

# **ESTUDIO GEOQUÍMICO DE ELEMENTOS DE TIERRAS RARAS (REE) EN LAS FLUORITAS DE LAS MINAS PALESTINA (MUNICIPIO DE CEPITÁ) Y EL LLANITO (MUNICIPIO DE LOS SANTOS) EN EL DEPARTAMENTO DE SANTANDER: APORTE AL CONOCIMIENTO DEL MODELO GENÉTICO.**

Mantilla Figueroa, L. C<sup>1</sup>; Mesa, A<sup>2</sup>.

## **RESUMEN**

El estudio conjunto de los arcnigramas de Tierras Raras de las distintas variedades de fluorita, de la aureola de alteración entorno al Plutón y del propio cuerpo granítico sin alteración evidente en campo, apuntan a la participación de una componente marina durante este evento hidrotermal.

**Palabras clave:** Fluorita, REE, Granito de Pescadero, Macizo de Santander.

## **ABSTRACT**

The study of REE spider diagrams obtained from the different fluorite varieties, the altered rocks around these deposits and from the same granitic body without evident alteration, indicates a participation of a marine component during this hydrothermal event.

**Key words:** Fluorite, REE, Pescadero Granite, Santander Massif.

---

<sup>1</sup> Escuela de Geología. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga. A. A. 678. Correo electrónico: lcmanti@uis.edu.co

<sup>2</sup> Instituto Colombiano del Petróleo. ICP. Piedecuesta (S. S).

## INTRODUCCIÓN

Los filones de fluorita en el Macizo de Santander se manifiestan principalmente en su flanco suroeste, en áreas de los Municipios de Cepitá (Mina Palestina), Los Santos (Mina El Llanito) y Piedecuesta (corregimientos de Pescadero y Umpalá Mina la Envidia).

La fluorita se presenta en filones en forma de rosario, que pueden alcanzar en algunos lugares hasta 2mts de espesor. Espacialmente estos filones se encuentran asociados a las zonas marginales del Granito de Pescadero, en donde éste se pone en contacto discordante con la Formación Silgará (FIGURA 1).

Un estudio reciente realizado por Mantilla *et al.* (2001), sugiere a partir de estudios fundamentalmente de microtermométrie en Inclusiones fluidas (IF) y del comportamiento del calcio en la roca huesped, que estas mineralizaciones son el resultado de un evento hidrotermal, que debió tener lugar entre el Cretácico y el Terciario Temprano, y por consiguiente, no guarda ninguna relación con las etapas tardías de la cristalización del Granito de Pescadero (roca huesped), considerado de edad Tríasico-Jurásico.

Con el propósito de conocer más a fondo la naturaleza del fluido hidrotermal y los procesos de interacción fluido-roca, se realizaron análisis de REE en las fluoritas de distinta tonalidad de color, en el Granito de Pescadero y, en las aureolas de alteración que presenta este plutón entorno a estas mineralizaciones.

## CONTEXTO GEOLÓGICO

Los filones de fluorita estudiados en el presente trabajo generalmente se localizan hacia los márgenes del Granito de Pescadero. Entorno a los filones se genera una aureola de alteración fácilmente identificable en campo por sus tonalidades claras, con relación a la roca inalterada.

Los filones están compuestos fundamentalmente por cuarzo blanco lechoso a grisáceo (70%), fluorita (20%), Barita (7%) y Galena (3%). Las fluoritas se presenta con distintas tonalidades de color: púrpuras

o violetas, verde-grisácea (cristales translúcidos) y verde claro.

En las mineralizaciones se puede establecer una clara relación entre el color de las fluoritas y su localización con relación al filón. Las fluoritas de color púrpura o violeta, se confinan más hacia los bordes de los filones, incluso, forman rellenos en cavidades muy pequeñas (entorno a 1-2 cms) dentro del granito alterado, casi siempre asociadas a microfracturas visibles y muy próximas a los filones. Estas fluoritas dan paso a una variedad verde-grisácea que se localizan un poco más hacia el interior del filón. Seguidamente, se encuentra una fluorita verde clara, muy abundante con relación a las anteriores, la cual constituye el relleno central y más abundante en los filones.

La disposición de estas variedades de fluoritas al interior del filón, sugiere un relleno de tipo sintaxial, lo cual indica que las primeras fluoritas que se formaron son las de variedad púrpura, mientras que las más tardías son de tonalidades verde claro.

