

MINERALES ARCILLOSOS MARCADORES DE PROCESOS TERMODINÁMICOS EN NIVELES LODOLÍTICOS DEL CRETÁCEO INFERIOR, REGIÓN DE RÁQUIRA, BOYACÁ, CORDILLERA ORIENTAL DE COLOMBIA

CLAY MINERALS AS THERMODYNAMIC MARKERS IN LOWER CRETACEOUS MUDSTONES IN THE REGION OF RÁQUIRA, BOYACÁ, COLOMBIAN EASTERN CORDILLERA

Sergio Gaviria¹, Gustavo Sarmiento¹ & Manuel Sánchez²

*¹ Profesor Asociado PhD, Departamento de Geociencias, Universidad Nacional de Colombia,
sgaviriam@unal.edu.co, gasarmientop@unal.edu.co*

² Geólogo, Universidad Nacional de Colombia, mfsanchezm@unal.edu.co

Gaviria, Sergio; Sarmiento, Gustavo & Sánchez, Manuel (2014): *Minerales Arcillosos Marcadores de Procesos Termodinámicos en Niveles Lodolíticos del Cretáceo Inferior, Región de Ráquira, Boyacá, Cordillera Oriental de Colombia*. GEOLOGÍA COLOMBIANA, Vol. 37. Bogotá, Colombia. pp 63-75.

Manuscrito recibido: 9 de septiembre de 2011; aceptado: 26 de octubre de 2013.

Resumen

Las lodolitas marinas del Cretáceo Inferior que afloran en la región de Ráquira, Boyacá, están constituidas por una asociación de minerales arcillosos que reflejan diferentes procesos a los cuales fueron sometidas las rocas durante su génesis y enterramiento. Las unidades objeto de este estudio corresponden a las Formaciones San Gil Superior y Churuvita, y se presentan los resultados obtenidos en niveles lodosos de ambas unidades, por técnicas de caracterización basadas en Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Infrarroja (FTIR), Fluorescencia de Rayos X (FRX) y análisis textural.

Los cambios mineralógicos reflejan aumentos anómalos en presión y/o temperatura progresivamente más intensos hacia la parte inferior de la secuencia sedimentaria, incremento en el grado de cristalinidad para la serie caolinita-dickita-pirofilita, aparición de estructuras interestratificadas tipo illita-esmectita con bajo nivel de ordenamiento Ro (reichweite), clorita-esmectita (corrensita), vermiculita-clorita, y un aumento del porcentaje illítico en los interestratificados illito-esmectita. Estas asociaciones mineralógicas indican condiciones de presión-temperatura altas, como un posible efecto de diagénesis profunda. Sin embargo, la presencia de pirofilita y corrensita marca condiciones de enterramiento muy superiores a las que presumiblemente fueron sometidas estas rocas, lo que indicaría condiciones geotérmicas anormalmente altas en la zona. Esta interpretación debe ser corroborada con análisis mineralógicos en Formaciones subyacentes a la secuencia estudiada y con otros marcadores de enterramiento como reflectancia de vitrinita y termocronología.

Palabras clave: Cuenca Cretácica Colombiana, Pirofilita, minerales arcillosos interestratificados, DRX, diagénesis.

Abstract

Marine mudstones of the Lower Cretaceous in the region of Ráquira Boyacá – Colombia contain association of clay mineral indicating changes in the rock system during their genesis and burial. Mudstone samples were collected in the “San Gil Superior” and “Churuvita” Formations in a stratigraphic column along the Las Minas creek, near the La Candelaria-Samacá road. Their characterization is based on X-Ray diffraction

(DRX), infrared spectroscopy (FTIR), X-Ray fluorescence (FRX) and textural analysis.

The here studied clay mineral transformations reflect diagenetic processes, which are more intensively at the bottom of the sedimentary series. Progressive mineralogical change, reflect increase in the degree of crystallinity for the kaolinite-dickite-pyrophyllite series, illite-smectite irregular mixed-layered Ro (reichweite) and chlorite-smectite (corrensita) interlayered structures series, and an increase in the illitic component from the top to the bottom of the interval. The mineralogical associations indicate high P-T conditions, probably reflecting deep diagenesis. However, the pyrophyllite and corrensita presence marks much deeper burial conditions than recorded from the strata, wich could be explained by abnormal high geothermal gradients in the area. This interpretation should be corroborated by mean of further mineralogical analysis from clay minerals in the underlying formations, and another burial markers as vitrinite reflectance and thermochronology.

Keywords: Colombian Cretaceous Basin, pyrophyllite, imixed-layered clay minerals, XRD, diagenesis

INTRODUCCIÓN

En el marco de la investigación de los materiales sedimentarios acumulados en la Cuenca Cretácica Colombiana, la caracterización de los minerales arcillosos constituye un aporte significativo en la comprensión de los ambientes de sedimentación y de las transformaciones que ocurrieron durante el enterramiento de los materiales (Meunier, 2005). Los minerales de arcilla sufren modificaciones en su estructura por aumento de presión-temperatura, dando origen a minerales más complejos, en los cuales puede existir más de un tipo de estructura básica. Así se producen interestratificados con espaciado basal igual a la suma de cada uno de los planos individuales, tipo illito-esmectitas (10-14 "Sm" o reichweite), clorito-esmecticas (14C/14"Sm" o corrensita), entre otras (Thorez, 1976; Moore & Reynolds, 1997). En procesos de diagénesis o hidrotermalismo, las esmectitas neoformadas en la cuenca o transportadas desde las fuentes, sufren transformaciones con la consecuente pérdida de cationes interlaminares hidratados, que son reemplazados por potasio (illita) o Fe^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} (clorita), procedentes de las soluciones acuosas (Meunier, 2005; Brigatti *et al.*, 2006).

La pirofilita es un mineral poco común en rocas sedimentarias, normalmente asociado a venas hidrotermales y a rocas metamórficas, producto de la transformación de caolinita, al ser sometida a condiciones de presión-temperatura elevadas (Klein & Hulburt, 1998, Bentabol, 2003). Esta transformación suele darse en rocas pelíticas aluminosas con bajo contenido en hierro (Frey & Robinson, 1999). Cuando la presión de agua es igual a la presión litostática ($\alpha H_2O=1$), la presencia de pirofilita indica temperaturas entre 300 y 420°C. Sin embargo, esta temperatura puede ser menor si $\alpha H_2O < 1$.

Diagenéticamente, dicha transformación inicia entre la zona de diagénesis tardía y la anquizona baja (Frey

& Robinson 1999), que, según Collo *et al.* (2005), corresponde a profundidades entre 6,5 y 8 Km con temperaturas mayores a 200°C a un gradiente geotérmico promedio de 25-33°C/Km.

Las arcillas presentes en los niveles lodosos de las Formaciones San Gil Superior y Churuvita, aflorantes en los alrededores de Ráquira, son el objeto del presente trabajo. Los resultados muestran el efecto de la transformación estructural de los minerales y la aparición de nuevas fases como consecuencia de los procesos termodinámicos que afectaron los materiales después de su depositación.

