

ESTUDIO DE ISÓTOPOS DE C, O, Sr Y DE ELEMENTOS DE TIERRAS RARAS (REE) EN ROCAS SEDIMENTARIAS CRETÁDICAS DE LA CORDILLERA ORIENTAL (DPTO. DE SANTANDER, COLOMBIA): IMPLICACIONES PALEOHIDROGEOLÓGICAS

Mantilla, F. L.¹; Tassinari, C. C.²; Mancini, L. H.²

RESUMEN

El estudio de los materiales calcáreos (de rocas y venas) de las Formaciones sedimentarias Cretácicas Rosablanca, Paja y Tablazo, aflorantes al sur del Departamento de Santander (Colombia), permitió establecer la presencia de dos grupos de carbonatos, según su afinidad isotópica ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$): a) Los carbonatos de Tipo I: con valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre 20.15‰ y 22.28‰ y valores de $\delta^{13}\text{C}$ relativamente homogéneos $-1.1\text{‰} < \delta^{13}\text{C} < 0.9\text{‰}$; y; b) Los carbonatos de Tipo II: con valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre 20.31‰ y 21.60‰, y valores isotópicos de carbono $1.8\text{‰} < \delta^{13}\text{C} < 5.8\text{‰}$. Algunas diferencias entre la signatura isotópica de los carbonatos de rocas y venas, parecen indicar incorporación de aguas alóctonas. El análisis de los datos geoquímicos de REE en las rocas Cretácicas de las Formaciones Paja y Rosablanca, corroboran el carácter marino de estas dos unidades, tal como lo indican las anomalías negativas de Eu y Ce. La ausencia de una anomalía negativa en Eu en los agregados de micas potásicas de relleno de venas, se interpreta como relacionada con las condiciones oxidantes en el que tuvo lugar la formación de este producto hidrotermal. La geoquímica del Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) en las muestras analizadas, indica que su fuente es de carácter mixta: continental y marina. Por otro lado, su participación en los fluidos que circularon por las fracturas de las rocas, parece ser derivado exclusivamente de las rocas encajantes.

Palabras clave: Departamento de Santander, carbonatos, isótopos estables, fluidos, geoquímica de REE y Sr.

C, O, Sr ISOTOPE AND RARE EARTH ELEMENTS (REE) STUDY IN SEDIMENTARY CRETACEOUS ROCKS FROM THE EAST CORDILLERA (DPTO. DE SANTANDER, COLOMBIA): PALEOHYDROGEOLOGICAL IMPLICATIONS

ABSTRACT

The study of calcareous materials (from rocks and veins) of the Cretaceous Rosablanca, Paja and Tablazo Formations outcropping to the South of the Dpto. Santander allowed the distinction of two carbonates groups on the basis of their isotopic ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$) signature: a) Carbonates type I: with a range of $\delta^{18}\text{O}$ values between 20.15‰ and 22.28‰ and relatively homogeneous $\delta^{13}\text{C}$ values $-1.1\text{‰} < \delta^{13}\text{C} < 0.9\text{‰}$; b) Carbonates type II: with $\delta^{18}\text{O}$ values between 20.31‰ and 21.60‰, and $1.8\text{‰} < \delta^{13}\text{C} < 5.8\text{‰}$ values. Some differences in the isotopic signature of calcareous rocks and veins could indicate the influence of alloctonous waters. Geochemical data analysis of REE of the Cretaceous Paja and Rosablanca Formations, prove the marine features of these two units, as indicated by the negative Eu and Ce anomalies. The absence of a negative anomaly in Eu of the K-mica aggregates from veins, is the result of the oxic conditions at the time of the hydrothermal event. The Sr geochemistry ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) in the studied samples, indicates a mixed source derived from both: continental and marine. On the other hand, the Sr of circulating waters through fractured rocks, show that it was derived exclusively from these host rocks.

Key words: Departamento de Santander, carbonates, stable isotopes, fluids, REE and Sr geochemistry.

¹ Escuela de Geología. Universidad Industrial de Santander, Colombia (UIS). A. A. 678.

E-mail: lcmantil@uis.edu.co

² Instituto de Geociencias, Universidad de São Paulo (USP), Brasil.

INTRODUCCIÓN

El estudio de la historia paleohidrogeológica de las cuencas sedimentarias es fundamental para entender los cambios físicos y químicos de las rocas, aspectos de gran importancia si se tiene en cuenta que los fluidos favorecen el transporte de calor y de elementos químicos, participan en la deformación de las rocas y descargan petróleo, carbonatos y sulfatos, entre otros componentes (Macqueen y Powell, 1983; Powell y Macqueen, 1984; Kyser, 1987; Cheilietz *et al.* 1995; Giuliani *et al.*, 2000; Kyser, 2000).

Para identificar y caracterizar estos procesos, los cuales implican una interacción entre el fluido y la roca, es necesario estudiar, entre otros aspectos, tanto la geoquímica de las rocas percoladas por los fluidos, como de los productos hidrotermales formados en los distintos espacios o canales por donde estos circularon (Monson y Hayes, 1982; Longstaffe, 1989; Dickin, 1995; Giménez y Taberner, 1997).

En este trabajo, se utilizaron varias herramientas geoquímicas, con el propósito de caracterizar esos procesos de interacción fluido-roca. Los análisis de isótopos estables de Carbono y Oxígeno en carbonatos (en roca y en venas), se realizaron con el objetivo de: a) establecer las diferencias de composición isotópica ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) entre las distintas formaciones y entre distintas litologías (p. ej.: entre roca y venas) y; b) determinar la composición isotópica del fluido (CO_2 y H_2O), al igual que su procedencia.

El estudio de los Elementos de Tierras Raras (REE) en rocas y materiales de relleno de venas, se realizaron con el propósito de conocer el ambiente de formación de estas rocas Cretácicas y fundamentalmente su evolución paleohidrogeológica post-diagenética (definir fuente de estos elementos en los materiales formados durante los eventos paleohidrotermales que forman los rellenos de las venas).

El estudio geoquímico del Sr, fue igualmente utilizado como herramienta para identificar la fuente del Sr tanto en el fluido responsable del relleno de venas, como en los carbonatos presentes en las rocas.

Por otro lado, este estudio es un aporte al conocimiento de la historia hidrotermal que ha afectado a las rocas sedimentarias Cretácicas de la Cordillera Oriental, especialmente de sus sistemas paleohidrotermales de

interés metalogenético. Para definir en el futuro las dimensiones de esos sistemas, edad, características físico-químicas, evolución geoquímica, canales y barreras de circulación de los paleofluidos, etc. Con relación a este último aspecto, se hace necesario resaltar la importancia de este estudio, dada su relativa cercanía con las áreas mineras más septentrionales del cinturón esmeraldífero occidental (antiguo sistema paleohidrotermal, del cual no se conoce sus dimensiones, canales y barreras de circulación de los fluidos mineralizantes, etc.) de la Cordillera Oriental de Colombia (Cheilietz *et al.*, 1994; Cheilietz y Giuliani, 1996; Branquet *et al.*, 1999; Branquet *et al.*, 2002), localizado a unos 50 Km. al sur.

CONTEXTO GEOLÓGICO

El área de estudio (FIGURA 1) se localiza en la Cordillera Oriental de Colombia, entre los municipios Bolívar, Vélez y Guavatá, al sur de la Provincia de Vélez, Dpto. de Santander.

La litología presente en este sector se corresponde con lo descrito en Morales (1958) y Gómez (1977), como Formaciones Cumbre, Rosablanca, Paja y Tablazo (FIGURA 1), de naturaleza sedimentaria y de edad Cretácico Inferior. Estas unidades, consideradas material de relleno de la subcuenca Tablazo-Magdalena, se componen mayoritariamente de sedimentos siliciclásticos, carbonatos, lodolitas y margas, respectivamente, los cuales alcanzan un espesor de unos 1000 metros. Este registro sedimentario presenta una serie de pliegues, entre los cuales destacan: El Anticlinal de la Chirle, El Sinclinal y Anticlinal de Vélez, entre otros (Gómez, 1977; Ulloa y Rodríguez, 1978).

Recientemente, la Escuela de Geología de la Universidad Industrial de Santander (UIS) ha realizado una serie de trabajos geológicos en el área de estudio, los cuales han aportado conocimiento sobre la evolución geológica del área y su relación con eventos paleohidrotermales (Naranjo, 2003; Nolasco, 2003; Mantilla *et al.* 2003a,b,c,d; Mantilla *et al.*, 2004a,b). Entre los aspectos a resaltar de estos trabajos, por su relación con este estudio, destaca la presencia de dos fallas de dirección aproximada N35E, denominadas Jabonera y el Guamito (FIGURA 1), cortadas en algunos sectores por unas fallas de dirección aproximada E-W. Estas fallas, según los autores, al parecer sirvieron de canal de escape de fluidos calientes profundos. En este contexto, se formó una red