## MATERIALES Y MÉTODOS

En este trabajo se analizó el contenido de REE de las tres variedades de color de fluorita, del Granito de Pescadero sin alteración evidente y, de la aureola de alteración entorno a los filones. Estas muestras fueron recolectadas principalmente en el área de la Mina el Llanito y en menor medida de la Mina Palestina (FIGURA 1). Estos análisis se realizaron en el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), utilizando un espectrómetro ICP-MS marca Perkín Elmer ELAN 6000, siguiendo el estandar certificado tipo Multielemento ICP-MS, No. 2, lote 15-80AS.

## GEOQUÍMICA

### • Consideraciones preliminares

Todos los REE tienen propiedades químicas semejantes, debido al hecho que todas ellas forman iones trivalentes estables de tamaño similar. Además, son un grupo de elementos de muy baja movilidad durante los procesos de alteración a baja temperatura.

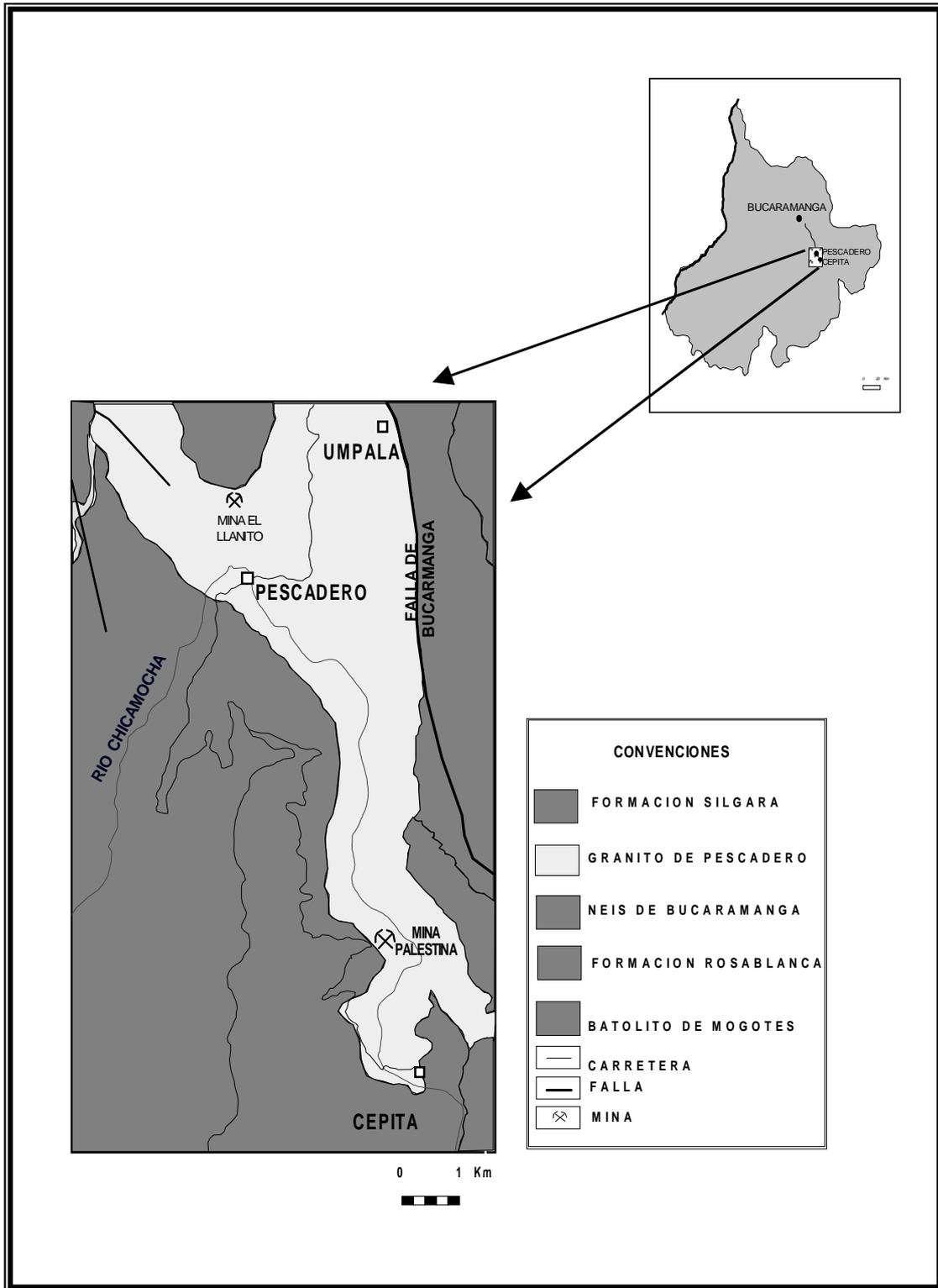


FIGURA 1. Localización del área de estudio.