LOCALIZACIÓN, GEOLOGÍA Y ESTRATIGRAFÍA DE LA ZONA DE ESTUDIO

Las muestras estudiadas fueron tomadas en la sección estratigráfica de la Quebrada Las Minas levantada por Caicedo (2005), que se ubica en la vereda Casablanca, al SE del Municipio de Ráquira, Departamento de Boyacá, por el carretable que conduce del Monasterio de la Candelaria al Municipio de Samacá (figura 1). Las Formaciones San Gil Superior y Churuvita, de edad Albiano medio – Cenomaniano, hacen parte del flanco oriental de la denominada Cuenca Cretácica Colombiana (Etayo, 1968 a, b; Guerrero, 2002a, b).

La zona de estudio se caracteriza por una sucesión de anticlinales y sinclinales con orientación SW-NE, con cabeceo hacia el SW, que conforman el núcleo del Anticlinorio de Arcabuco (Etayo, 1968 a y b, Fuquen & Osorno 2005). El municipio de Ráquira se encuentra en el eje del Sinclinal de Ráquira, sobre rocas de la Formación San Gil Inferior. Las Formaciones San Gil Superior y Churuvita, afloran al SE del anticlinorio. Morfológicamente, la topografía refleja claramente las variaciones litológicas en la zona. La Formación San Gil Superior tiende a generar topografías suaves,

con algunos altos topográficos generados por las intercalaciones de los niveles arenosos. El cambio morfológico en el contacto con el Miembro Inferior de la Formación Churuvita es bastante marcado, generando escarpes pronunciados (Ulloa y Rodríguez, 1978).

Según Caicedo (2005), en esta sección la Formación San Gil Superior consta de 410 m de los cuales, los 200 metros superiores están cubiertos. La sección aflorante consta de lodolitas de color negro a gris oscuro, con laminación plano paralela muy fina (62%) y arenitas, arenitas lodosas y lodolitas arenosas (38%). Las arenitas son composicionalmente cuarzoarenitas y subarcosas. Sucesiones granodecrecientes son comunes, a veces generando apilamientos estratodecrecientes, con contactos erosivos en las capas de arenitas sobre las lodolitas. Esta unidad fue depositada en ambientes marinos someros (mar abierto proximal a frente costero) con influencia de eventos de tormentas (Etayo, 1968 a, b; Moreno & Sarmiento, 2002).

El miembro inferior de la Formación Churuvita presenta un espesor de 204 m, donde predominan las arenitas (63%) de color gris. Composicionalmente, son cuarzoarenitas y escasas subarcosas, glauconíticas y moscovíticas, generalmente inmaduras, con tamaño de grano fino a muy fino en capas gruesas de más de 80 cm. Forman sucesiones estratocrecientes con estructuras sedimentarias de estratificación inclinada “hummocky”, arenitas homogenizadas por bioturbación y ondulitas. Las lodolitas (34%) de color gris claro a

oscuro, presentan laminación plano-paralela y algunas aparentemente son macizas por microbioturbación. En las lodolitas son comunes las capas de arenitas fosilíferas (lumaquelas de fragmentos de conchas de bivalvos, 3%), granodecrecientes, generalmente con alta disolución y reemplazamiento de las conchas.

Este miembro se acumuló en una anteplaya media, con fondos afectados por tormentas y olas que generan grandes dunas, en la parte inferior, hasta fondos de anteplaya superior y playa en la parte superior (Caicedo, 2005).

El miembro medio de la Formación Churuvita presenta un espesor de 86 m de intercalaciones de capas de lodolitas, arenitas y lumaquelas arenosas. Predominan lodolitas (50%) de color gris claro a oscuro, generalmente con laminación planoparalela y algunas macizas. En menor proporción, cuarzoarenitas y escasas subarcosas, glauconíticas y moscovíticas (33%) de color gris, con tamaño de grano medio a muy fino en capas de 50 hasta 200 cm. Las capas presentan estructuras sedimentarias de arenitas homogenizadas por bioturbación y ondulitas. El 17% restante corresponde a calizas fosilíferas arenosas (grainstone arenoso) y arenitas fosilíferas especialmente de bivalvos completos y en fragmentos; también se reconocen escasas madrigueras horizontales y verticales.

Este miembro se acumuló en la zona de la transición de playa a costa afuera, sobre fondos lodosos, afectado por tormentas, que transportan, fragmentan y seleccionan los conchales de bivalvos.

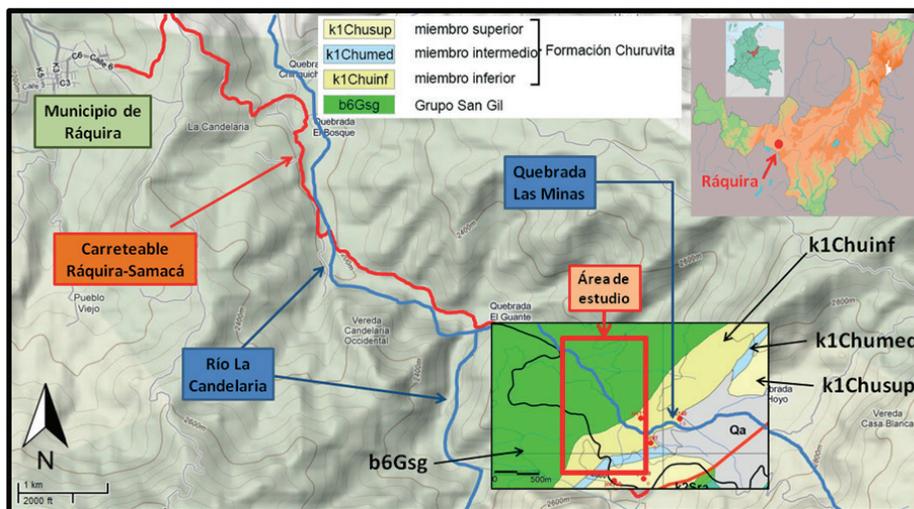


Figura 1. Mapa de localización del área de estudio (imagen de terreno editado de Google Maps 2011), y mapa geológico de la zona de estudio (editado de Caicedo 2005).

Figure 1. Location and geologic map of the study area (base map edited from Google maps 2011; geologic map from Caicedo 2005).

METODOLOGÍA

Se reconocieron los principales niveles de lodolitas en la sección estratigráfica de la Quebrada Las Minas, levantada por Caicedo (2005), y se recolectaron nueve muestras escogidas en niveles que abarcan toda la columna, con el fin de estudiar la asociación de minerales arcillosos y evaluar las transformaciones ligadas a cambios en las condiciones termodinámicas (figura 2). Todas las muestras corresponden a lodolitas oscuras de ambientes marino somero, lo que simplifica el problema al minimizar cambios en las condiciones fisicoquímicas originales y durante la evolución de la cuenca.