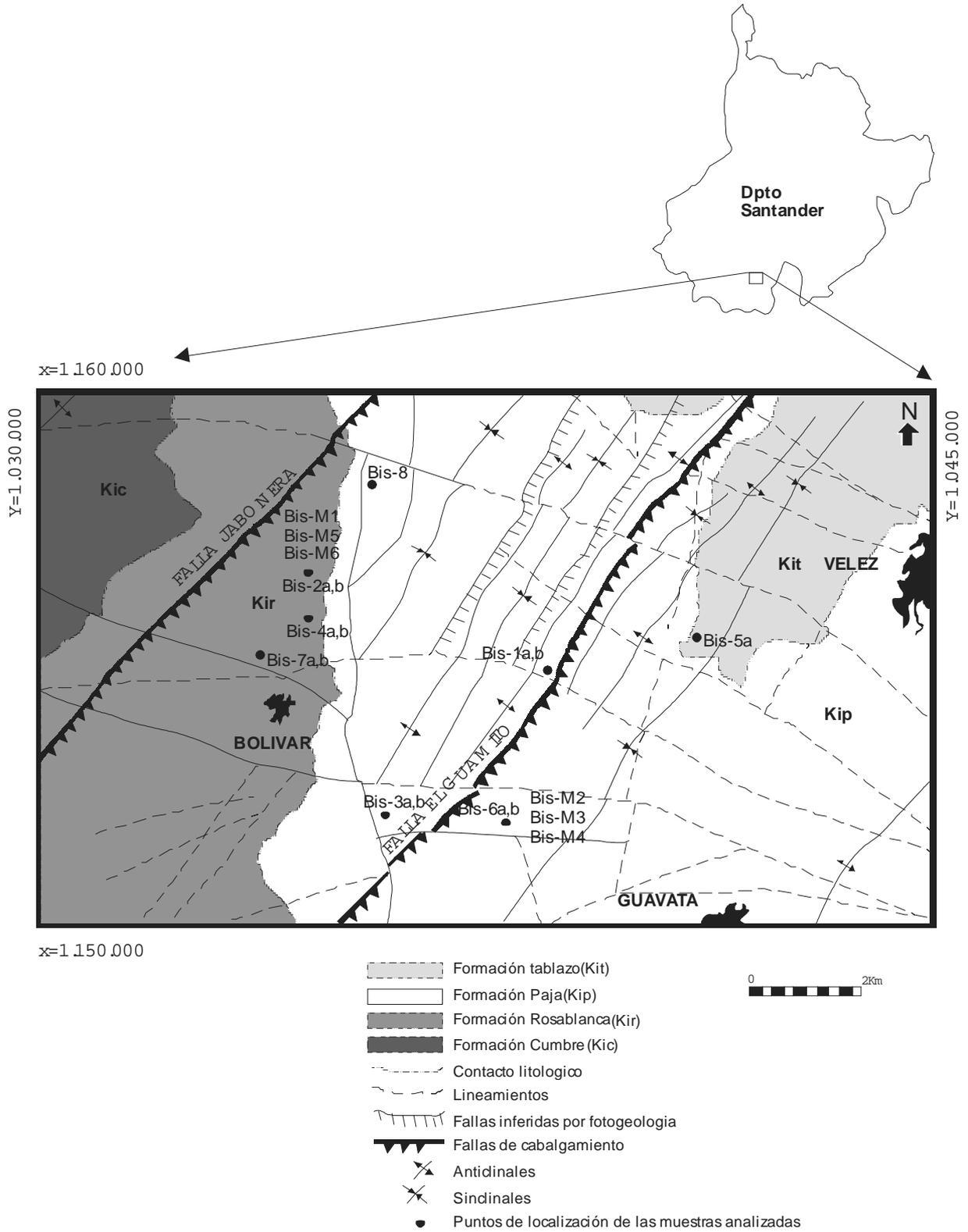


FIGURA 1. Esquema geológico del área de estudio y localización de muestras.

composicional: generalmente con proporciones variadas de calcita, agregados de mica verde color manzana, esfalerita, pirobitumen brechificado y/o pirita.

Un estudio geocronológico ^{40}Ar - ^{39}Ar en sericitas (especie dominante en los agregados de mica verde color manzana) de rellenos de venas en el sector de la Quebrada La Trampa (ver FIGURA 1, sector donde se localiza la muestra BIS-6) apunta a que su formación esta asociada a un evento hidrotermal con una edad de aproximadamente 54 Ma, correspondiente al Eoceno temprano (Mantilla *et al.*, 2004a).

MÉTODO DE TRABAJO Y TÉCNICAS ANALÍTICAS

Las muestras seleccionadas para análisis de isótopos estables (C, O) corresponden a calcitas de venas y carbonatos presentes en la roca encajante. Este material, luego de ser pulverizado, se pesó para separar 0.01 gramo de muestra para ser colocada en el fondo de una de las terminaciones de un tubo 'Y', junto con 25 ml de ácido fosfórico (vertido en el fondo de la otra terminación del tubo) a 100% (H_3PO_4), evitando el contacto de la muestra con el ácido. Posteriormente, el tubo 'Y' fue sometido a una purificación al vacío (a presiones de 10^{-3} Torr), en una línea de extracción con trampas criogénicas, congelando así cualquier vapor o gases indeseables presentes. Una vez hecha la purificación al vacío del tubo 'Y', éste se somete a un baño maría a 25°C, durante 24 horas, manteniendo en contacto el ácido fosfórico con la muestra para que esta reacción favoreciera la liberación de CO_2 , entre otros volátiles. Los volátiles liberados mediante este ataque ácido, pasaron nuevamente por la columna de trampas criogénicas de la línea de extracción, con el objetivo de aislar (recolectar) el CO_2 liberado de la muestra. Finalmente, este gas se analizó mediante un espectrómetro de masas Tipo 20-20, para calcular las relaciones isotópicas del oxígeno y carbono. Durante el análisis el espectrómetro inyectaba el patrón y la muestra intercaladamente, para generar un gráfico, a partir del cual fueron hechos los cálculos que permitieron obtener los valores $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$. El patrón utilizado en este caso, fue un patrón interno (Patrón CM-1); proveniente de una muestra de mármol, con composición isotópica para $\delta^{13}\text{C} = 2,12\text{‰}$ (PDB) y para $\delta^{18}\text{O} = -1,51\text{‰}$ (PDB); al igual que patrones de agua suministrados por la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA), tales como SMOW, V-SMOW, SLAP e GISP; y patrones de comparación internos.

Las muestras de calcitas de venas analizadas mediante geoquímica del Sr y Rb, fueron seleccionadas manualmente y su pureza controlada ópticamente. Una vez separadas estas calcitas, fueron posteriormente pulverizadas, al igual que el resto de muestras de roca total, mediante uso de un mortero mecánico de ágata, tipo Fritsch Pulverisette. Las determinaciones del contenido de Sr y Rb de estas muestras, se realizaron mediante el uso de un espectrómetro de emisión atómica con plasma inducido (ICP-AES), y las relaciones isotópicas del Sr, medidas en una espectrómetro modelo ARL-3410 del Applied Research laboratorios. Estos análisis (C, O, Sr, Rb), se realizaron en el Instituto de Geociencias de la Universidad de Sao Paulo (Brasil).

Los análisis químicos de REE, se realizaron en el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP, Piedecuesta, Colombia), usando un espectrómetro de absorción tipo Perkin Elmer 5100 pc y un espectrómetro ICP-MS marca Perkin Elmer ELAN 6000. La normalización de las concentraciones de REE se hizo con referencia al Condrito C1, según los valores reportados en Taylor y McLennan (1985).

LOCALIZACIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LOS MATERIALES ANALIZADOS

Con el propósito de estudiar la geoquímica de las rocas Cretácicas de las Formaciones Tablazo, Paja y Rosablanca, se seleccionaron 11 muestras con carbonatos (tanto del material de relleno de venas, como de su roca encajante), a las cuales se les analizaron el $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Rb, Sr y $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Asimismo, se seleccionaron 6 muestras para análisis de REE (FIGURA 1; TABLAS 1, 2, 3, 4).

A continuación se presenta un resumen de las características de las unidades litoestratigráficas del área, con énfasis en sus materiales analizados.

Formación Tablazo

Esta formación presenta relativamente un bajo desarrollo de venas en el área de estudio. Sin embargo, localmente se observan algunas venas con espesores de 0.01 a 0.03m., con una continuidad lateral que sobrepasa los 30m., las cuales se disponen paralelamente a los planos de estratificación de las capas sedimentarias (Mantilla *et al.*, 2003a). Estas venas presentan calcita romboédrica como material de relleno dominante, con planos muy finos de cizallamiento interno, que sugieren un mecanismo de formación tipo "crack.seal-slip", tal

como se describe en Petit *et al.* (1999). La roca caja analizada donde se emplazan estas venas son fundamentalmente margas, las cuales se intercalan con niveles de lodolitas orgánicas. Aunque una muestra de esta roca fue recolectada para su estudio, los intentos en laboratorio por determinar su composición $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, no fue posible debido al poco CO_2 generado durante su ataque ácido.

Formación Paja

Las venas estudiadas en esta formación se encuentran asociadas fundamentalmente a lodolitas orgánicas calcáreas, las cuales espacialmente presentan intercalaciones de niveles muy ricos en albita. A excepción de la muestra BIS-3a que es una vena de calcita romboédrica, el resto de venas por lo general presentan en mayor o menor proporción asfaltita brechificada, calcita (fibrosa y romboédrica), agregados de mica de color verde manzana (sericita y clorita, mayoritariamente), muy puntualmente esfalerita de una variedad acaramelada y pirita. Estas venas por lo general

están orientadas N10-30°E con buzamiento entorno a 90°. Los espesores de estas venas varían entre 0.03m y 0.10m. Del material de relleno de estas venas, solo se seleccionaron para análisis de isótopos estables las calcitas romboédricas.

Las muestras seleccionadas para estudio de REE corresponden a agregados de mica potásica, esfalerita y lodolitas calcáreas ricas en materia orgánica. La muestra de agregados de mica potásica analizada (BIS-M3), se presenta como un material de color verde manzana, el cual constituye el relleno de venas hidrotermales, junto con calcita y esfalerita (BIS-M2), fundamentalmente. La roca caja de este tipo de venas, corresponde a una lodolita calcárea orgánica (BIS-M4).

Formación Rosablanca

Esta formación esta compuesta de gruesos paquetes de calizas de esparitas aloquímicas (según Folk, 1974) con peloides, ooides, ammonitas, bivalvos, algas, equinodermos *Toxaster colombianus* y espículas. Estas rocas por lo

TABLA 1. Muestras recolectadas en el área de estudio para análisis geoquímicos (O, C, Sr, REE).

Formación	Muestra	Tipo de litología	Material analizado	Análisis Realizado
Tablazo	BIS-5a	Vena de calcita	Calcita	
Paja	BIS 1a*	Vena de asfaltita+ calcita ± agregados de mica potásica	Calcita	$\delta^{13}\text{C}$; $\delta^{18}\text{O}$.
	BIS-1b	Lodolita orgánica calcárea	Roca total	
	BIS-3a	Vena de calcita	Calcita	
	BIS-3b	Lodolita orgánica calcárea	Roca total	
	BIS-6a	Vena de calcita + agregados de mica potásica± esfalerita	Calcita	$\delta^{13}\text{C}$; $\delta^{18}\text{O}$; Rb; Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$).
	BIS-6b*	Lodolita orgánica calcárea	Roca total	
	BIS-8*	Vena de asfaltita+ calcita ± agregados de mica potásica	Calcita	$\delta^{13}\text{C}$; $\delta^{18}\text{O}$.
	BIS-M4	Lodolita Calcárea	Roca Total	REE
	BIS-M2	Esfalerita en venas	Esfalerita	REE
	BIS-M3	Agregados de mica potásica en venas	Mica	REE
Rosablanca	BIS-2 a *	Vena de asfaltita+ calcita+ sulfuros (pirita) ± agregados de mica potásica	Calcita	$\delta^{13}\text{C}$; $\delta^{18}\text{O}$; Rb; Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$).
	BIS-2b*	Caliza	Roca total	
	BIS-4a	Vena de calcita	Calcita	$\delta^{13}\text{C}$; $\delta^{18}\text{O}$.
	BIS-4b	Caliza	Roca total	
	BIS-7a	Vena de barita+ calcita	Calcita	$\delta^{13}\text{C}$; $\delta^{18}\text{O}$; Rb; Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$).
	BIS-7b	Caliza	Roca total	
	BIS-M6	Caliza	Roca Total	REE
	BIS-M5	Pirobitúmen en venas	Pirobitumen	REE
	BIS-M1	Esfaleritas en pequeñas bolsas	Esfalerita	REE

* Ver el aspecto de estos materiales en Mantilla *et al.*, (2003a).

general se encuentran intercaladas con paquetes de biomicritas y micritas fosilíferas (según Folk, 1974) con espículas de equinodermos y con escasos y delgados niveles de *Black Shales* (Mantilla *et al.*, 2003a). Los trozos de muestras separados para este estudio fueron básicamente de calizas micríticas y esparíticas (BIS-2b; BIS-4b y BIS-7b), por ser estos el material en donde se hospedaban las venas de interés para el presente estudio.