Por estas razones, los REE resultan ser de gran utilidad para estudiar distintos procesos petrogenéticos (Rollinson, 1996).

Las concentraciones de los REE en las rocas se expresan corrientemente normalizadas a unos estándares de referencia. Debido a que los meteoritos condriticos representan composiciones relativamente no fraccionados (primordiales) del sistema solar, este material se utiliza, entre otros, para establecer el grado de fraccionamiento de los REE en una muestra determinada. En el presente estudio, se utilizó como estándar de normalización el Condrito C1.

### • Resultados

El contenido de REE, tanto en la roca huésped como en las tres variedades de fluorita, se presentan en la TABLA 1.

Los arcnigramas de REE obtenidos (FIGURA 2), corresponden a variedades prácticamente puras. La visualización sucesiva de los procesos que se mencionarán más adelante, resulta difícil, si en la etapa de preparación se generan mezclas entre los distintos tipos de fluorita.

Los grados de fraccionamiento de las muestras y los valores de las anomalías de Ce y Eu calculados, se muestran en la TABLA 2.

El grado de fraccionamiento calculado para la muestra del Granito de Pescadero sin alteración es aproximadamente  $(La/Yb)_N=9.56$ , mientras que su correspondiente muestra alterada sufre un grado de fraccionamiento mayor  $(La/Yb)_N=26.48$ . Para las muestras de fluorita, este valor es de 15.58, 3.16 y 8.78, para fluoritas púrpuras, verde-grisácea y verdes claras, respectivamente.

El fraccionamiento de las Tierras Raras ligeras (LREE) y pesadas (HREE) para el Granito de Pescadero sin alteración son  $(La/Sm)_N=3.97$  y  $(Gd/Yb)_N=1.65$  respectivamente. No obstante, para su análogo alterado, estos valores son:  $(La/Sm)_N=4.01$  y  $(Gd/Yb)_N=3.88$ , lo que indica una mayor fraccionamiento para estos últimos.

Las fluoritas púrpuras presentan valores de fraccionamiento de LREE y HREE de  $(La/Sm)_N=17.17$  y  $(Gd/Yb)_N=1.28$ . Para las fluoritas verdes-grisáceas estos valores son:  $(La/Sm)_N=3.83$  y  $(Gd/Yb)_N=1.49$  y para las tonalidades verdosas claras  $(La/Sm)_N=5.88$  y  $(Gd/Yb)_N=8.03$ . Esto indica que las fluoritas púrpuras o violetas presentan el mayor grado de fraccionamiento de LREE y, contrariamente el menor grado de fraccionamiento en HREE. Asimismo, es importante señalar que hay un incremento del grado de fraccionamiento de HREE, desde las tonalidades púrpuras a las verdes claras.

**TABLA 1.** Contenido en ppm de REE analizados mediante ICP-MS. GSA: Granito sin alteración evidente; GCA: granito con alteración evidente; FVio= Fluorita violeta o púrpura, FVgr= Fluorita Verde-grisácea y FVcl= fluorita verde clara.

	Elementos de Tierras Raras													
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
GSA	24.0	49.0	5.5	19.2	3.9	0.93	3.6	0.51	3.0	0.59	1.7	0.26	1.8	0.26
GCA	11.8	15.0	2.76	9.4	1.9	0.20	1.5	0.08	0.40	0.08	0.26	0.05	0.32	0.06
Fvio	2.4	0.7	0.16	0.4	0.09	0.02	0.17	0.02	0.14	0.03	0.11	0.02	0.11	0.02
FVgr	2.2	1.48	0.30	1.1	0.37	0.13	0.9	0.17	1.3	0.32	0.9	0.10	0.50	0.06
FVcl	82	6.9	5.2	4.4	0.9	0.29	6.5	0.26	1.75	0.40	1.1	0.12	0.67	0.07

**TABLA 2.** Valores de los grados de fraccionamiento y de las anomalías de Eu y Ce (el subíndice N significa valor normalizado a condrito C1).