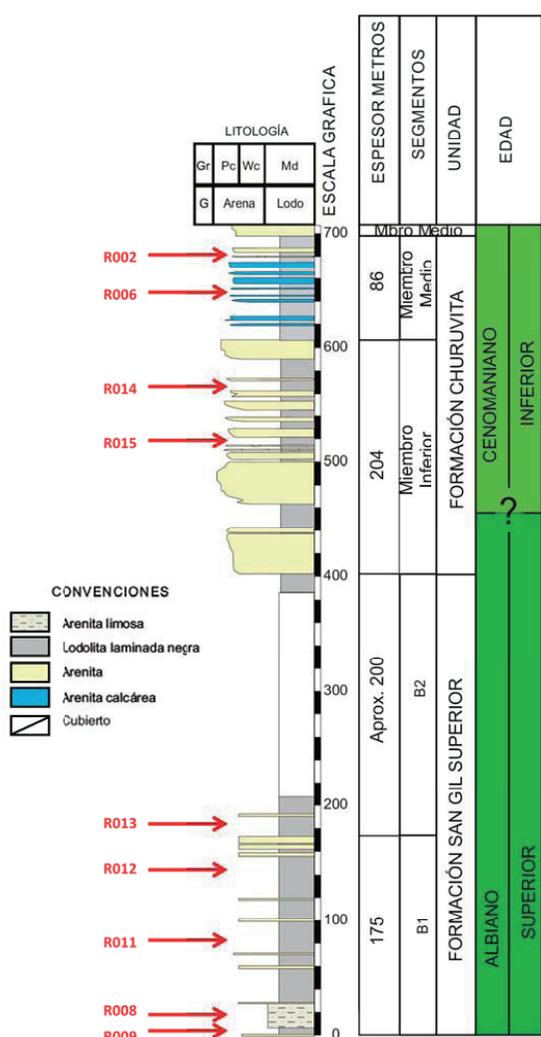


Figura 2. Ubicación de las muestras recolectadas en la sección Quebrada Las Minas. Columna estratigráfica de Caicedo (2005).

Figure 2. Sample location in Las Minas Creek. Stratigraphic section from Caicedo (2005).

Las muestras fueron sometidas a diferentes procedimientos en los que se realizaron los siguientes análisis de caracterización:

Determinación del tamaño de partícula en fase húmeda para lo cual se utilizó el método de la pipeta, por tamizado y sedimentación de acuerdo a los procedimientos internacionales validados en los laboratorios del IGAC (2006).

Identificación semicuantitativa de fases mineralógicas, por medio de difracción de Rayos X sobre muestra pulverizada y tamizada a malla 60 en agregado no orientado para la caracterización del conjunto de minerales, y sobre la fracción $<2 \mu\text{m}$ preparada en lámina orientada al natural, con etilenglicol y calentada a 550°C para identificar familias de arcillas, siguiendo la metodología propuesta por Thorez (1976).

Espectroscopía Infrarroja (FTIR) por reflectancia difusa en el laboratorio de Catálisis Heterogénea del Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia. Esta técnica identifica energías de vibración de enlace entre elementos livianos, comunes en los minerales arcillosos: enlaces O-H en el rango $3.800\text{-}3.400 \text{ cm}^{-1}$, asociados a las láminas octaédricas. Enlaces R-O donde R = Si, Al, etc., en el rango $1.200\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$. Análisis químico cuantitativo con énfasis en elementos mayores, por medio de fluorescencia de Rayos X. Las muestras fueron preparadas en perla, con metaborato y tetraborato de litio como fundente. Esta técnica permite cuantificar los elementos presentes en una muestra por medio de un haz de rayos X que excita los electrones de las nubes internas de los átomos y produce emisión de señales de fluorescencia características. Por medio de cristales analizadores, la señal se separa en las diferentes longitudes de onda y se determina la composición química por medio de la ley de Bragg (Wilson, 1994).

RESULTADOS

GRANULOMETRÍA

En la Tabla 1 se presentan características litológicas, texturales y de color de las muestras, las cuales se clasifican como limolitas, arcillolitas y lodolitas con algunas pequeñas variaciones en la proporción limo-arcilla y arena (Folk, 1974). En los niveles lodosos, los colores grises oscuros a negros son característicos de la Formación Churuvita, y los colores negros de la Formación San Gil Superior. La proporción arcilla-limo es mayor en muestras de la Formación Churuvita que en la Formación San Gil Superior. Los contenidos de arena en las muestras son bajos ($<10\%$) a excepción de algunos niveles lodosos con lentes de arena.

Tabla 1. Características litológicas de las muestras, modificadas de Sánchez (2011).
Table 1. Lithological properties of samples, modified from Sánchez (2011)

Posición Estratigráfica	# Muestra	Características Litológicas				Granulometría (%)			Clasificación textural (FOLK)		
		Litología	Munsell roca	Color roca	Munsell alteración	Color alteración	Arena	Limo		Arcilla	
Formación Churuvita	Miembro Medio	R002	lodolitas oscuras, fisiles, presencia óxidos Fe, <1% micas.	2,5YR 3/0	Gris muy oscuro	5YR 4/4; 10YR 6/8	Castano rojizo, amarillo parduzco.	0.51	32.68	66.81	Arcillolita -
		R006	Lodolitas oscuras en la base de una parasecuencia.	2,5 Y 4/0	Gris oscuro	7,5YR 5/6; 5Y 6/1	Castano fuerte, gris (claro).	6.88	41.5	51.62	Lodolita -
	Miembro Inferior	R014	Lodolitas negras, posible presencia de niveles tormentíticos.	2,5YR 2,5/0	Negro	2,5YR 6/0; 10YR 6/8	Gris, amarillo parduzco.	25.26	32.35	42.39	Lodolita Arenosa
		R015	Lodolitas negras intercaladas con niveles arenosos.	2,5YR 2,5/0	Negro	10YR 5/8; 5Y 6/1	Castano amarillento, gris (claro).	5.19	43.5	51.31	Lodolita -
Formación San Gil Superior		R013	Lodolitas negras, en la base de una parasecuencia.	7,5YR 2/0	Negro	7,5YR 5/8; 7,5YR 6/0	Castano fuerte, gris (claro).	5.93	46.16	47.91	Lodolita -
		R012	Lodolitas negras intercaladas con niveles arenosos.	2,5YR 2,5/0	Negro	10R 3/3; 7,5YR 5/8	Rojo oscuro, castano fuerte.	11.74	56.53	27.66	Limolita Arenosa
		R011	Lodolitas negras levemente arenosas, moldes bivalvos (3mm).	2,5YR 2,5/0	Negro	7,5YR 5/6; 10YR 7/2	Castano fuerte, gris claro.	11.77	60.09	28.14	Limolita Arenosa
		R008	Limolitas negras arenosas, poco alteradas.	7,5YR 2/0	Negro	10R 3/3; 5YR 5/8	Rojo oscuro, rojo amarillento.	26.34	48.28	25.38	Lodolita Arenosa
		R009	Lodolitas negras con alteración media, base de la columna.	7,5YR 2/0	Negro	5YR 5/8; 7,5YR 6/0	Rojo amarillento, gris (claro).	9.64	59.74	30.62	Lodolita -

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la Figura 3 se presenta la mineralogía en agregado desorientado de algunas muestras en la secuencia estratigráfica.