Las venas de asphaltita+ calcita+ sulfuros (pirita) ± agregados de mica potásica, con espesores hasta de 0.03m y máximo 1m de longitud (muestra BIS-2a), se presentan cortando los planos de estratificación y subparalelas a los planos de foliación tipo *Slaty Cleavage* que se observan afectando estas rocas. Estos planos de anisotropía presentan la misma dirección (N35E <90°) de las fallas cabalgantes identificadas en el área de estudio (FIGURA 1).

La muestra BIS-7a, corresponde a una vena de barita, con cristales de calcita muy translúcidos de dimensiones centimétricas y muy ocasionalmente azurita y malaquita. Estas venas alcanzan espesores de hasta 0.5m y una longitud de hasta 1.5m., con dirección N50E y buzamiento aproximado de 90°.

Las muestras seleccionadas para estudio de REE corresponden a calizas, pirobitumen y esfalerita (TABLA 4, FIGURA 1). La caliza analizada es una micrita de color gris oscura (BIS-M6), y constituye la roca caja de los otros dos

materiales mencionados. El pirobitumen (muestra BIS-M5), se presenta como material de relleno de venas, brechificado y cementado por calcita. La esfalerita (muestra BIS- M1) es un material de aspecto acaramelado, que se presenta en pequeñas bolsas de máximo unos 3x3 cms.

RESULTADOS

• Elementos de Tierras Raras (REE)

El estudio geoquímico de REE se realizó en muestras de las Formaciones Rosablanca y Paja, con el propósito de comprender la procedencia de estos elementos presentes en los agregados de micas potásicas, esfaleritas y pirobitumen; y para identificar diferencias geoquímicas entre estas formaciones y entre los materiales estudiados. Asimismo, se pretendía establecer si los materiales carbonáticos analizados retenían su carácter marino.

Los valores obtenidos de las concentraciones de los REE (TABLA 2), permite identificar a primera vista a las lodolitas calcáreas de la Formación Paja como el material con el mayor contenido de Tierras Raras ligeras: Ce (~28 ppp), La (~15 ppm), Nd (~14 ppm), Pr (~4ppm) y Sm (~2 ppm).

• Isótopos estables de Carbono y Oxígeno

La composición $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ de las muestras analizadas (en ‰), se presenta en la TABLA 3. Los valores $\delta^{18}\text{O}$,

TABLA 2. Concentraciones en ppm de Elementos de Tierras Raras (REE).

	FORMACIÓN ROSABLANCA			FORMACIÓN PAJA		
	BIS-M6*	BIS-M5*	BIS-M1	BIS-M4*	BIS-M2*	BIS-M3*
	Calizas	Pirobitumen (en venas)	Esfaleritas (en bolsas)	Lodolitas calcáreas	Escaleritas (en venas)	Micas potásicas (en venas)
La	1,389	2,522	1,1	15,039	0,378	0,25274
Ce	1,942	2,858	0,679	28,067	0,36221	0,28703
Pr	0,3	0,422	0,131	3,881	0,05707	0,05224
Nd	1,032	1,238	0,156	13,758	0,14446	0,23077
Sm	0,186	0,212	0,032	2,111	0,4752	0,370299
Eu	0,055	0,03961	0,017	0,447	0,046958	0,139965
Gd	0,227	0,560	0,093	1,999	0,05494	0,178143
Tb	0,026	0,045	0,003	0,275	0,005593	0,025448
Dy	0,149	0,294249	0,0048	1,357	0,03075	0,167586
Ho	0,028	0,067675	0,0009	0,256	0,006442	0,038814
Er	0,084	0,176868	0,00247	0,686	0,016873	0,121615
Tm	0,011	0,019801	0,00133	0,091	0,003190	0,020237
Yb	0,073	0,09028	0,00523	0,581	0,01891	0,14855
Lu	0,011	0,01251	0,00174	0,092	0,00302	0,02741

* Ver el aspecto de estos materiales en Mantilla *et al.*, (2003a).

se expresan con referencia a los estándares V-PDB (Vienna-Pee Dee Belemnite) y V-SMOW (Vienna-Standard Mean Ocean Water), mientras que los valores $\delta^{13}\text{C}$ se reportan con referencia al estándar V-PDB. El error de los valores obtenidos es prácticamente insignificante (entre ± 0.005 y ± 0.033).

Como se puede apreciar en la TABLA 3, las composiciones isotópicas son diferentes (especialmente con relación a los valores $\delta^{13}\text{C}$), para algunos casos, especialmente entre venas y roca caja. Por ejemplo, la composición isotópica de oxígeno en las calcitas de relleno de venas varía entre 20.618‰ y 21.640‰; mientras que para el material calcáreo presente en las margas encajantes, estos valores varían entre 20.147‰ y 22.284‰.

Los valores $\delta^{13}\text{C}$ (V-PDB) posiblemente son los que evidencian mayores variaciones entre calcitas y roca caja. Así por ejemplo, en el caso de la Formación Paja, el material calcáreo de la roca caja presenta valores que oscilan entre -0.466 ‰ y 1.804‰; mientras que las calcitas de venas varían entre -0.404 ‰ y 5.709‰.

En el caso de la Formación Rosablanca, los valores $\delta^{13}\text{C}$ (V-PDB) muestran igualmente unos contrastes composicionales muy marcados entre roca y vena. Por ejemplo, estos valores a nivel de la roca caja oscilan entre 0.190 y 2.238‰; mientras que a nivel de calcitas de venas, estos oscilan entre -1.060 y 4.024‰.

Comparando los valores $\delta^{18}\text{O}$ de los carbonatos en la roca caja, se deduce que aquellos presentes en las margas

de la Formación Paja son ligeramente más bajos (promedio 20.6‰; $\sigma = 0.64$) que aquellos presentes en calizas y margas de la Formación Rosablanca (promedio 21.7‰; $\sigma = 0.56$). Contrariamente, los valores $\delta^{13}\text{C}$ de los carbonatos en las rocas de la Formación Paja resultan ser ligeramente más altos (promedio 1.1‰; $\sigma = 0.68$) que aquellos en la Formación Rosablanca (promedio 0.9‰; $\sigma = 1.78$).

• Geoquímica del Sr

Las muestras seleccionadas (FIGURA 1, TABLA 4) para el estudio de geoquímica isotópica del Sr, como se dijo anteriormente, pertenecen a litologías de las formaciones Paja y Rosablanca. Estas muestras corresponden especialmente a calcitas de relleno de venas (Bis-6a y Bis-2a) y a su respectiva roca caja (Bis-6b y Bis-2b).

Los valores de concentración de Rb varían en las venas de 1.4 a 2.3 ppm, mientras que en las rocas varían de 70.8 a 83.3 ppm. Con relación al Sr, las concentraciones varían en las venas de 598.4 a 1607.3 ppm, mientras que en las rocas varían de 412.1 a 500.0 ppm (TABLA 4).

Las edades de referencia utilizadas en los cálculos para establecer las relaciones iniciales $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en las rocas (138 y 134 Ma), fueron asumidas con base en las edades de depositación de estos materiales, tal como se infiere de la información estratigráfica recopilada en Sarmiento (2001). Sin embargo, para poder establecer comparaciones entre los materiales analizados, se reportan igualmente para todas las muestras valores de relaciones iniciales $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, tanto en rocas como en venas, para

TABLA 3. Composición $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ de las muestras analizadas (en ‰).

Formación	Muestra	Material analizado	$\delta^{13}\text{C}$ (PDB)	Error (\pm)	$\delta^{18}\text{O}$ (PDB)	Error (\pm)	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)
Tablazo	BIS-5a	Calcita	0.904	0.011	-9.295	0.007	21.328
Paja	BIS 1a	Calcita	-0.404	0.008	-9.129	0.009	21.499
	BIS-1b	Roca total	-0.466	0.006	-9.278	0.013	21.345
	BIS-3a	Calcita	5.419	0.006	-9.923	0.016	20.680
	BIS-3b	Roca total	0.918	0.005	-10.440	0.022	20.147
	BIS-6a	Calcita	5.709	0.010	-9.906	0.021	20.698
	BIS-6b	Roca total	1.804	0.010	-10.275	0.006	20.317
	BIS-8	Calcita	0.856	0.006	-9.44	0.01	21.178
Rosablanca	BIS-2a	Calcita	0.189	0.015	-8.992	0.011	21.640
	BIS-2b	Roca total	0.206	0.010	-9.000	0.015	21.632
	BIS-4a	Calcita	4.024	0.007	-9.036	0.016	21.595
	BIS-4b	Roca total	2.238	0.010	-9.433	0.033	21.185
	BIS-7a	Calcita	-1.060	0.009	-9.983	0.014	20.618
	BIS-7b	Roca total	0.190	0.005	-8.367	0.014	22.284

una edad de 54 Ma. Esta última, tomada con base en dataciones ^{40}Ar - ^{39}Ar en sericitas de rellenos de venas del sector de estudio (Mantilla *et al.*, 2004a).

INTERPRETACIÓN DE DATOS Y DISCUSIÓN

Geoquímica de REE

Con el propósito de identificar las primeras diferencias entre los materiales analizados dentro de una misma formación, se elaboraron diagramas de enriquecimiento-empobrecimiento (FIGURAS 2 y 3). Para el caso de la Formación Paja, resulta evidente el empobrecimiento en la concentración de todos los REE en los minerales neoformados (K-mica y esfalerita), con relación a la roca caja (lodolitas calcáreas orgánicas). Este empobrecimiento es más significativo a nivel de las Tierras Raras Ligeras (LREE), que a nivel de las Tierras Raras Pesadas (HREE). En el primer caso, la concentración de algunos elementos de REE en los agregados de mica potásica y en las esfaleritas, llegan a ser hasta 96-98 veces inferior al de la roca caja.

Para el caso de la Formación Rosablanca, las esfaleritas presentes en pequeñas bolsas presentan igualmente un empobrecimiento en la concentración de sus REE, en comparación con la roca caja. Más aún, este empobrecimiento resulta más significativo para las HREE (hasta 35 veces) que para las LREE, es decir, opuesto a lo observado para el caso de la Formación Paja.

Contrario a todo lo anteriormente señalado, el pirobitumen presente en venas de la Formación Rosablanca, muestra un enriquecimiento en la concentración de sus REE, en

comparación con la roca caja, salvo para el caso del Eu, el cual es el único elemento que sufre empobrecimiento.

Siguiendo el objetivo señalado al comienzo de este apartado, se elaboraron los arcnigramas respectivos (FIGURA 4), se calculó el fraccionamiento de los REE y se obtuvieron los valores de las anomalías de Ce y Eu, tal como se resume en la TABLA 5.

