamórfico natural, los procesos de grafitización suceden a temperaturas menores: Landis (1971) señala que la grafitización se inicia a temperaturas de al menos 300 °C, y con aparición de grafito perfectamente cristalino a 450 °C. Diessel *et al.* (1978) puntualizan que la grafitización comienza dentro de la zona de la clorita de la facies de los esquistos verdes, y se completa antes del inicio de la facies de la anfibolita, es decir, a temperaturas que oscilan entre 380 y 450 °C, para presiones entre 0,2 y 0,3 GPa (2 y 3 Kb).

El valor de temperatura es cónsono con el grado de metamorfismo determinado a través de la paragénesis mineral. No obstante, es preciso tener en cuenta las limitaciones del método:

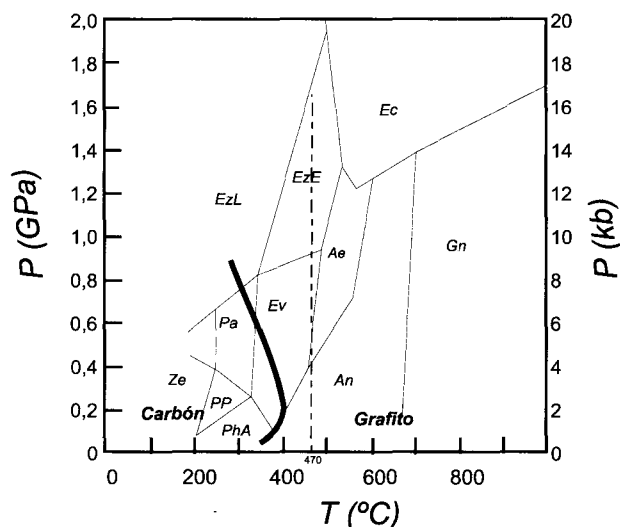


Fig. 6.—Diagrama P-T con los campos de las diferentes facies metamórficas. Ze = Facies de la zeolita; PP = Facies de prehnita-pumpellita; Pa = Facies de pumpellita-actinolita; EzL = Facies de esquistos azules-lawsonita; PhA = Facies de prehnita-actinolita; Ev = Facies de esquistos verdes; EzE = Facies de los esquistos azules epidóticos; An = Facies de la anfibolita; Ae = Facies de la anfibolita epidótica; Ec = Facies de las eclogitas; Gn = Facies de la granulita. (Yardley, 1989) La línea punteada representa el valor de temperatura hallado en el presente trabajo para el grafito de Osumita. Se ha representado además la división aproximada carbón-grafito (Tagiri y Oba, 1986). La zona sombreada corresponde al campo P-T en que el GD del grafito varía entre 55-65. El GD del grafito de Osumita es 59.

a) El valor de temperatura corresponde al «pico» metamórfico o clímax del metamorfismo.

b) No se tiene un estimador confiable de la presión alcanzada, por lo que siempre existirá un cierto grado de imprecisión en la ubicación de la roca en el campo P-T.

Una de las limitaciones obvias del método es la presencia de grafito en la litología a estudiar. Sin embargo, dado su carácter de mineral accesorio en rocas metasedimentarias que incluyeron materia orgánica, es bastante frecuente su presencia. Se requiere disponer de al menos un 0,5% en peso de grafito, medido como porcentaje de carbono total, para aplicar la técnica de flotación y ataque químico que permite la concentración del mineral. No es requerido obtener fracciones puras de grafito: con fracciones en las que el tenor de este mineral sobrepase el 30% en peso, se pueden obtener difractogramas satisfactorios.

Conclusiones

El grafito diseminado presente en el Gneis de La Aguadita, está constituido por escamas o láminas

bien definidas. El análisis morfológico así como los parámetros derivados de DRX permiten caracterizarlo como un grafito bien cristalizado, con un alto grado de ordenamiento molecular.

La máxima temperatura de cristalización alcanzada por el grafito llegó a 470 ± 30 °C. Este valor, en asociación con los indicadores barométricos generales (% An de las plagioclasas y la coloración de la hornblenda) sugiere que el metamorfismo alcanzado por el Gneis de La Aguadita se corresponde con la zona de la biotita, en la parte central - superior de la Facies de los Esquistos Verdes.

La técnica de difracción de rayos X probó ser adecuada para caracterizar en forma rápida y no destructiva al grafito. La información arrojada permitió utilizar al grafito como geotermómetro, en la estimación de los valores de temperatura máxima alcanzada por la roca que contiene este mineral.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el *Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas* (CONICIT), a través del proyecto S1-98003208. Los autores agradecen al Dr. Ramón Sifontes la lectura crítica del manuscrito. Los evaluadores anónimos aportaron importantes ideas que sirvieron para mejorar notablemente el manuscrito original.