	$(La/Yb)_N$	$(La/Sm)_N$	$(Gd/Yb)_N$	$Eu_N/\sqrt{[(Sm_N).(Gd_N)]}$	$Ce_N/\sqrt{[(La_N).(Pr_N)]}$
GSA	9.56	3.97	1.65	0.76	1.05
GCA	26.48	4.01	3.88	0.36	0.64
Fviol	15.58	17.17	1.28	0.5	0.28
FVgr	3,16	3.83	1.49	0.69	0.45
FVcl	8.78	5.88	8.03	0.37	0.26

La anomalía de Europio y de Cerio, respecto al condrito C1, se calculó siguiendo la propuesta en Rollinson, (1996), es decir, para el caso del Europio, la relación correspondiente sería la siguiente:  $Eu_N/\sqrt{[(Sm_N).(Gd_N)]}$ , mientras que para el Cerio, esta correspondería a la relación:  $Ce_N/\sqrt{[(La_N).(Pr_N)]}$ . Así, la anomalía del Europio es negativa para todas las muestras, con valores de 0.76 y 0.36 para el granito sin y con alteración, respectivamente. Las fluoritas púrpuras, verde-grisáceas y verdes claras, presentan valores de 0.6, 0.69 y 0.37, respectivamente.

Los valores de las anomalías de Ce muestran que el Granito de Pescadero sin alteración evidente en campo, presenta una anomalía positiva de 1.05 (valores mayores de 1, corresponden a anomalías positivas), mientras que una muestra análoga con alteración, desarrolla una anomalía negativa con un valor de 0.36.

Las anomalías negativas de Cerio resultaron ser comunes para todas las variedades de fluorita, con valores de 0.28, 0.45 y 0.26, para las de color púrpura, verde-grisácea y verde claro, respectivamente. Esto indica que la anomalía negativa es más pronunciada en las fluoritas verde clara y púrpura, mientras que en las fluoritas verde-grisácea la anomalía es ligeramente menor, comparada con las anteriores.

## INTERPRETACIÓN

Según el análisis del patrón de REE en el Granito de Pescadero sin alteración evidente en campo, resulta muy clara la presencia de una anomalía negativa en

Eu ( $Eu_N/\sqrt{[(Sm_N).(Gd_N)]} = 0.76$ ), la cual, debe ser interpretada como relacionada con la evolución de los fundidos magmáticos (en donde hay nucleación previa de plagioclasa), que por cristalización fraccionada dieron lugar a las variedades composicionales de los cuerpos plutónicos Triásico-Jurásicos presentes en el Macizo de Santander (entre los cuales esta el Granito de Pescadero).

El Patrón de REE de la aureola alterada del Granito de Pescadero, entorno a las mineralizaciones de fluorita, presentan un mayor fraccionamiento, tanto de LREE como de HREE, lo cual implica necesariamente la presencia de un importante proceso que ha afectado la química de la roca (empobrecimiento de REE) y por consiguiente, ha facilitado un mayor fraccionamiento, especialmente de sus HREE ( $(Gd/Yb)_N = 3.88$ ). Adicionalmente, esta muestra desarrolla una anomalía negativa en Ce ( $Ce_N/\sqrt{[(La_N).(Pr_N)]} = 0.64$ ), que proporciona un criterio muy valioso para considerar la naturaleza del fluido, tal como se aborda a continuación.

Posiblemente la característica más importante del patrón de REE del agua de mar es su pronunciada anomalía negativa en Ce, la cual es la expresión de sus bajas concentraciones (Elderfiel y Greaves, 1982; DeBaar *et al.*, 1985; DeBaar, 1991). Por otro lado, resulta igualmente importante indicar que el Eu, también presenta una anomalía negativa, pero menos pronunciada que la del Ce. Otro rasgo importante, claramente visible en una proyección de tipo 'Shale-Normalizada', es el enriquecimiento gradual de la concentración de REE, desde las Tierras Raras ligeras a las Tierras Raras pesadas.