El fraccionamiento de los REE en las muestras analizadas de la Formación Rosablanca, indican que este es mayor en las esfaleritas [(La/Yb)_N=142, 127]] presentes a manera de pequeñas bolsas, menor en el pirobitumen [(La/Yb)_N=18, 877]] de relleno de venas, y aún menor en la roca caja tipo caliza micrítica [(La/Yb)_N=12, 858]]. La misma tendencia se observa, tanto a nivel del fraccionamiento de los LREE [Caliza: (La/Sm)_N= 4,700; Pirobitumen: (La/Sm)_N= 7,488; Esfalerita: (La/Sm)_N=21,637], como de los HREE [Caliza: (Gd/Yb)_N= 2,520; Pirobitumen: (Gd/Yb)_N= 5,027; Esfalerita: (Gd/Yb)_N=14,412].

Contrariamente a lo mostrado para la Formación Rosablanca, el fraccionamiento de los REE en las muestras analizadas de la Formación Paja, son mayores en las lodolitas calcáreas [(La/Yb)_N=17, 492]], menor en las esfaleritas [(La/Yb)_N=13,508]], y menor aún en los agregados de micas potásicas [(La/Yb)_N=1, 150]]. La misma tendencia se observa, tanto a nivel del fraccionamiento de los LREE [Lodolita calcárea: (La/Sm)_N= 4,484; Esfalerita: (La/Sm)_N= 0,501; Agregados de mica potásica: (La/Sm)_N=0,430], como de los HREE [Lodolita calcárea: (Gd/Yb)_N= 2,788; Esfalerita: (Gd/Yb)_N= 2,355; Agregados de mica potásica: (Gd/Yb)_N=0,972].

TABLA 4. Concentración de Rb, Sr y relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en minerales de relleno de venas y roca caja, para las formaciones sedimentarias Cretácicas Paja y Rosablanca.

Form.	Muestra	Mater.	Rb (ppm)	Sr (ppm)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Error	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	T(Ma)	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ p/T (Ma)
Paja Carbon. Tipo II	BIS-6A	Calcita/Vena	1,4	1607.3	0.707999	0.000052	0,003	54*	0,70800
	BIS-6B	Roca total /Marga	70,8	500.0	0.709036	0.000034	0,410	134** 54*	0,70826 0,70872
RB Carbon. Tipo I)	BIS-2A	Calcita/Vena	2,3	598.4	0.708397	0.000081	0,011	54*	0,70839
	BIS-2B	Roca total /Marga	83,3	412.1	0.708746	0.000017	0,585	138** 134* 54*	0,70760 0,70763 0,70830

* Se toma como edad de referencia 54 Ma, con base en datos de ^{40}Ar - ^{39}Ar en sericitas (Mantilla *et al.*, 2004a).

** Edad aproximada, basada en datos estratigráficos recopilados en Sarmiento (2001).

TABLA 5. Valores de fraccionamiento de los REE y de las anomalías en Ce y Eu.

	FORMACIÓN ROSABLANCA			FORMACIÓN PAJA		
	BIS-M6	BIS-M5	BIS-M1	BIS-M4	BIS-M2	BIS-M3
	Calizas	Pirobitumen (venas)	Esfaleritas (bolsas)	Lodolitas calcáreas	Esfaleritas (venas)	Micas potásicas (venas)
$(La/Yb)_N$	12,858	18,877	142,127	17,492	13,508	1,150
$(La/Sm)_N$	4,700	7,488	21,637	4,484	0,501	0,430
$(Gd/Yb)_N$	2,520	5,027	14,412	2,788	2,355	0,972
$Eu_N/\sqrt{(Sm)_N * Gd_N}$	0,818	0,351	0,952	0,665	0,888	1,665
$Ce_N/\sqrt{(La)_N * Pr_N}$	0,705	0,649	0,419	0,861	0,578	0,585

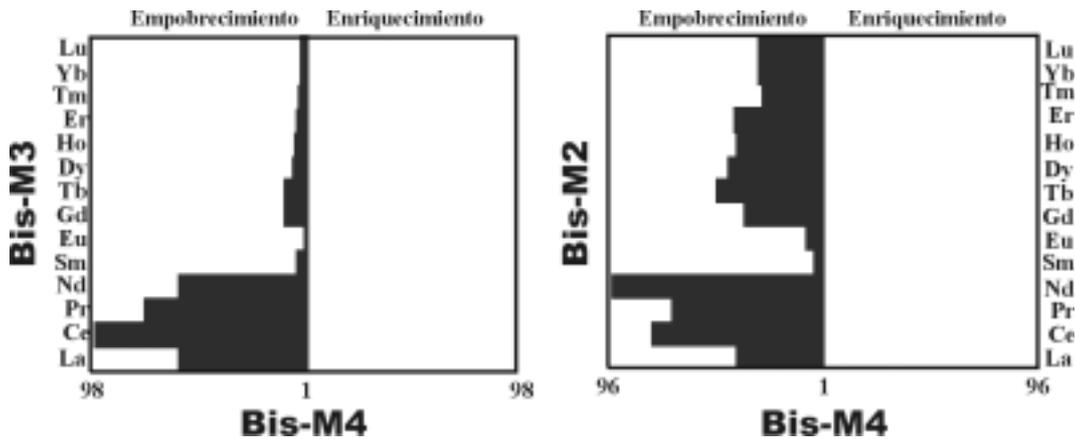


FIGURA 2. Diagramas enriquecimiento-empobrecimiento de REE en materiales de la Formación Paja. Se comparan los agregados de mica potásica (Bis-M3) y las esfaleritas (Bis-M2), con su roca caja (Bis-M4).

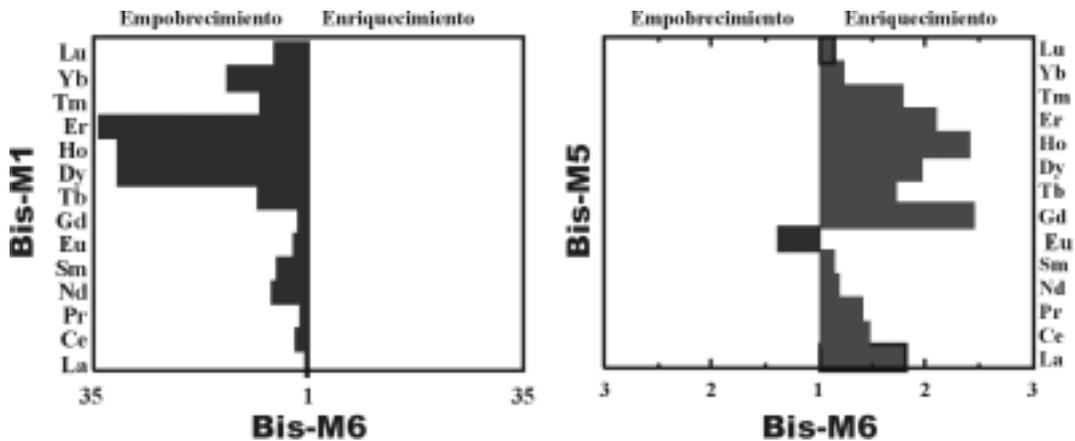


FIGURA 3. Diagramas enriquecimiento-empobrecimiento de REE en materiales de la Formación Rosablanca. Se compara las esfaleritas (Bis-M1) y el Pirobitumen (Bis-M5), con las calizas grises de la roca caja (Bis-M6).

La anomalía de Europio y de Cerio respecto al condrito C1, se calculó siguiendo lo propuesto en Rollinson (1996), es decir, para el caso del Europio esta se calcula según la siguiente relación: $Eu_N/\sqrt{(Sm)_N} * Gd_N$, mientras que para el Cerio sería: $Ce_N/\sqrt{(La)_N} * Pr_N$.

En este sentido, la anomalía del Europio en todas las muestras analizadas de la Formación Rosablanca (TABLA 5) es negativa (valores >1 indican anomalías positivas): Calizas: 0,818; pirobitumen: 0,311; esfalerita: 0,952. Los valores de las anomalías del Cerio, es mayor en las calizas (0,705), menor en el pirobitumen (0,649), y menor aun en las esfaleritas (0,419).

Los valores de la anomalía del Europio en las muestras analizadas de la Formación Paja (TABLA 5), indican que esta es negativa para las lodolitas calcáreas (0,665) y las esfaleritas (0,888), pero positiva para el caso de los agregados de mica potásica (1,665).

Los valores de las anomalías del Cerio indican que en todas las muestras estas anomalías son negativas (lodolita calcárea: 0,861; esfalerita: 0,578; agregados de mica potásica: 0,585).

Considerando lo anteriormente expuesto, es posible formular preliminarmente que los REE presentes en las esfaleritas y en los agregados de mica potásica, no implican una extracción importante de estos elementos de la roca caja. Contrariamente, la formación del pirobitumen (antiguo hidrocarburo termalmente destruido), si implica una extracción significativa de los REE desde la roca caja, salvo para el caso del Eu. Esto, pone de manifiesto un aspecto importante para el área del estudio: el papel de los hidrocarburos (previo a su destrucción termal de éste), como medio para transportar y concentrar REE.

El análisis adicional de la información anteriormente señalada (aracnigramas; valores de fraccionamiento de REE y de anomalías de Ce y Eu; y diagramas de enriquecimiento-empobrecimiento), permite sugerir las siguientes conclusiones: 1) los patrones de REE, tanto de las lodolitas calcáreas de la Formación Paja (con mayor concentración en estos elementos), como de las calizas de la Formación Rosablanca, corroboran el carácter marino de estas dos unidades, tal como lo indican las anomalías negativas de Eu y Ce. Este aspecto muestra que los REE en estas dos formaciones sí retiene el carácter marino de este material (procedencia autóctona de los REE); 2) Los REE presentes en el pirobitumen de

relleno de venas analizados, fueron extraídas en su totalidad de las calizas grises de la Formación Rosablanca, tal como se infiere de la enorme similitud entre estos dos aracnigramas; 3) La anomalía negativa del Eu, más pronunciada en el pirobitumen analizado, que en la roca caja, parece responder al control de las condiciones tipo Redox, documentadas en Henderson (1984); 4) Las esfaleritas de la Formación Rosablanca, en comparación con el patrón de los REE de las calizas de esta unidad, presentan evidencias de un importante fraccionamiento, especialmente a nivel de sus HREE; 5) los aracnigramas de las esfaleritas y agregados de mica potásica presentes en venas hidrotermales, sugieren un patrón relativamente semejante entre ellos, pero distintos en comparación con su roca caja. La ausencia de una anomalía negativa en Eu en los agregados de micas potásicas, posiblemente guarde relación con el ambiente oxidante en el que tuvo lugar la formación de estos componentes. En este mismo sentido, no se descarta la incorporación de REE procedentes de otra fuente adicional, distinta a la roca caja analizada.