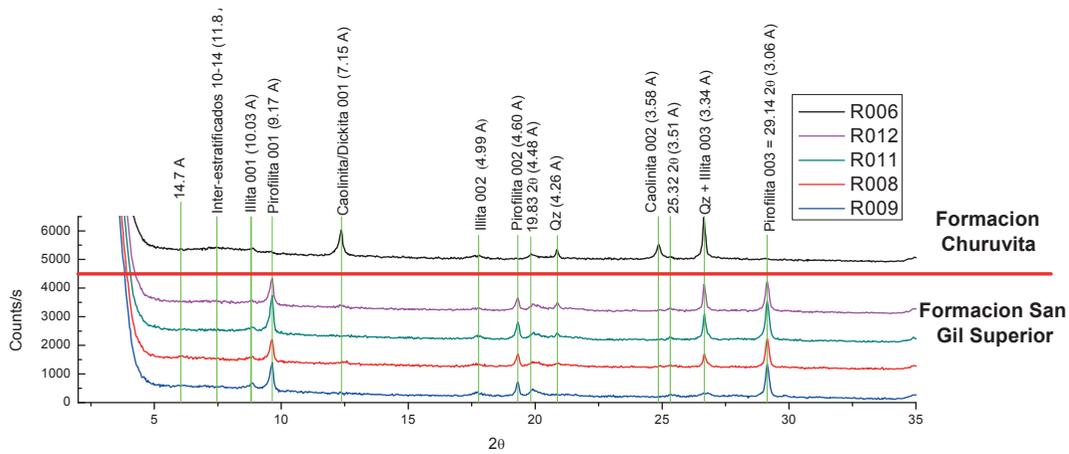


Figura 3. Difractograma comparativo de agregados desorientados, según su posición estratigráfica en la sección analizada.

Figure 3. Bulk sample diffractograms in the stratigraphic section.

Los minerales que predominan en las lodolitas de la parte superior de la secuencia (Formación Churuvita) son caolinita y cuarzo. Illita e interestratificados 10-14 se presentan en menor proporción y eventualmente trazas de pirofilita. En contraste, los minerales que predominan en las lodolitas de la parte inferior de la secuencia (Formación San Gil Superior) son pirofilita y cuarzo. Illita, interestratificados 10-14 y caolinita se encuentran en menor proporción.

La Figura 4 muestra el comportamiento de los minerales arcillosos sometidos a los diferentes tratamientos (Natural (N), Etilen-Glicol (E-G) y calcinación a 550°C) (Thorez, 1976). En la Figura 4a aparece la respuesta a los tratamientos de los planos (001) de los minerales arcillosos simples y en la Figura 4b la respuesta a los tratamientos de los planos (002) de los minerales interestratificados.

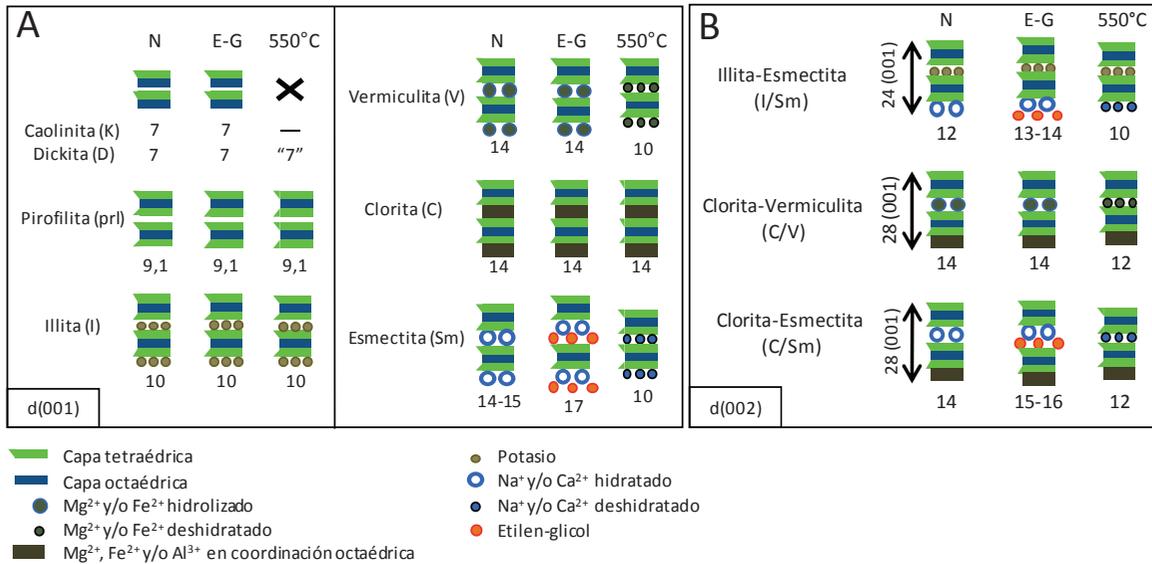


Figura 4. Comportamiento en difracción de rayos X de minerales arcillosos simples (A) e interestratificados regulares (B), a los diferentes tratamientos (Natural (N), Etilen-Glicol (E-G) y calcinación a 550°C) adaptado de Thorez (1976). Nótese que a 550°C, la estructura cristalina de la caolinita (K) colapsa totalmente, mientras que la de la dickita (D) colapsa parcialmente.

Figure 4. XRD behavior of simple clay minerals (A) and regular inter-stratified clays (B), at different treatments, according Thorez (1976): Natural (N), Ethylene-Glycol (E-G) and heating to 550°C. Kaolinite structure collapses after heating, whereas dickite structure partially collapses.

La Figura 5 presenta la mineralogía de la fracción arcilla para una muestra de lodolita representativa de cada formación.

Los minerales dominantes en la fracción arcilla de la Formación Churuvita son caolinita, illitas abiertas e interestratificados 10-14Å, cuarzo en menor proporción y trazas de pirofilita. Se identificaron interestratificados irregulares tipo illita-esmectita que conforman un pico entre 10-11Å que genera una banda expandida entre 10 y 14Å en etilenglicol y colapsa a valores cercanos a 10Å al calentar a 550°C.

Los minerales predominantes en la fracción arcilla de la Formación San Gil Superior son interestratificados 10-14Å, illitas abiertas y pirofilita, caolinita en menor proporción y cuarzo en muy baja proporción. Se identificaron interestratificados irregulares illita-esmectita con bajo nivel de ordenamiento Ro (reichweita) que conforman una banda a 12Å, saturada con etilenglicol se expande a 14Å y colapsa a 10Å al calentar a 550°C. Adicionalmente el pico a 14Å en natural que expande a 15Å en etilenglicol y colapsa a 12Å a 550°C indica la existencia de corrensita, un

interestratificado tipo clorita-esmectita. Por último, el pico a 14Å en natural que permanece en etilenglicol y colapsa a 12Å a 550°C indica que existe también un interestratificado tipo clorita-vermiculita.

En la Figura 6 se muestran las principales bandas de absorción en el espectro infrarrojo para los minerales arcillosos (Besoain, 1985; Dixon & Weed, 1989; Madejová, 2003).

Esta técnica confirma en primer lugar la presencia de caolinita y pirofilita, identificados previamente por difracción de rayos X. Las bandas de absorción en el rango de 3800 a 3400 cm⁻¹, correspondientes a las vibraciones de enlace AlO-H, aportan información sobre la presencia y el grado de cristalinidad de caolinitas. Se puede observar de forma muy clara en los espectros las bandas de absorción de la caolinita (3.697, 3.620 cm⁻¹) que desaparecen hacia la parte inferior de la columna. También se aprecia una banda característica de dickita a 936 cm⁻¹, que aumenta su intensidad hacia la base de la Formación Churuvita y desaparece en la Formación San Gil Superior.