Referencias

- Bell, J. S., 1968-b. Geología del área de Camatagua. *Bol. Geol.*, Caracas, 9: 291-440.
- Bonijoly, M., Oberlin, M., Oberlin, A. (1982). A possible mechanism for natural graphite formation. *Intern. J. Coal Geology*, 1: 283-312.
- Buseck, P., Bo-Jun, H. (1985). Conversion of carbonaceous material to graphite during metamorphism: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49: 2003-2016.
- Diessel, C., Brothers, R., Black, P. (1978). Coalification and Graphitization in high-pressure schists in New Caledonia. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 68: 63-78.
- French, B. (1964). Graphitization of organic material in a progressively metamorphosed Precambrian iron formation. *Science*, 146: 917-918.
- González de Juana, C., Iturralde de A. J., Picard, X. (1980). *Geología de Venezuela y sus cuencas petrolíferas*. Ediciones Foninves, Caracas, 1.031 págs.
- Hoefs, J., Frey, M. (1976). The isotopic composition of carbonaceous matter in a metamorphic profile from the Swiss Alps. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40: 945-951.
- Landis, C. (1971). Graphitization of dispersed carbonaceous materials in metamorphic rocks. *Lithos*, 14: 215-224.
- Leech, M., Ernst, W. (1998). Graphite pseudomorphs after diamond? A carbon isotope and spectroscopic study of graphite cuboids from the Maksyutov Complex, south Ural Mountains, Russia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62: 2143-2154.

- Luque, F., Pasteris, J., Wopenka, B., Rodas, M., Barrenechea, J. (1998). Natural fluid-deposited graphite: Mineralogical characteristics and mechanisms of formation. *Amer. J. Sci.*, 298: 471-498.
- Menéndez, V. (1965). Geología del área de El Tinaco, centro-norte del estado Cojedes, Venezuela. *Bol. Geol.*, Caracas, 6: 417-543.
- Mendoza, T. (1996). Usos de los principales minerales no metálicos: industriales y de construcción. *Bol. Geol.*, Caracas, 110 págs.
- Miyashiro, A. (1973) *Metamorphism and metamorphic belts*. London, George Allen & Unwin, 42 págs.
- Oberlin, A. (1984). Carbonization and graphitization. *Carbon*, 22: 247-277.
- Ostos, M., Yoris, F., Ave Lallemand, H. (2001). Overview of the Geology in the southeast Caribbean/South America plate boundary zone. G.S.A. Special Paper, Caribbean/South America plate interaction, Venezuela, 51 págs.
- Rodríguez, S. (1986). *Recursos Minerales de Venezuela*. Boletín de Geología, 15, nº 27. Ministerio de Energía y Minas, 228 págs.
- Rojas, A. (1989). *Geología del Cinturón tectónico Caucaagua - El Tinaco, al sur de la Peridotita de Tinaquillo, Estado Cojedes*. Tesis de Grado, Escuela de Geología, Minas y Geofísica, Universidad Central de Venezuela, 145 págs.
- Ross, J., Bustin, R. (1990). The role of strain energy in creep graphitization of anthracite. *Nature*, 343: 58-60.
- Rumble, D., Hoering, T. (1986). Carbon isotope geochemistry of graphite vein deposits from New Hampshire, U.S.A. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50: 1239-1247.
- Tagiri, M. (1981). A measurement of the graphitizing-degree by the X-ray powder diffractometer. *J. Japan Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol.*, 76: 345-385.
- Tagiri, M., Oba, T. (1986). Hydrothermal syntheses of graphite from bituminous coal at 0.5-5 Kbar water vapour pressure and 300-600 °C. *J. Japan Assoc. Mineral. Pet. Econ. Geol.*, 81: 260-271.
- Tagiri, M., Yago, Y., Tanaka, A. (2000). Shuffled-cards structure and different P/T conditions in the Sanbagawa metamorphic belt, Sakuma-Tenryu area, central Japan. *Island Arc*, 9/2: 188-203.
- Wada, H., Tomita, T., Matsuura, K., Iuchi, K., Ito, M., Morikiyo, T. (1994). Graphitization of carbonaceous mater during metamorphism with references to carbonate and pelitic rocks of contact and regional metamorphisms, Japan. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 118: 217-228.
- Wilks, K., Mastalerz, M., Bustin, R., Ross, J. (1993). The role of shear strain in the graphitization of a high volatile bituminous and an anthracitic coal. *Int. J. Coal Geol.*, 22: 247-277.
- Winkler, H. (1976). *Petrogenesis of metamorphic rocks*. Springer Verlag, 5th Edition, New York, 348 págs.
- Yardley, B. (1989). *Introduction to Metamorphic Petrology*. Prentice-Hall New York, 248 págs.

Recibido el 5 de mayo de 2003.

Aceptado el 10 de diciembre de 2003.