Geoquímica de Isótopos Estables (C, O)

Con el propósito de identificar poblaciones isotópicas de carbonatos y así poder abordar el tema de la fuente del fluido, se proyectaron sus valores en una gráfica $\delta^{18}O$ vs. $\delta^{13}C$ (FIGURA 5). A partir de de esta proyección, se pudo identificar para el área de estudio la existencia de dos grupos de carbonatos (FIGURA 5): a) Los carbonatos de Tipo I: con valores amplios de $\delta^{18}O$ (entre 20.15‰ y 22.28‰) y valores de $\delta^{13}C$ relativamente homogéneos ($-1.1‰ < \delta^{13}C < 0.9‰$) y; b) Los carbonatos de Tipo II: con valores de $\delta^{18}O$ entre 20.31‰ y 21.60‰, y valores isotópicos de carbono $1.8‰ < \delta^{13}C < 5.8‰$, donde además se diferencian bien los carbonatos de la Formación Paja (Subtipo IIa: con valores $\delta^{18}O \cong 20.70‰$) y los de la Formación Rosablanca (Subtipo IIb: con valores $\delta^{18}O < \cong 21.60‰$).

Composición Isotópica de las aguas actuales

Con el propósito de mostrar la variación que existe entre los valores de las aguas actuales y aquellos valores isotópicos de los fluidos en equilibrio con las calcitas analizadas, a continuación se hace referencia a la composición isotópica de las aguas meteóricas actuales. Esto, además sirve de control y de referencia para entender los datos isotópicos obtenidos en los cálculos aquí presentados.

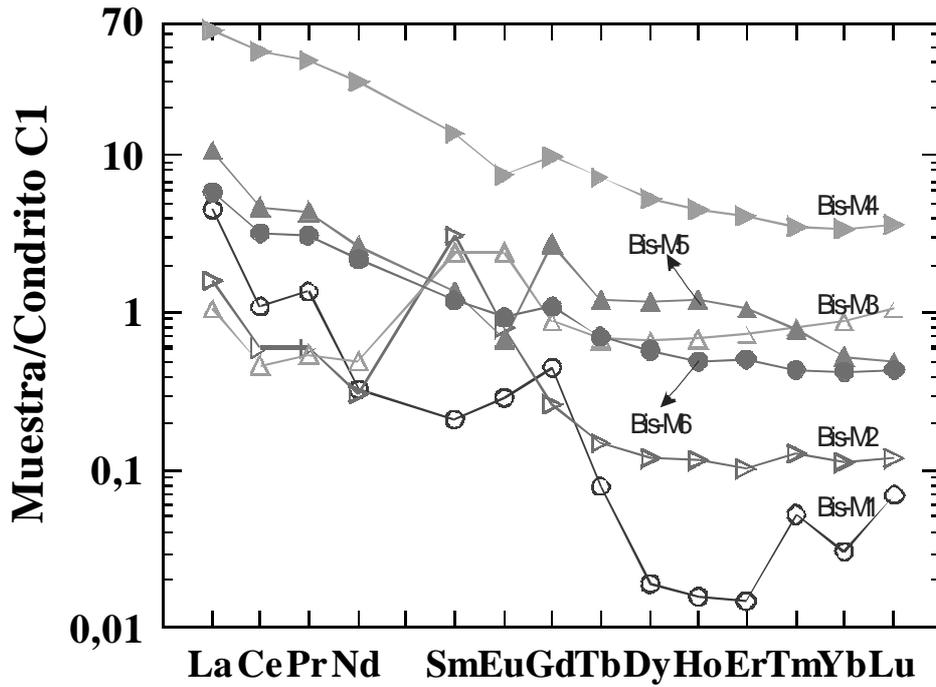


FIGURA 4. Aracnigramas normalizados al condrito C1, de los distintos materiales analizados en las formaciones Rosablanca (Bis-M6: Caliza; Bis-M5: Pirobitumen; Bis-M1: Esfalerita) y Paja (Bis-M4: Lodolitas Orgánicas Calcáreas; Bis-M2: Esfaleritas; Bis-M3: Agregados de Mica Potásica).

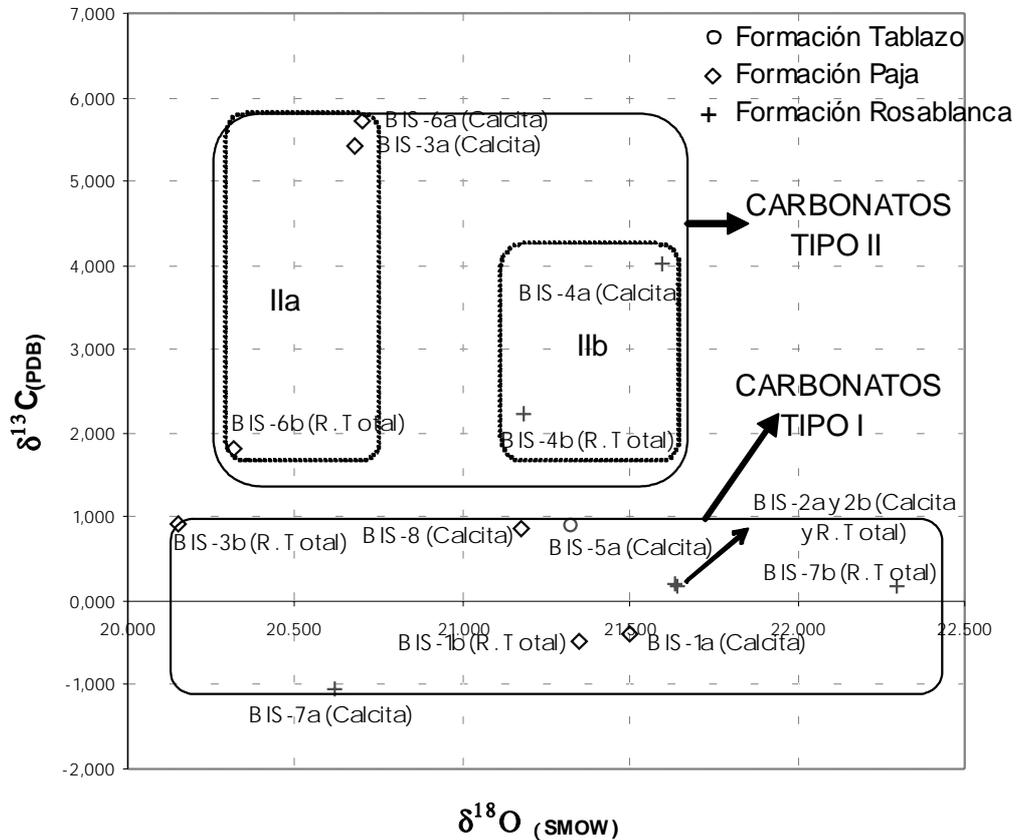


FIGURA 5. Tipología de los carbonatos estudiados, según valores isotópicos $\delta^{18}\text{O}_{\text{(SMOW)}}$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{(PDB)}}$.

En regiones con relieves elevados o distantes de la línea de costa, como es el caso del área de estudio, los valores $\delta^{18}\text{O}$ tienden a disminuir. Según los mapas preliminares existentes sobre la composición isotópica de las aguas meteóricas actuales para América Latina (recopilados en Pérez, 1997), se observa que los valores $\delta^{18}\text{O}$ para el sistema montañoso de los Andes Septentrionales en Colombia, varía en promedio entre -7‰ y -10‰ (SMOW).

Valores $\delta^{18}\text{O}$ de aguas meteóricas de la Cordillera Oriental de altitudes ente 650 y 2100 m.s.n.m. en la zona de Chivor (Giuliani *et al.*, 2000), muestran variaciones entre -5.4‰ y -8.2‰ (SMOW).

La composición isotópica del carbono $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 atmosférico en el sector de estudio no se conoce. Sin embargo, un valor promedio de -7.7‰ es reportado en Faure y Mensing (2005), como valor promedio para la atmósfera actual.

• **Composición isotópica del agua a partir de muestras de calcitas.**

El cálculo de la composición isotópica del agua en equilibrio con las calcitas analizadas, se realizo utilizando las ecuaciones de fraccionamiento isotópico del oxígeno entre la calcita y el agua ($1000\ln \alpha^{\text{ox}}_{\text{calcita-agua}}$), siguiendo lo propuesto tanto en O'Neil *et al.* (1969) (1), como en Friedman y O'Neil (1977) (2).

$$1000\ln \alpha^{\text{ox}}_{\text{Calcita-agua}} = -3.39 + 2.78(10^6 T^{-2}) \quad (1)$$

$$1000\ln \alpha^{\text{ox}}_{\text{Calcita-agua}} = 2.78 (10^6 T^{-2}) - 2.89 \quad (2)$$

(T es temperatura, en Grados Kelvin y; los valores señalados son constantes determinadas experimentalmente).

Programas simples para realizar estos cálculos mencionados, se pueden realizar directamente en la siguiente página de Internet: http://www.ggl.ulaval.ca/cgi-bin/isotope/generisotope_4alpha.cgi

Tomando como referencia los valores reportados de cristalinidad de illitas, reflectancias de la vitrinita (R_o), las temperaturas de homogenización de inclusiones fluidas (Nolasco, 2003; Naranjo, 2003 y Mantilla *et al.*, 2003d), y la presencia o no de planos de anisotropía en las rocas (*Slaty Cleavage*), consideramos que el equilibrio entre el agua y las calcitas estudiadas en las formaciones

Rosablanca y Paja, los materiales analizados debieron alcanzar un rango de temperatura mínima entre 150 y 200°C. Por otro lado, este equilibrio en la muestra analizada de la Formación Tablazo, debió estar en un rango de temperatura ligeramente menor.

En este sentido, calculando la composición isotópica del agua en equilibrio con las calcitas, a una temperatura de referencia de 175°C (Ver TABLA 6 y 7) según la ecuación de O'Neil *et al.* (1969), en las muestras de la Formación Tablazo (donde $\delta^{18}\text{O}_{\text{ocal}}=21.3\text{‰}$), se obtienen valores $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}=+10.9\text{‰}$ (Carbonatos Tipo I). Para los carbonatos de la Formación Paja (donde $20.1\text{‰}<\delta^{18}\text{O}_{\text{ocal}}<21.5\text{‰}$), su composición esta en un rango de $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}=+9.7 - +11.7\text{‰}$ (Carbonatos Tipo I) y $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}=+9.9 - +10.2\text{‰}$ (Carbonatos Tipo II). Para la Formación Rosablanca (donde $20.6\text{‰}<\delta^{18}\text{O}_{\text{ocal}}<22.3\text{‰}$), su composición esta en un rango de $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}=+10.2 - +11.8\text{‰}$ (Carbonatos Tipo I) y; $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}=+10.7 - +11.1\text{‰}$ (Carbonatos Tipo II).

Según la ecuación de Friedman y O'Neil (1977), los valores de la composición isotópica $\delta^{18}\text{O}$ del agua en equilibrio con las calcitas resultan ligeramente más bajos (en aproximadamente un 3%) que los calculados según la ecuación O'Neil *et al.* (1969).

Lo anterior muestra claramente que las aguas en equilibrio con las calcitas son más enriquecidas en ^{18}O en la Formación Rosablanca (estratigráficamente más antigua) y menos enriquecidas en ^{18}O en la Formación Tablazo (estratigráficamente más joven).