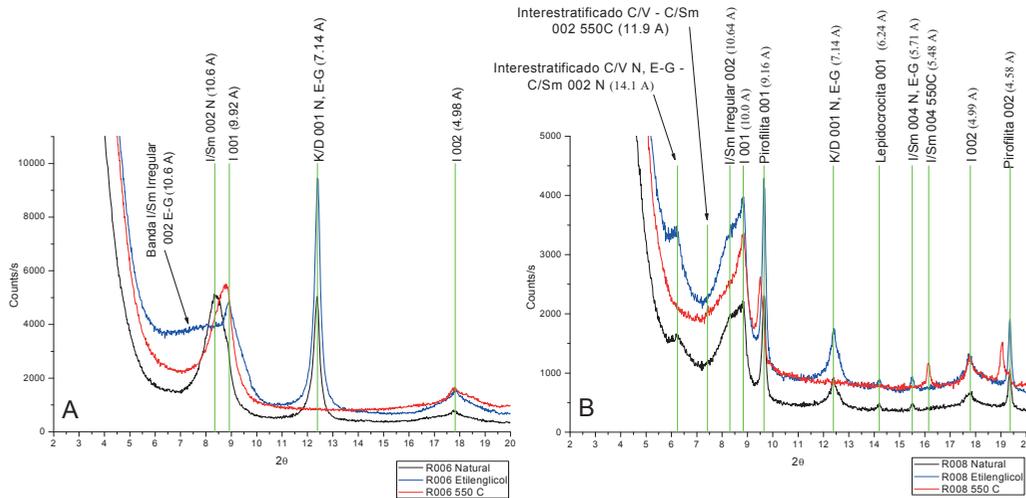


Figura 5 Comparación entre difractogramas de la Formación Churuvita (A) y Formación San Gil Superior (B), de la fracción menor a 2 μm , en natural (N), Etilenglicol (E-G) y 550°C (550). Caolinita (K), dickita (D), illita (I), esmectita (Sm), vermiculita (V).

Figure 5. Comparison between Churuvita Formation and San Gil Superior Formation diffractograms, in $< 2\mu\text{m}$ oriented fraction, natural (N), Ethylene-glycol (E-G) and 550°C (550). Kaolinite (K), dickite (D), illite (I), smectite (Sm), vermiculite (V).
Espectroscopía Infrarroja

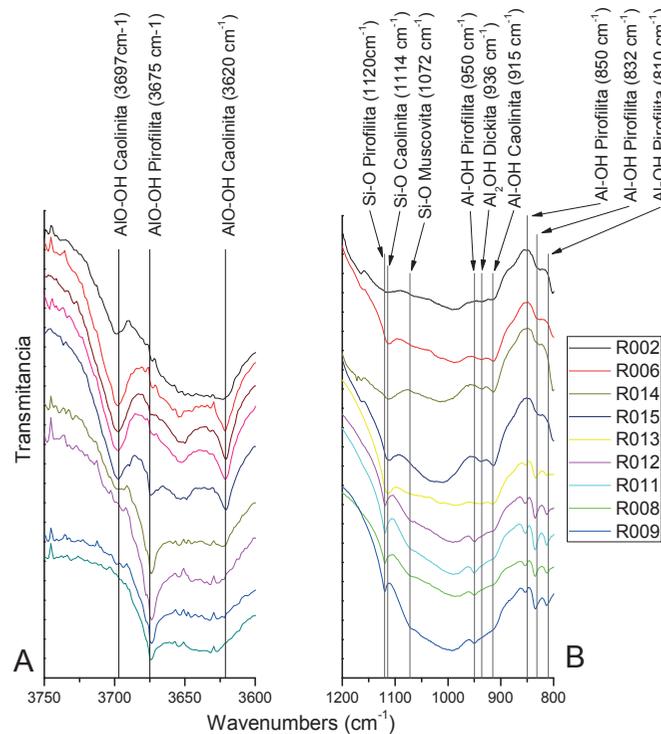


Figura 6. Espectros infrarrojos (FTIR) entre 3.750-3.600 cm^{-1} (A) y 1200-800 cm^{-1} (B) de todas las muestras según su posición estratigráfica.

Figure 6. FTIR Spectra between 3750-3600 cm^{-1} (A) and 1200-800 cm^{-1} (B) of all samples analyzed, according it stratigraphic position.

FLUORESCENCIA DE RAYOS X

En la Tabla 2 se presentan los resultados de composición química por FRX para las muestras totales, como también la correspondencia de los elementos mayores con los distintos minerales de arcilla.

Entre otros elementos mayores (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), el potasio es el más abundante y principalmente se encuentra contenido en los minerales illíticos. El magnesio, generalmente asociado con hierro forma parte de la estructuras de las arcillas 2:1 (clorita, vermiculita, esmectita), y por lo tanto en este caso es un elemento marcador de los minerales interstratificados. Potasio, sodio y calcio se asocian a la interlámina de los

interestratificados esmectíticos irregulares. El titanio hace sustituciones isomórficas por cationes octaédricos estructurales de minerales arcillosos y su contenido alrededor del 1% es común en este tipo de rocas. El hierro puede encontrarse por fuera de las estructuras de las arcillas en forma de sulfuros (pirita), difíciles de detectar en los difractogramas cuando los contenidos son bajos o están mal cristalizados. Ya que por oxidación se generan óxidos o hidrolizados, la presencia de picos de lepidocrocita a 6.24\AA en una muestra alterada y de goethita a 4.18\AA en varias de las muestras, indica procesos de meteorización recientes por exposición a los agentes atmosféricos, a partir de esos minerales ferrosos que son estables solamente en las condiciones reductoras originales.

Tabla 2. Fluorescencia de Rayos X en elementos mayores, y proporción Silicio-Aluminio en cada una de las muestras.

Table 2. XRF chemical composition and Si:Al rate of each sample.

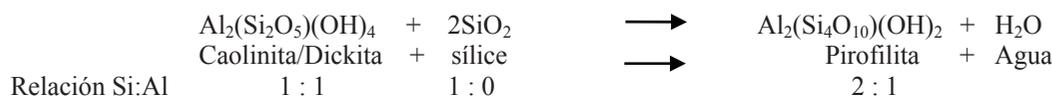
Posición Estratigráfica	# Muestra	FRX Elementos Mayores (%)									Si:Al	
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	Na ₂ O	CaO			
Formación Churuvita	Miembro Medio	R002	56.04	24.97	3.53	2.42	1.12	0.65	0.51	0.16	2.24	1:1 + Silice libre
		R006	54.69	27.57	2.96	2.48	1.1	0.51	0.37	0.12	1.98	
	Miembro Inferior	R014	60.46	24.71	2.61	1.2	0.75	0.42	0.26	0.07	2.45	
		R015	53.42	26.74	2.97	4.75	1.04	0.49	0.33	0.06	2.00	
Formación San Gil Superior		R013	49.92	31.15	2.67	2.63	1.05	0.51	0.28	0.08	1.60	2:1
		R012	60.55	28.1	2.14	1.73	1.27	0.45	0.25	0.05	2.15	
		R011	59.41	26.96	2.11	1.62	1.21	0.34	0.24	0.14	2.20	
		R008	50.62	26.31	2.21	6.84	1.2	0.6	0.26	0.06	1.92	
		R009	51.99	30.72	2.87	1.93	1.23	0.52	0.33	0.05	1.69	

INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

SÍNTESIS DE PIROFILITA A PARTIR DE ARCILLAS 1:1

Los resultados mineralógicos obtenidos por DRX y FTIR (Figuras 3 y 6), indican que en la Formación Churuvita las arcillas 1:1, caolinita y su polimorfo dickita, son los minerales predominantes. El análisis IR permite precisar que la caolinita se está transformando en dickita lo cual es difícil de reconocer por DRX debido a la coincidencia en los picos de difracción de ambos

minerales (Figura 4). En la Formación San Gil Superior disminuye la intensidad de los picos correspondientes a los minerales 1:1 y se observa el progresivo aumento de todas las bandas pertenecientes a pirofilita (3675 cm^{-1} y otras) por la posible síntesis de este mineral a partir de los primeros (ver Figura 6). La intensidad de las señales de pirofilita por ambas técnicas aumenta hacia la base de la unidad, lo que indica que su incremento está ligado al progresivo decrecimiento en el contenido de las arcillas 1:1. Esto se explica mediante la transformación de minerales arcillosos 1:1 en minerales 2:1 de acuerdo con la siguiente reacción química (Bentabol, 2003):



En apoyo a lo anterior, los análisis ponen en evidencia que el cuarzo, mineral heredado de las fuentes de aporte está presente en toda la secuencia de acuerdo con los resultados del análisis DRX de la muestra total (Figura 3) y a la petrografía sedimentaria en los niveles arenosos (Caicedo, 2005). Los picos de difracción de este mineral disminuyen en intensidad y casi desaparecen en las lodolitas de la base de la Formación San Gil Superior. Los análisis también ponen en evidencia que el cuarzo aparece en la fracción menor a $2\mu\text{m}$ de la Formación Churuvita, pero no está presente en esta fracción de la Formación San Gil Superior como lo demuestran los resultados DRX de las muestras de arcilla preparadas en lámina orientada (Figura 5). Por lo tanto, la sílice microcristalina presente en las lodolitas de la Formación Churuvita desaparece en la Formación San Gil Superior porque reacciona con las arcillas 1:1 para sintetizar el nuevo mineral pirofilita (2:1).

Los análisis químicos por FRX indican que la relación Si:Al es cercana a 2 para la Formación Churuvita (Tabla 2), a pesar de la abundancia de caolinita (aluminosilicato 1:1). El incremento en el contenido de sílice con respecto al Al se puede atribuir a la presencia de sílice libre que proviene del cuarzo analizado por DRX. En la Formación San Gil Superior la relación Si:Al es muy similar a la anterior, pero en este caso, se debe a la abundancia en pirofilita (aluminosilicato 2:1) y la escasez de cuarzo, como resultado de la reacción de síntesis a partir de la caolinita. Si se considera que la composición original de los sedimentos en ambos casos era similar, la constancia en la relación Si:Al confirma que el cuarzo fue consumido y las dos fases desaparecen para sintetizar una nueva fase pirofilítica como resultado de la reacción congruente discutida anteriormente.

TRANSFORMACIÓN DE ARCILLAS 2:1

Los otros minerales arcillosos presentes en las lodolitas de la sección estudiada son estructuras de tipo 2:1 más complejas en su composición que las descritas en el numeral anterior. En efecto, la illita, aparece en todas las muestras como una estructura abierta en el análisis DRX hacia ángulos altos, lo que indica que ha perdido potasio interlaminar. Esto es más evidente en las lodolitas de la Formación San Gil Superior de acuerdo con los análisis químicos pues presentan menor contenido en potasio (Tabla 2). Estas arcillas son generalmente productos heredados de diagénesis que han sufrido una ligera degradación, pero su estructura algo anónima no permite reconocer claramente otros procesos asociados a su génesis. En cambio, estructuras interestratificadas 2:1 presentes en ambas unidades, aportan información

valiosa sobre procesos termodinámicos asociados a estos minerales arcillosos.

En las lodolitas de la Formación Churuvita aparece una estructura interestratificada irregular illito–esmectita y el análisis químico de estas arcillas revela un mayor contenido en Na y Ca que las lodolitas de la Formación San Gil Superior (Tabla 2). Por el contrario, en esta unidad, las estructuras esmectíticas están presentes en menor proporción, y en su lugar se encuentran minerales interestratificados tipo illita – vermiculita e illita – clorita (Figura 5).

La explicación de lo anterior se encuentra asociada al hecho que las estructuras esmectíticas presentes en los sedimentos que dieron origen a las lodolitas de la Formación Churuvita sufrieron colapso de algunas de las láminas que pasaron de 14 a 10Å . Este fenómeno ocurre por pérdida de los cationes hidratados interlaminares (Na^+ , Ca^{2+}) que son intercambiados por K^+ y se transforman en capas illita y produce una estructura cuyo nivel de ordenamiento bajo se define como reichweita Ro (Moore and Reynold, 1997). La presencia de un interestratificado irregular, caracterizado por una banda amplia que se expande parcialmente entre 10 y 14Å con etilen-glicol y colapsa a 10Å por el tratamiento térmico en la Formación Churuvita (Figura 5), indica que este material fue sometido a condiciones termodinámicas intermedias. Por otro lado, la incorporación progresiva de cationes interlaminares de coordinación octaédrica (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+}), produce la transformación de capas de esmectita en capas de tipo vermiculita y clorita lo que da origen a estructuras interestratificadas ($14\text{“Sm”}-14\text{C}$) y $14\text{V}-14\text{C}$ respectivamente (nomenclatura según Thorez, 1976). Este es el caso de las lodolitas de la Formación San Gil Superior, lo que permite deducir que si los materiales de origen de las lodolitas comparadas eran similares en composición, ocurrió un incremento de las condiciones termodinámicas a las cuales fue sometida esta unidad, respecto a la Formación Churuvita y las arcillas fueron transformadas en condiciones más drásticas dando origen a estructuras de tipo corrensita.

INCREMENTO EN LA CRISTALINIDAD DE LAS ARCILLAS

Comparando los resultados de DRX con la granulometría, se observa que en las muestras de la Formación San Gil Superior, la pirofilita es muy abundante en la muestra total, mientras que esta proporción es menos marcada con respecto a otros minerales en la fracción $<2\mu\text{m}$. Se deduce que este mineral ocurre mayormente en la fracción $>2\mu\text{m}$ (Figuras 3 y 5). En la Formación

Churuvita la caolinita también presenta esta tendencia, respecto a los interestratificados illito-esmectíticos. La presencia de minerales arcillosos en fracciones mayores a $2\mu\text{m}$ indica un desarrollo de la cristalinidad, como consecuencia de aumento en presión y/o temperatura (Sánchez, 2011). Esta es otra evidencia de incremento en las condiciones termodinámicas que va en el mismo sentido de la interpretación sobre la génesis de minerales interestratificados.