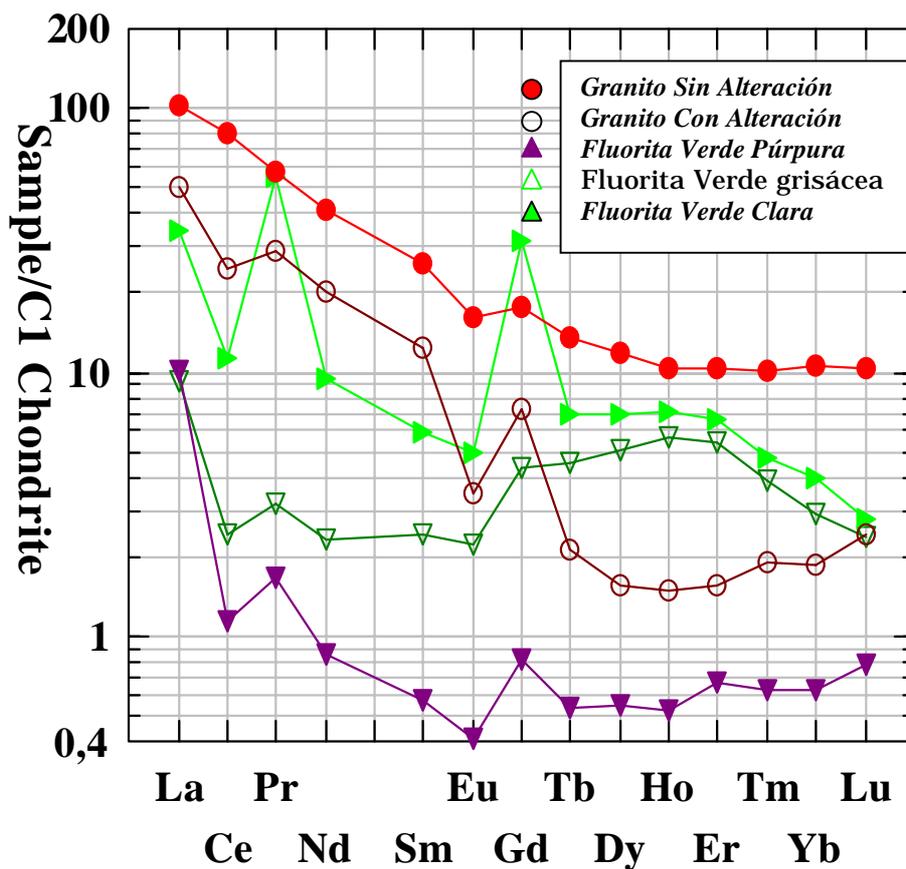


FIGURA 2. Aracnigramas de REE, obtenidos para muestras del Granito de Pescadero (sin- y con alteración) y las tres variedades de color de fluorita identificadas en campo (Púrpura, Verde-grisácea y Verde Clara).

Por las anteriores consideraciones, resulta evidente que el patrón de REE en la aureola alterada del Granito de Pescadero es el resultado de la interacción del granito con agua marina. Esto, es lo que explica la presencia de la anomalía negativa en Ce ( $Ce_N / [(La_N) \cdot (Pr_N)] = 0.64$ ) y la anomalía negativa en Eu más pronunciada ( $Eu_N / [(Sm_N) \cdot (Gd_N)] = 0.36$ ). El grado de movilidad de los distintos elementos de REE, en el contexto de la interacción fluido/roca, igualmente explican las diferencias de los grados de fraccionamiento, señalados en la TABLA 2.

Todos los patrones de REE de las fluoritas, entre otras características, mantienen la pronunciada anomalía en Cerio, lo cual sugiere nuevamente una componente marina durante la formación de estos depósitos. La razón por la cual el valor  $Ce_N / [(La_N) \cdot (Pr_N)]$  resulta mayor en las fluoritas verdes-grisáceas, con relación a las de color púrpura y de estas con relación a las

verdes claras, parece indicar una tendencia hacia el equilibrio composicional entre el agua marina y la roca (mayor desde las fluoritas verdes-grisáceas a las fluoritas verdes claras), manifiesta en la solución derivada de estos.

El creciente aumento del contenido de REE desde las fluoritas púrpuras a las fluoritas verdes claras, pasando por las fluoritas verdes-grisáceas, sugieren un aumento en la intensidad de la interacción fluido-roca, en donde además resulta evidente un mayor control del plutón, como fuente para las REE presentes en las fluoritas.