A nivel intraformacional (ver TABLA 6), se observa que las aguas que circularon por la Formación Paja en equilibrio con las calcitas de venas, son ligeramente más enriquecidas en ^{18}O que aquellas en equilibrio con las calcitas en la roca caja. A excepción de la muestra BIS-7, este mismo fenómeno se presenta en la Formación Rosablanca: aguas más enriquecidas en ^{18}O en equilibrio con calcitas de relleno de venas, y menos enriquecidas en ^{18}O en equilibrio con las calcitas de la roca caja.

El caso de la vena con barita-calcita mencionada (Bis-7a), es el único caso en el presente estudio donde se establece que las aguas en equilibrio con las calcitas de venas son isotópicamente más ligeras que aquellas en equilibrio con las calcitas de la roca caja.

TABLA 6. Valores isotópicos del $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ (a una temperatura de referencia de 175°C), cálculos según ecuación de O'Neil *et al.* (1969) y Friedman y O'Neil (1977).

Formación	Muest.	Material analizado	$\delta^{18}\text{O}(\text{cal})$	$\delta^{13}\text{C calc}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$
Tablazo	BIS-5a	Calcita	21.328	0.904	10.867	0.667
Paja	BIS 1a	Calcita	21.499	-0.404	11.038	-0.641
	BIS-1b	Roca total	21.345	-0.466	10.884	-0.703
	BIS-3a	Calcita	20.680	5.419	10.219	5.182
	BIS-3b	Roca total	20.147	0.918	9.686	0.681
	BIS-6a	Calcita	20.698	5.709	10.237	5.472
	BIS-6b	Roca total	20.317	1.804	9.856	1.567
	BIS-8	Calcita	21.178	0.856	10.717	0.619
Rosablanca	BIS-2a	Calcita	21.640	0.189	11.179	-0.048
	BIS-2b	Roca total	21.632	0.206	11.171	-0.031
	BIS-4a	Calcita	21.595	4.024	11.134	3.787
	BIS-4b	Roca total	21.185	2.238	10.724	2.001
	BIS-7a	Calcita	20.618	-1.060	10.157	-1.297
	BIS-7b	Roca total	22.284	0.190	11.823	-0.047

TABLA 7. Comparación (a una temperatura de 175°C) de los valores isotópicos del $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ entre formaciones y entre los dos tipos isotópicos de carbonatos.

Formación	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$
Tablazo Carbonatos tipo I	+10.9‰	+0.7‰
Paja Carbonatos tipo I Carbonatos tipo II	+9.7 - +11.7‰ +9.9 - +10.2‰	-0.6 - +0.7‰ +1.6 - +5.5‰
Rosablanca Carbonatos tipo I Carbonatos tipo II	+10.2 - +11.8‰ +10.7 - +11.1‰	-1.3 - -0.03‰ +2.0 - +3.8‰

* Cálculos según ecuación de O'Neil *et al.* (1969)

* Cálculos según ecuación de Friedman y O'Neil (1977).

• **Composición isotópica del carbono ($\delta^{13}\text{C}$) en el fluido**

La composición isotópica del carbono y el oxígeno en cualquier carbonato precipitado en equilibrio isotópico con un fluido, depende de la composición isotópica del carbono y el oxígeno en el fluido, la temperatura de formación y la proporción relativa de las especies de carbono disueltas (CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , y/o CO_3^{2-}). Sin embargo, hay que tener en cuenta que la mayoría de fluidos con temperaturas por encima de los 100°C presentan contenidos insignificantes de HCO_3^- y CO_3^{2-} , comparado con el contenido de CO_2 y H_2CO_3 (Hoefs, 1997; Faure y Mensing, 2005).

Teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado, se asume que el CO_2 y/o el H_2CO_3 debieron ser las especies de carbono disueltas mayoritariamente en el fluido a partir

del cual precipitaron las calcitas estudiadas. Esta sugerencia se apoya en los valores de cristalinidad de illitas y de temperaturas de homogenización de inclusiones fluidas reportadas en trabajos anteriores (Nolasco, 2003; Naranjo, 2003 y Mantilla *et al.*, 2003d), y los cuales apuntan a que el material analizado se formó a temperaturas superiores a los 100°C.

Considerando los valores de temperatura de formación de los materiales analizados, se calculó la composición del CO_2 en equilibrio con las calcitas ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$), utilizando la ecuación (3) de fraccionamiento isotópico para el sistema calcita- CO_2 , propuesto por Friedman y O'Neil (1977).

$$1000\ln a_{\text{calcita-CO}_2} = 2.988(10^6/T^2) - 7.666(10^3/T) + 2.461. \quad (3)$$

Según este cálculo (a 175°C), la composición isotópica $\delta^{13}\text{C}$ (en PDB) del CO_2 (Ver TABLAS 6 y 7) en equilibrio con las calcitas en las muestras de la Formación Tablazo (donde $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cal}}=0.90\%$) es de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}=+0.7\%$ (Carbonatos tipo I). Para la Formación Paja (donde $-0.4\% < \delta^{13}\text{C}_{\text{Cal}} < 5.7\%$), estos valores estarían en un rango $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -0.6 - +0.7\%$ (Carbonatos tipo I) y $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = +1.6 - +5.5\%$ (Carbonatos Tipo II); y para la Formación Rosablanca (donde $-1.1\% < \delta^{13}\text{C}_{\text{Cal}} < 4.0\%$), estos valores estarían en un rango $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -1.3 - -0.03\%$ (Carbonatos Tipo I), $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = +2.0 - +3.8\%$ (Carbonatos tipo II).

A nivel intraformacional, se observa para la Formación Paja que el CO_2 en equilibrio con las calcitas de venas es más enriquecido en ^{13}C que aquellas en equilibrio con las calcitas en la roca caja.

A excepción de la muestra BIS-7, este mismo fenómeno se presenta en la Formación Rosablanca: CO_2 más enriquecido en ^{13}C en equilibrio con calcitas de relleno de venas y menos enriquecido en ^{13}C en equilibrio con las calcitas de la roca caja. Sin embargo, en las muestras Bis-2, los valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ son comparativamente iguales tanto para las calcitas de venas, como para aquellas de la roca caja, lo cual apunta a un equilibrio isotópico $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ entre vena y roca caja.

La vena con barita-calcita mencionada (Bis-7a) es el único caso en el presente estudio donde se establece que el CO_2 en equilibrio con estas calcitas de venas es isotópicamente menos enriquecido en ^{13}C que aquel en equilibrio con las calcitas de la roca caja.

Geoquímica isotópica del Sr

El estudio del Sr en materiales de origen marino es una herramienta geocronológica y oceanográfica de gran importancia (estratigrafía isotópica de Sr), debido a que permite datar y correlacionar rocas sedimentarias de origen marino (Wickman, 1948; Burke *et al.*, 1982; Ludwig *et al.*, 1988; Koepnick *et al.*, 1990; Quinn *et al.*, 1991; Rollinson, 1996; Denison *et al.*, 1997; Bralower *et al.*, 1997; Veizer *et al.*, 1999; Peterman y Wallin, 2000; Negrel *et al.*, 2003).

Los valores de concentración de Rb y Sr en las muestras analizadas (TABLA 4), indican claramente que el contenido de Rb, como es de esperar, es significativamente mayor en la roca caja (valores entre 70.8 y 83.3 ppm de Rb), en comparación con los valores en las calcitas de venas (entre

1.4 y 2.3 ppm). Los valores de concentración del Sr, para ambos casos es mayor en las calcitas de venas (entre 598.4 y 1607.3 ppm), en comparación con la roca encajante (entre 412.1 y 500 ppm). La mayor concentración de Rb en la roca encajante se relaciona en este caso con la participación del Rb derivado de los minerales arcillosos presentes en las rocas, en donde este elemento se acomoda mejor en su estructura cristalina, en comparación con las calcitas de relleno de venas.

Las relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ calculadas en las rocas para 134 Ma (ver TABLA 4), del orden de 0.70763 para rocas de la Formación Rosablanca y 0.70826 para rocas de la Formación Paja, fueron comparadas con la curva $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ del agua de mar propuesta por Smalley *et al.* (1994), la cual en promedio presentan valores <0.7074 para el Cretácico Inferior. Los valores ligeramente más elevados obtenidos para las rocas sugieren que estas fueron formadas en un ambiente marino, pero con una contribución subordinada de materiales continentales. Más aún, se sugiere que la mayor diferencia entre los valores $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{134\text{Ma}}$ de las rocas de la Formación Paja y el agua de mar, contrario a lo observado para la Formación Rosablanca, podría explicarse en el contexto en el cual, las aguas de la cuenca donde se depositaron los materiales de la Formación Paja, presentaban una comunicación (circulación) más restringida con las aguas del Paleocaribe, y a su vez una configuración del entorno que facilitó más aporte de material de origen continental.

Las relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ calculadas en las venas para 54 Ma (ver TABLA 4), del orden de 0.70839 para venas de la Formación Rosablanca y 0.70800 para venas de la Formación Paja, fueron igualmente comparadas con la curva $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ del agua de mar propuesta por Smalley *et al.* (1994), la cual en promedio presentan valores <0.7077 para el Eoceno Temprano (edad del evento hidrotermal generador de los rellenos de venas en el sector de la Q. La Trampa, según Mantilla *et al.*, 2004a). Los valores ligeramente más elevados obtenidos igualmente para las venas con relación al agua de mar, como era de esperar, corroboran el carácter epigenético de estas. Estos valores, también fueron comparados con las composiciones isotópicas de las rocas de caja, calculadas para 54 Ma (0.70830 para rocas de la Formación Rosablanca y 0.70872 para rocas de la Formación Paja), donde se verificó que los valores se asemejan entre sí. Esta correspondencia (semejanza) de valores permiten relacionar el estroncio de las venas, mayoritariamente como derivado del lavado de sus rocas encajantes (Sr mixto: Marino y Continental).

Considerando que parte de los sedimentos que rellenaron la cuenca Tablazo-Magdalena durante el Cretácico Inferior, debieron proceder en parte del desmantelamiento de las rocas del Macizo de Santander, se hace necesario considerar algunos valores isotópicos para las rocas de este Macizo. Con base en los datos geoquímicos del Rb y Sr reportados en Goldsmith *et al.* (1971), se calcularon las relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para el Cretácico Inferior (TABLA 8).

En este sentido, tomando como referencia las relaciones $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{134\text{Ma}}$ de las rocas del Macizo de Santander (entre 0.71055 y 0.73196), se confirma que los valores de las relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en las muestras de roca y venas analizadas, deben estar representando una fuente de Sr mixta: continental y marina, en donde esta última (valores <0.7074) jugó un papel importante, hasta el punto de hacer posible que los valores de las relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de la fuente continental, disminuyera significativamente, hasta los valores señalados en este trabajo [$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{134\text{Ma}}$ entorno a 0.7076].

Implicaciones sobre la procedencia del Fluido

Formación Tablazo

La composición isotópica del agua en equilibrio con las calcitas de relleno de venas ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = +10.9\text{‰}$) presentes en la Formación Tablazo (Carbonatos tipo I) sugiere que estas aguas son derivadas (originadas) de un reservorio sedimentario. En este sentido, es posible relacionar su origen con procesos de deshidratación de la roca encajante (liberación de volátiles: H_2O , etc.).