Las estructuras illíticas dan una banda de muy baja intensidad por IR (1072cm^{-1}) en las muestras de la formación San Gil Superior, y es casi imperceptible en la Formación Churuvita. Esto confirma que aumenta el contenido de illita a medida que se desciende en la secuencia y que también ocurre un incremento en la proporción de illita dentro de los interestratificados por el cierre de la interlámina esmectítica, visible en los difractogramas de la fracción $<2\mu\text{m}$ al natural y en etilenglicol.

Interpretación sobre las condiciones termodinámicas

La combinación de las técnicas analíticas discutidas en los numerales anteriores aporta información que ayuda a la caracterización fina de las asociaciones de arcilla y permite reconocer en los minerales arcillosos de las lodolitas procesos termodinámicos que imprimieron su huella en esas estructuras.

El espesor de la secuencia que alcanzó a acumularse sobre la Formación Churuvita, incluida la totalmente erosionada sucesión paleógena, antes del levantamiento de la Cordillera Oriental, pudo haber sido alrededor de 3000 a 4000 metros. Estos espesores son estimados a partir de los datos estratigráficos obtenidos en el sector central de la Cordillera Oriental, perteneciente a la cuenca en sus diversos estadios de evolución (Etayo, 1968 a y b; Fuquen & Osorno, 2005; McLaughlin & Arce, 1975. Céspedes & Peña, 1995; Sarmiento, 1994; Gómez et al. 2005, Bonilla et al. 2011). Aún si a este espesor se le agrega un valor adicional por compactación, el valor máximo sería muy inferior a lo propuesto por Frey & Robinson (1999) para la síntesis de pirofilita a partir de caolinita y sílice libre (6,5 a 8 Km).

Si el gradiente geotérmico de la zona hubiera estado dentro de parámetros normales, dicha transformación no sería únicamente resultado de diagénesis, pues con un gradiente geotérmico más elevado, esta reacción podría ocurrir a menor profundidad. La presencia de corrensita, indica profundidades entre 3.5 y 8 Km con temperaturas de formación que coinciden con el inicio de la formación de pirofilita (Collo *et al.* 2005).

Sin embargo, Fabre y Delaloye (1982) describen mineralizaciones hidrotermales (Pb, Cu, Zn, Fe) regionales presentes en unidades cretácicas que llegan hasta el Cenomaniano, producto del emplazamiento de cuerpos intrusivos básicos en lo que hoy es la parte central de la Cordillera Oriental. Otros autores precisan que la actividad magmática se extiende hasta el Campaniano (Vásquez et al. 2010), e inclusive hasta el Eoceno temprano (Bayona et al., 2010). En cercanías a la zona de estudio han sido descritas venas de galena ($\sim 10\text{ cm}$) en la Formación San Gil Inferior (Etayo, comunicación oral). Teniendo en cuenta lo anterior, el análisis mineralógico de las unidades subyacentes permitiría confirmar si estos cambios mineralógicos tienen continuidad, o corresponden a cambios zonales.

Finalmente, del análisis petrográfico de las arenitas para las Formaciones San Gil Superior y Churuvita (Caicedo, 2005), se deduce que corresponden a cuarzoarenitas. Solo en casos excepcionales, asociados con la presencia de arenitas lodosas, es factible encontrar minerales del grupo de los feldespatos probablemente formados diagenéticamente a expensas de minerales arcillosos. Lo anterior permite deducir que la fuente de sedimentos a partir de erosión, transporte y sedimentación, probablemente en más de un ciclo sedimentario fue el oriente colombiano, tal como se ha demostrado en estudios recientes de procedencia (Horton et al. 2010 a y b).

CONCLUSIONES

- El tamaño de grano y el alto grado de cristalinidad de la serie caolinita – dickita - pirofilita, refleja las condiciones de presión-temperatura propias del enterramiento a las cuales han sido sometidas estas unidades y por lo tanto a procesos de diagénesis tardía. Sin embargo, las evidencias estructurales en las arcillas y los antecedentes de manifestaciones en la región permitieron demostrar que existe adicionalmente influencia de procesos hidrotermales. Los minerales de arcilla marcadores de grado de diagénesis son afectados por aumentos anómalos de temperatura.
- Caolinita, dickita, interestratificados illito-esmectíticos irregulares (10-14Sm) Ro, indican un menor grado de transformación de las arcillas en la Formación Churuvita; pirofilita, illitas, interestratificados ricos en illita, e interestratificados illito-vermiculítico/clorítico tipo corrensita marcan mayor grado de transformación de la Formación San Gil Superior.

- La pirofilita en la Formación San Gil Superior parece ser un producto sintetizado a partir de la caolinita con disponibilidad de sílice libre en el medio, por aumento de presión y temperatura en el sistema. Las condiciones para la génesis de la pirofilita no se pueden interpretar como resultado de procesos de alta diagénesis, y parecen reflejar la influencia de hidrotermalismo por el incremento anómalo del gradiente geotérmico ligado a la actividad ígnea que se ha evidenciado desde el cretácico y hasta el Eoceno.
- Cuando las condiciones de temperatura son superiores al promedio durante el proceso de enterramiento, los minerales marcadores: pirofilita, corrensita y 10-14Sm indicarían menor grado de diagénesis.
- El estudio de las asociaciones de minerales arcillosos en series sedimentarias constituye un tema de especial interés en la interpretación de los ambientes de formación basado en la procedencia y en las condiciones de enterramiento. Las modificaciones de las estructuras originales, sobrepuestas cuando los sedimentos son sometidos a incrementos de presión –temperatura permiten reconocer los procesos de transformación o síntesis por diagénesis y/o hidrotermalismo. Esta interpretación debe ser corroborada con análisis mineralógicos en formaciones subyacentes a la secuencia estudiada y con otros marcadores de enterramiento como reflectancia de vitrinita y termocronología.
- El estudio de los minerales arcillosos se constituye en herramienta fundamental de la investigación sedimentológica no solo en la detección de sus fuentes durante los procesos de herencia sedimentaria, sino también por las modificaciones diagenéticas y otras variables termodinámicas. El reconocimiento de las transformaciones mineralógicas es clave en la evaluación de estos depósitos con las consecuentes aplicaciones que se derivan, tanto para la investigación como en la industria.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado con el apoyo del proyecto “Implementación de un laboratorio de bioquimioestratigrafía para el estudio de las secciones estratigráficas de la Cordillera Oriental”, Convenio No. 673 Universidad Nacional de Colombia-Colciencias-ANH. A Fernando Etayo, Juan Carlos Caicedo, Germán Bonilla de Mibex Ltda, Jorge Alberto Sánchez del IGAC y Carlos Alexander Trujillo del Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia,

nuestros sinceros agradecimientos por sus aportes y colaboración. Agradecemos a Germán Bayona y otro revisor anónimo por los comentarios y sugerencias importantes que fueron tenidas en cuenta para la publicación de este trabajo.