Lo anteriormente mencionado, sumado al desarrollo sintaxial del filón, a la variación del contenido de Ca en la roca caja (Mantilla *et al.*, 2001) y al aumento en volumen de fluoritas verdes claras con relación a las otras dos variedades, parece explicarse en un contexto

de aperturas y rellenos sucesivos, acompañado de un creciente empobrecimiento del calcio (y seguramente flúor, necesario en la formación sucesiva de mayor cantidad de fluoritas) y de un mayor grado de interacción entre el agua de mar y el plutón. Este último aspecto, es lo que debió controlar la creciente tendencia hacia el equilibrio composicional de la solución derivada entre el fluido y la roca. Este hecho, seguramente fue favorecido por una mayor duración en tiempo del proceso y un mayor desarrollo de planos de anisotropía, que permitían mayor paso de agua.

En cuanto al transporte de REE en los fluidos hidrotermales, es posible que haya tenido lugar en forma de complejos anión-metal, probablemente, cloro-complejos.

La presencia de ligandos aniónicos adecuados para formar complejos capaces de transportar los REE, fueron los que permitieron la movilidad de estos elementos, principalmente desde el plutón, hasta las cavidades donde precipitaron las fluoritas.

Debido al desconocimiento de la edad precisa de formación de las mineralizaciones de fluorita, solo queda suponer, a partir de las consideraciones anteriores, que ésta pudo haber tenido lugar durante las invasiones marinas del cretáceo, lo cual resulta lógico, debido a que es el único intervalo de tiempo que registra depósitos marinos en esta parte de la Cordillera Oriental.

Fabre (1987) propone que durante el Cretáceo Temprano el área de estudio formaba parte de una paleo-elevación del lecho marino (Paleo Macizo de Santander), que terminó controlando la depositación de sedimentos en dos cuencas: Magdalena-Tablazo, hacia al oeste y Cocuy, hacia el este.

Las anteriores consideraciones permiten suponer que la elevación del Paleo Macizo de Santander pudo ser respuesta a eventos de deformacionales de escala macroscópica, a la misma composición de sus rocas constituyentes o al desarrollo de eventos termales en éste, los cuales favorecerían el levantamiento del mismo. En cualquiera de los casos, esta paleo-elevación debió sufrir un fracturamiento, a través de los cuales pudo haberse infiltrado el agua marina, que

una vez calentada, terminó interactuando más intensamente con la roca caja y condicionar la formación de los depósitos de fluorita.

## CONCLUSIONES

Las filones de fluorita de las Minas el Llanito y Palestina, localizadas en el área del Cañón del Chicamocha, son el resultado de eventos sucesivos de apertura y relleno de cavidades, en los cuales se han formado distintas variedades de fluorita. Según la textura sintaxial del filón, es posible establecer que las fluoritas violetas (púrpuras), son las más antiguas, seguidas por aquellas de tonalidades verde-grisácea y verde claro.

Los arcnogramas de REE normalizados al condrito C1, muestran que las tres variedades de fluorita y la muestra del granito alterado entorno a la mineralización, presentan semejanzas entre sí, principalmente por la presencia de anomalías negativas en Ce y Eu. Esto sugiere que en el proceso de alteración hidrotermal, durante el cual se formaron los filones de fluorita, hubo una participación importante de aguas marinas.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Dirección General de Investigaciones de la Universidad Industrial de Santander y por el Instituto Colombiano del Petróleo, a través del proyecto codificado como 5401 y 13040-E94007, respectivamente.

## REFERENCIAS

- DeBaar, H. J. W. (1991). On cerium anomalie in the Sargasso Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, pp. 2981-2983.
- DeBaar, H. J. W., Bacon, M. P., Brewer, P. G., Bruland, K. W. (1985). Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, pp. 1943-1959.

Elderfield, H., Greaves, M. J. (1982). The rare earth elements in seawater. *Nature*, Vol. 296. pp. 214-219.

Fabre, A. (1987). Tectonique et génération d'hydrocarbures: Un modèle de l'évolution de la Cordillère Orientale de Colombie et du bassin des Llanos pendant le Crétacé et le Tertiaire. *Archives des Sciences de Genève*, Vol. 40, pp. 145-190.

Mantilla Figueroa, L. C., Quintero A. C., Mesa, A., García, R. C., Bartels, M. H. (2001). Estudio de los fluidos hidrotermales asociados a las mineralizaciones de Fluorita. Sector Cepitá-Pescadero, Macizo de Santander. *Boletín de Geología UIS*, Vol. 23. No. 38, pp. 61-67.

Rollinson, H. (1996). Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman edits. p. 352.

---

---

*Trabajo recibido: febrero 5 de 2002*

*Trabajo aceptado: mayo 8 de 2002*