La composición isotópica $\delta^{13}\text{C}$ (en PDB) del CO_2 en equilibrio con estas calcitas de relleno de venas ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = +0.7\text{‰}$), apuntan a que la fuente del carbono son carbonatos marinos (disolución de estos). Al igual que el agua, el CO_2 también se interpreta como derivado de las rocas encajantes, a consecuencia de los procesos de

devolatilización de estas por aumento regional de temperatura.

Formación Paja

La composición isotópica $\delta^{18}\text{O}$ del agua en equilibrio con las calcitas de relleno de venas y aquellas de las rocas (Carbonatos Tipo I y IIa) de la Formación Paja (valores $+9.9 < \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} < 10.2\text{‰}$), sugieren que su origen está igualmente relacionado con un reservorio sedimentario (el cual sufre devolatilización por metamorfismo), tal como se indica en trabajos realizados en contextos geológicos similares (Faure, 1986; Hoefs, 1997; Faure y Mansing, 2005). No obstante, la diferencia de valores $\delta^{18}\text{O}$ para el agua en equilibrio con las calcitas de relleno de venas (aguas con valores isotópicos más altos) y las calcitas de la roca caja (aguas con valores isotópicamente menores), además de indicar un desequilibrio isotópico entre estas, apunta a que el agua debió tener más de una fuente (diferentes reservorios sedimentarios).

La presencia de aguas enriquecidas en ^{18}O y asociadas a las fracturas (venas), y aguas menos enriquecidas en ^{18}O asociadas a la roca caja, permite suponer que debió existir una percolación importante de aguas enriquecidas en ^{18}O (procedencia alóctona), posiblemente generadas durante reacciones metamórficas en litologías profundas o distantes en la lateral.

Por otro lado, la composición isotópica de carbono (en PDB) del CO_2 en esta formación muestra igualmente la misma tendencia que el agua: valores más altos en equilibrio con las calcitas de venas, y más bajos con relación a las calcitas de la roca encajante. Para el caso de la muestra Bis-1, esta tendencia se mantiene, aunque sus valores a diferencia de los otros, son negativos.

La composición isotópica de carbono (en PDB) del CO_2 en equilibrio con las calcitas de venas (Ver TABLAS 6 y

TABLA 8. Concentración de Rb, Sr en rocas del Macizo de Santander y sus relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ iniciales calculadas en este trabajo para el Cretácico Inferior.

Unidad	Rb*	Sr*	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^*$	T(Ma)	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$
Granito Riebeckítico (Triásico-Jurásico)	92.6	17.0	0.7406	134	0.71055
				138	0.70965
Ortoneis (Paleozoico Inferior)	190	90.2	0.7433	134	0.73162
				138	0.73128
Neis biotítico de Bucaramanga (Pre-cámbrico)	186	152	0.7387	134	0.73196
				138	0.73176

* Datos tomados de Goldsmith *et al.*, (1971).

7), siempre mayor en comparación con las calcitas de la roca encajante, apuntan a una fuente de carbono derivada de componentes carbonáticos disueltos a distinta escala. Sin embargo, los valores negativos obtenidos en los carbonatos de la muestra Bis-1, parecen indicar para este caso, la participación adicional de un carbono derivado de la oxidación de la materia orgánica presente en la roca caja. Los valores isotópicos $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 , siempre más altos en las calcitas de venas, en comparación con las calcitas de la roca encajante, sugieren igualmente la incorporación alóctona de un CO_2 más pesado, derivado de unidades calcáreas más profundas o lateralmente distantes pero afectadas por mayor temperatura.

Como no existen diferencias significativas entre las composiciones isotópicas del Sr de las venas y de sus rocas caja, se puede considerar que no hubo una contribución importante de Sr procedente de una fuente externa. No obstante la geoquímica de REE, indica una posible incorporación de estos elementos procedentes de una fuente alóctona, fundamentalmente para el sector de la Q. La Trampa.

Formación Rosablanca

Los valores $\delta^{18}\text{O}$ del agua (a una temperatura de referencia de 175°C , ver TABLA 6), que circuló por la Formación Rosablanca ($\approx +10.2\%$ y 11.8%), apuntan, como en el caso anterior, a una fuente de agua expulsada de un reservorio sedimentario por procesos de devolatilización.

La similitud de los valores $\delta^{18}\text{O}$ del agua en equilibrio con las calcitas de venas y de la roca encajante para la muestra BIS-2 (valores $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} \approx +11.17\%$ y considerados carbonatos de tipo I), indica que existió un equilibrio isotópico en las aguas que circularon tanto por las fracturas de dilatación, como las que percolaron la roca encajante en este sector. Contrariamente, en el sector donde se localiza la muestra BIS-4 (considerados carbonatos tipo II), nuevamente se vuelven a observar valores $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ más altos cuando están asociadas a las venas, en comparación con los de la roca encajante. Este hecho, parece explicarse en el mismo sentido que lo reportado para el Sector de la Quebrada la Trampa (también con carbonatos tipo II), y en donde la movilidad por las zonas de discontinuidad (zonas de dilatación, diaclasas, etc.) debió ser mayor, impidiendo así, que se alcanzara un completo equilibrio isotópico entre el agua circulante (más pesadas) por fracturas y aquellas en equilibrio con la roca encajante.

En resumen, para el caso de las muestras antes mencionadas, la fuente del agua parece ser mixta. Una fuente que aporta agua enriquecida en ^{18}O (alóctona) y otra fuente, derivada igualmente de reacciones de devolatilización de la misma unidad Rosablanca (fuente autóctona).

Con relación a la muestra BIS-7, contrario a la tendencia anteriormente mostrada, resulta muy llamativo el hecho de presentar valores de agua más ligera ($\delta^{18}\text{O} = +10.2\%$) en equilibrio con calcitas de la vena, en comparación con los valores del agua en equilibrio con la roca encajante ($\delta^{18}\text{O} = +11.8\%$). Esta diferencia de valores, sugiere que las aguas que circularon por las fracturas (hoy venas), debieron ser generadas por devolatilización de las rocas calcáreas encajantes (las aguas generadas son más ligeras, que las aguas asociadas a la propia roca). Un fenómeno adicional que pudo contribuir igualmente a esta diferencia de valores, posiblemente tenga que ver con la participación, relativamente menor, de aguas de origen meteórico (aguas más ligeras).

Los valores $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) del CO_2 en el fluido (a una temperatura de referencia de 175°C), indican para el caso del sector donde se localiza la muestra Bis-4 (carbonatos tipo II), que estos son más altos en equilibrio con las calcitas de las venas, en comparación con los carbonatos de la roca caja. Este hecho, se explica en el mismo sentido que lo señalado anteriormente para el sector de la Quebrada la Trampa.

Para el caso de la muestra BIS-2a ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -0.048\%$), el CO_2 en el fluido es más enriquecido en carbono-12 cuando esta en equilibrio con las calcitas de relleno de venas, en comparación con los carbonatos de la roca encajante ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -0.031\%$). Lo mismo sucede para el caso de la muestra Bis-7: $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -1.3\%$ en equilibrio con las calcitas de venas (Bis-7a); y -0.047% con las calcitas de la roca encajante (Bis-7b). En este caso, la fuente del carbono parece ser las calizas micríticas marinas de Rosablanca (procedencia autóctona). Sin embargo, especialmente para la muestra Bis-7, se infiere la participación de un carbono derivado de la oxidación de la materia orgánica, diseminada en las calizas.

CONCLUSIONES

El estudio de geoquímica isotópica del carbono y del oxígeno realizado en carbonatos de rocas sedimentarias del Cretácico Inferior aflorantes al sur del Departamento

de Santander, han permitido identificar dos grupos de carbonatos (Tipo I, II). Las aguas en equilibrio con estos materiales, ha resultado en casi la totalidad de los casos, ser más pesadas para Formación Rosablanca (estratigráficamente más antigua) y menos pesadas en la Formación Tablazo (estratigráficamente más joven).

A nivel intraformacional, se observa en la mayoría de los casos (salvo en la muestra Bis-7, de la Formación Rosablanca), que las aguas en equilibrio con los carbonatos de relleno de venas, son más pesadas en relación con aquellas en equilibrio con los carbonatos de la roca caja. Más aún, esta diferencia se hace aún más significativa en dos sectores concretos del área de estudio, tal como lo evidencia la presencia de carbonatos tipo II en esos sectores (Q, La Trampa y el Norte del Municipio de Bolívar).

Para explicar las diferencias entre las relaciones isotópicas del C y O, existentes entre venas y rocas, se hace necesario considerar una fuente adicional de aguas (fluidos distintos a los generados en el sistema rocoso encajante: fluidos autóctonos), es decir, se requiere también de una participación de aguas alóctonas.

Los datos geoquímicos de REE apuntan a que los carbonatos de las rocas Cretácicas de las Formaciones Rosablanca y Paja son de origen marino, tal como lo indican sus anomalías negativas en Eu y Ce. Sin embargo, los rellenos hidrotermales de venas, tipo agregados de mica potásica, parecen incorporar REE de una fuente distinta a las de la roca caja.

Los datos de geoquímica del Sr apuntan a que la fuente del Sr en las rocas proceden de una fuente mixta: Continental y Marina (por contribución subordinada de materiales continentales, durante un ambiente marino de depositación). Por otro lado, la fuente del Sr presente en el fluido (responsable de la precipitación de los carbonatos en venas), parece haber sido extraído exclusivamente de la roca encajante.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan un profundo agradecimiento a la Universidad Industrial de Santander (UIS), al Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología 'Francisco José de Caldas' COLCIENCIAS y a la entonces Empresa Nacional Minera Ltda.

MINERCOL, entidades que auspiciaron el desarrollo de este trabajo a través del proyecto de Investigación 1102-06-10940.

A todos los miembros del Centro de Pesquisas Geocronológicas del Instituto de Geociencias de la Universidad de Sao Pablo (Brasil), por su colaboración, apoyo incondicional durante los trabajos analíticos y sus constantes demostraciones de profundo afecto por Colombia.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bralower, T. J., Fullagar, B. D., Paull, C. K., Dwyer, G. S., Leckie, R. M., (1997). Mid-Cretaceous strontion-isotope stratigraphy of deep-sea sections. *GSA Bulletin*. Vol. 109, pp. 1421-1442.

Branquet, Y.; Cheilletz, A., Giuliani, G., Laumonier, B., Blanco, O. (1999) Fluidized hydrothermal breccia in dilatant faults during thrusting: Colombia emerald deposits. pp. 183-196. In: Fractures, Fluid Flow and Mineralization. McCaffrey, K. The Geological Society eds. London.

Branquet, Y., Cheilletz, A., Cobbold, P., Baby, P., Laumonier, B., Giuliani, G., (2002). Andean deformation and rift inversion, eastern edge of Cordillera Oriental (Guateque-Medina area), Colombia. *Journal of South America Earth Sciences* 15, pp. 391-407.