REFERENCIAS

- Bayona, G., Montenegro, O., Cardona, A., Jaramillo, C., Lamus, F., Morón, S., Quiroz, L., Ruiz, M. C., Valencia, V., Parra, M., Stockli, D. (2010): *Estratigrafía, procedencia, subsidencia y exhumación de las unidades Paleógenas en el Sinclinal de Usme, sur de la zona axial de la Cordillera Oriental*. Geología Colombiana, **35**: 5-35. Bogotá.
- Bayona, G., Cardona, A., Jaramillo, C., Mora, A., Montes, C., Valencia, V., Ayala, C., Montenegro, O., Ibáñez, M., (in press): *Early Paleogene magmatism in the northern Andes: insights on the effects of Oceanic Plateau-continent convergence*. Earth and Planetary Science Letters, **331-332**: 97-111.
- Bentabol, M.J. (2003): *Transformaciones Hidrotermales de la Caolinita* (Tesis doctoral). 395 p., Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Málaga, España.
- Besoain, E. (1985): *Mineralogía de arcillas en suelos*. 1216 p., Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura IICA, San José de Costa Rica.
- Bonilla, G., Sarmiento, G. & Gaviria, S. (2011): *Proveniencia y transformación diagenética de minerales arcillosos del Maastrichtiano - Paleoceno al norte de Bogotá, Cordillera Oriental de Colombia*. Geología Colombiana, **36** (1): 179 – 195. Bogotá.
- Brigatti M.F., Galan E. & Theng B.K.G. (2006): Structures and mineralogy of clay minerals, en: *Handbook of Clay Science*, pp. 19-86, Elsevier.
- Caicedo, J.C. (2005): *Significado facial de la Formación Churuvita y su respuesta cartográfica (Tesis de Maestría)*. 157 p., Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Geociencias, Bogotá.
- Céspedes, S. & Peña, L. (1995): *Relaciones estratigráficas y ambientes de depósito de las Formaciones del Terciario Inferior aflorante entre Tunja y Paz de Río (Boyacá)*. (Trabajo de Grado). 74 p. Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Geociencias, Bogotá.
- Collo, G., Do Campo, M., Astini, R.A. (2005): *Caracterización mineralógica, microestructural e historia posdeposicional de la Formación La*

- Aguadita, Sistema de Famatina, La Rioja, Argentina.* Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, **22** (3): 283-297, México D.F.
- Dixon, J.B.; Weed, S.B. (1989): *Minerals in soil Environments*. 2nd Edition. 1244 p. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA.
- Etayo, F. (1968a): *Sinópsis estratigráfica de la región de Villa de Leyva y zonas próximas*. Boletín de Geología UIS, **21**: 19-32. Colombia.
- Etayo, F. (1968b): *El sistema cretáceo en la región de Villa de Leyva y zonas próximas*. Geología Colombiana, **5**: 5-74. Bogotá.
- Fabre, A., Delaloye, M. (1982): *Intrusiones básicas cretácicas en las sedimentitas de la parte central de la Cordillera Oriental*. Revista Geología Norandina, **6**: 19-28, 5 Figs., Bogotá.
- Folk, R.L. (1974): *Petrology of sedimentary rocks*. Hemphill Publishing Co. 182 p., Hemphill Publishing Company, Austin, Texas.
- Frey, M., Robinson, D. (1999): *Low-grade Metamorphism*. 328 p., Blackwell Science Ltd. Oxford, London, Edinburgh.
- Fúquen, J.A.; Osorno, J.F. (2005): *Geología de la plancha 190-Chiquinquirá. Mapa Geológico escala 1:100.000*. Instituto Colombiano de Geología y Minería INGEOMINAS. Bogotá.
- Guerrero, J. (2002a): *A Proposal on the Classification of Systems Tracts: Application to the Allostratigraphy and Sequence Stratigraphy of the Cretaceous Colombian Basin*. Part 1: Berriasian to Hauterivian. Geología Colombiana, **27**: 3-25, 4 Figs., Bogotá.
- Guerrero, J. (2002b): *A Proposal on the Classification of Systems Tracts: Application to the Allostratigraphy and Sequence Stratigraphy of the Cretaceous Colombian Basin*. Part 2: Barremian to Maastrichtian. Geología Colombiana, **27**: 27-49, 2 Figs., 1 Tabla, Bogotá.
- Horton, B.K., Parra, M., Saylor, J.E., Nie, J., Mora, A., Torres, V., Stockli, D.F., Strecker, M.R. (2010a): *Resolving uplift of the northern Andes using detrital zircon age signatures*. GSA Today **20** (7), 4-9.
- Horton, B.K., Saylor, J.E., Nie, J., Mora, A., Parra, M., Reyes-Harker, A., Stockli, D.F. (2010b): *Linking sedimentation in the northern Andes to basement configuration, mesozoic extension, and cenozoic shortening: evidence from detrital zircon u - pb ages, Eastern Cordillera, Colombia*. Geological Society of America Bulletin **122** (9-10), 1423-1442.
- IGAC (2006): *Métodos analíticos de Laboratorio de suelos*. Sexta Edición. 648 p. Instituto Geográfico Agustín Codazzi, IGAC. Bogotá.
- Klein, C., Hulburt JR., C.S. (1998): *Manual de Mineralogía*. Cuarta edición. 679 p., Editorial Reverté S.A., Barcelona.
- Mclaughlin, D., Arce, M. (1975): *Mapa geológico del cuadrángulo Zipaquirá (K-11)*. Instituto Colombiano de Geología y Minería INGEOMINAS. Bogotá.
- Madejová, J. (2003): *FTIR techniques in clay mineral studies*. Vibrational Spectroscopy, **31**: 1-10, 6 Figs., Elsevier.
- Meunier, A. (2005): *Clays*. 472 p., Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Moore, D.M.; Reynolds, R.C. (1997): *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. 2nd Edition. 378 p., Oxford University Press, New York.
- Moreno, G. & Sarmiento, G. (2002): *Estratigrafía cuantitativa de las Formaciones Tablazo y Simití en las localidades de Sáchica (Boyacá) y Barichara-San Gil (Santander), Colombia*. Geología Colombiana, **27**: 51-76, Bogotá.
- Sánchez, M. (2011): *Caracterización mineralógica, geoquímica y termodinámica de arcillas de la Formación San Gil Superior y Formación Churuvita en la región de Ráquira, Boyacá, Colombia. Aspectos genéticos y cerámicos*. (Trabajo de Grado). 20 p., Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Geociencias, Bogotá.
- Sarmiento, G., (1994): *Estratigrafía, palinología, y paleoecología de la Formación Guaduas*. Publicaciones Geológicas Especiales del Ingeominas, **20**: 1-192.
- Thorez, J. (1976): *Practical identification of clay minerals: a handbook for teachers and students in clay mineralogy*. 90 p., Editions G.LELLOTTE, Dison, Belgique.
- Ulloa, C., Rodríguez, E., (1978). *Mapa geológico de la plancha 190, Chiquinquirá*. Instituto Colombiano de Geología y Minería INGEOMINAS. Bogotá.
- Vásquez, M. Altenberger, U., Romer, R., Masafumi, S. Moreno, J. M. (2010): *Magmatic evolution of the Andean Eastern Cordillera of Colombia during the Cretaceous: Influence of previous tectonic processes*. Journal of South American Earth Sciences, **29** (2): 171-186.