Burke, W. H., Denison, R. E., Hetherington, E. A., Koepnick, R. B., Nelson, H. F., Otto, J. B., (1982). Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time. *Geology*. Vol. 10, pp. 516-519.

Cheilletz, A., Féraud, G., Giuliani, G., Rodriguez, C. T., (1994). Time-Pressure and Temperature Constraints on the Formation of Colombian Emeralds: An $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Laser microprobe and Fluid Inclusion Study. *Economic Geology*. Vol. 89, pp. 361-380.

Cheilletz, A., Giuliani, G., Zimmermann, Ribeiro-Althoff, A., (1995): Ages, geochemical signatures and origin of Brazilian and Colombian emerald deposits: a magmatic versus sedimentary model. *Mineral Deposits, Pašava, Kribek and Zak (eds), Rotterdam*, pp. 569-572.

Cheilletz, A., G., Giuliani, (1996). The genesis of Colombian emeralds: a restatement. *Mineralium Deposita*, Vol. 31, pp. 359-364.

- Denison, R. E., Koepnick, R. B., Burke, W. H., Hetherington, E. A., Fletcher, A., (1997). Construction of the Silurian and Devonian seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ curve. *Chemical Geology*. 140, pp. 109-121.
- Dickin, A. P., (1995). Radiogenic isotope Geology. Cambridge University Press. U.K. 490 p.
- Faure, G., (1986). Principles of Isotope Geology (Segunda edición), Edit. John Wiley & Sons. 589 p.
- Faure, G., Mensing, T. (2005). Isotopes. Principles and Applications. Vol. IV. Edit. John Wiley & Sons. 896 pag.
- Friedman, I.; O'Neil, J. R., (1977). Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. *USGS prof. Paper* 440-KK.
- Folk, R. L., (1974) Petrology of sedimentary rocks. Hemphill Publishing Company. Austin Texas. 182 p.
- Giménez, J., Taberner, C., (1997). Carbonatos de origen sedimentario y diagenético. In: Atlas de asociaciones minerales en lámina delgada. Melgarejo, J. Universitat de Barcelona (edists).
- Giuliani, G., France-Lanord, Ch., Cheilletz, A., Coget, P., Branquet, Y., Laumonnier, B., (2000). Sulfate reduction by organic matter in Colombian emerald deposits: Chemical and Stable Isotope (C, O, H) evidence. *Economic Geology*, Vol, 95. pp. 1129-1153.
- Goldsmith, R., Marvin, R. F., Mehnert, H. H., (1971): Radiometric Ages in The Santander Massif, Eastern Cordillera, Colombian Andes. U. S. *Geological Survey Prof. Research*, 750-D. pp. 41-49.
- Gómez, J.A. (1977). Fotogeología de la zona Barbosa-Landázuri. *Boletín de Geología UIS*, Vol. 11, N° 25, pp. 99-106.
- Henderson, P. (1984). Rare Earth element Geochemistry. Developments in Geochemistry 2. Advisory editor: W. S. Fyfe. Elsevier editores. 510 p.
- Hoefs, J., (1997). Stable isotope geochemistry. Springer-Verlag edit. 201 p.
- http://www.ggl.ulaval.ca/cgi-bin/isotope/generisotope_4alpha.cgi : Stable Isotope Fractionation Calculator (SIFC).
- Koepnick, R. B., Burke, W. H., Denison, R. E., Hetherington, E. A., Nelson, H. F., Otto, J. B., Waite, L. E., (1985). Construction of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ curve for the Cenozoic and Cretaceous: supporting data. *Chemical Geology (Isot. Geoscience Sect)*, Vol, 58, pp. 55-81.
- Koepnick, R. B., Denison, R. E., Burke, W. H., Hetherington, E. A., Dahl, D. A., (1990). Construction of the Triassic and Jurassic portion of the Phanerozoic curve of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 80. pp. 327-349.
- Kyser, T. K. (ed). (1987). Short Course in Stable Isotope Geochemistry of Low Temperature Fluids, Vol. 13: Mineralogical Association of Canada, 452 p.
- Kyser, K. (2000). Fluids and Basin Evolution. Mineralogical Association of Canada. Short Course Series, Vol, 28, 262 p.
- Longstaffe, F. J., (1989). Stable isotopes as tracers in clastic diagenesis, 201-277. In: Hutcheon, I. E. (edits). Burial Diagenesis, Mineralogical Association of Canada Short Course, 15.
- Ludwig, K. R., Halley, R. B., Simmons, K. R., Peterman, Z. E., (1988). Strontium-isotope stratigraphy of Enewetak Atoll: *Geology*, Vol. 16, pp. 173- 177.
- Macqueen, R. W., Powell, T. G., (1983). Organic geochemistry of the Pine Point lead-zinc ore field and regions. Northwest territories, Canada; *Economic Geology*, Vol. 78, pp. 1-25.
- Mantilla Figueroa, L. C., Cruz G. L. E.; Colegial G. J. D., (2003a). Introducción a la geología del sector Vélez-Bolívar-Guavatá (Dpto. de Santander, Colombia) y su importancia para la exploración de depósitos hidrotermales. *Boletín de Geología*, UIS, Vol. 25, No. 40, pp. 39-58.
- Mantilla Figueroa, L. C.; Nolasco García, T., (2003b). Significado de la foliación tectónica en rocas del cretácico inferior al sur de la provincia de Vélez (Dpto. de Santander, Colombia). *Memorias del IX Congreso Colombiano de Geología. Medellín Julio de 2003*.
- Mantilla Figueroa, L. C.; García Ramírez C. A.; Naranjo Vesga, J. Uribe Portilla E., (2003c). Estudio de las manifestaciones hidrotermales al norte del cinturón

- esmeraldífero occidental de la Cordillera Oriental (Dpto. de Santander, Colombia). *Memorias del IX Congreso Colombiano de Geología. Medellín Julio de 2003.*
- Mantilla Figueroa, L. C., García Ramírez C.; Uribe Portilla E., Naranjo Vesga, J.; Nolasco García, T., Serrano, R. J. C.; Colegial G. J. D.; Campos A. N.; Ríos Reyes, A. A., (2003d). Exploración Geológica para la localización de esmeraldas en el área de los Municipios de Bolívar y Guavatá (Dpto. de Santander) a partir del estudio de la historia hidrotermal de las formaciones cretácicas Rosablanca y La Paja. *Informe final 1102-06-10940. COLCIENCIAS-MINERCOL-UIS.*
- Mantilla Figueroa, L. C.; Cordani, U. G.; Onoe, A.T., (2004a). Geocronología ^{40}Ar - ^{39}Ar de venas hidrotermales en rocas sedimentarias de la Formación Paja (Cretácico Inferior) al sur del Dpto. de Santander (Cordillera Oriental, Colombia). *Boletín de Geología Vol. 26, No. 43, pp. 103-114.*
- Mantilla Figueroa, L. C.; García Ramírez, C. A.; Uribe Portilla, E., (2004b). Caracterización y significado de la alofana y la haloysita en rocas de la Formación Paja (Cretácico inferior). Borde occidental de la Cordillera Oriental, Colombia. *Boletín de Geología, Vol. 26, No. 43, pp. 11-22.*
- Monson, K. D., Hayes, J. M., (1982). Carbon isotope fractionation in the biosynthesis of bacterial fatty acids. Ozonolysis of unsaturated fatty acids as a means of determining the intramolecular distribution of carbon isotopes. *Geochem. Cosmochim. Acta*, Vol. 46, pp. 139-149.
- Morales, L. C., (1958). General geology and oil occurrence of the middle Magdalena Valley, Colombia. Habitat of oil symp. Tulsa. *AAPG*, pp. 641-645.
- Naranjo, V. J., (2003). Estudio de las manifestaciones hidrotermales en el sector de la Quebrada la Trampa, en rocas sedimentarias de la Formación Paja. Sector Guavatá-Bolívar (Dpto. de Santander). *Tesis (pregrado) inédita.. Universidad Industrial de Santander, UIS.*
- Negrel, Ph., Casanova, J., Blomqvist, R., Kaija, J., Frape, S., (2003). Strontium isotope characterization of the Palmottu hydrosystem (Finland): water-rock interaction and geochemistry of groundwaters. *Geofluids*. 3, pp. 161-175.
- Nolasco, G. T., (2003). Estudio de la foliación tectónica de la Formación Rosablanca en el flanco este del Anticlinal de la Chirle, Municipio de Bolívar (Dpto. de Santander). *Tesis (pregrado) inédita.. Universidad Industrial de Santander, UIS.*
- O'Neil, J. R., Clayton, R. N., and Mayeda, T. K., (1969). Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.*, 51, pp. 5547-5558.
- Perez Xavier, R., (1997). Técnicas de estudo de fluidos hidrotermais e aplicações na modelagem de depósitos auríferos. *Material distribuido en el XVI Curso de Posgrado. Universidad estadual de Campinas. Instituto de Geociencias.*
- Peterman, Z. E., Wallin, B., (2000). Synopsis of strontium isotope variations in groundwater at Äspö, southern Sweden. *Applied Geochemistry*. Vol. 14, pp. 939-951.
- Petit, J-P., Wibberley, Ch. A. J., Ruis, G., (1999). 'Crack-seal', slip: a new fault valve mechanism?. *Journal of Structural Geology*, Vol. 21, pp. 1199-1207.
- Powell, T. G., Macqueen, R. W., (1984). Precipitation of sulfide ores and organic matter: Sulfate reactions at Pine Point, Canada. *Science*, Vol. 224, pp. 63-66.
- Quinn T. M., Lohmann, K. C., Halliday, A. N., (1991). Sr isotopic variation in shallow water carbonate sequences: Stratigraphic, chronostratigraphic, and eustatic implications of the record at Enewetak Atoll: *Paleoceanography*, Vol. 6, pp. 371-385.
- Rollinson, H., (1996). Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman (ed.), 352 p.
- Sarmiento, L. F., (2001). Mesozoic Rifting and Cenozoic Basin Inversion History of the Eastern Cordillera, Colombian Andes. *Ecopetrol Vrije Universiteit Amsterdam. Colombia*. 295 p.
- Smalley, P. C., Higgins, A. C., Howarth, R. J., Nicholson, H., Jones, C. E., (1994). Seawater Sr isotope variations through time: A procedure for constructing a reference curve to date and correlate marine sedimentary rocks. *Geology*, Vol. 22, pp. 431-434.
- Taylor, S. R., and McLennan, S. M., (1985). The continental crust: Its composition and evolution. Blackwell, Oxford. 312 p.

Veizer, J., Ala D., Azmy K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G., Diener, A., Ebner, S., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, Ch., Pawellek, F., Podlaha, O., Strauss, H., (1999). $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology*, Vol. 161, pp. 59-88.

Ulloa y Rodríguez (1978). Mapa geológico y Memoria explicativa Plancha 170. Ingeominas. Bogotá.

Wickman, F. W., (1948). Isotope ratios: A clue to the age of certain marine sediments. *J. Geology*, Vol. 56, pp. 61-66.

Trabajo recibido: noviembre 28 de 2005

Trabajo aceptado: marzo 24 de 2006