

CARACTERIZACIÓN Y SIGNIFICADO DE LA ALOFANA Y LA HALOYSITA EN ROCAS DE LA FORMACIÓN PAJA (CRETÁCICO INFERIOR). BORDE OCCIDENTAL DE LA CORDILLERA ORIENTAL, COLOMBIA.

Mantilla, F. L.;¹ García, R. C.;¹ Uribe, P. E.¹

RESUMEN

La presencia de alofana y halloysita como material de relleno de cavidades y fisuras, en sectores donde las lodolitas orgánicas (ocasionalmente calcáreas) de la Formación Paja presentan enriquecimientos locales de albita de génesis hidrotermal, son considerados productos de alteración supergénica de estas últimas.

Debido a que las albitas neoformadas son generadas durante los mismos procesos hidrotermales que suelen estar asociados a la formación de los depósitos esmeraldíferos en Colombia, se propone considerar estos productos de alteración supergénica, como criterio macroscópico de exploración de este tipo de depósitos en el contexto de la Cordillera Oriental.

Palabras Clave: Alofana, Halloysita, Albititas, Formación Paja, Esmeraldas.

CHARACTERIZATION AND SIGNIFICANCE OF ALLOPHANE AND HALLOYSITE IN PAJA FORMATION ROCKS (LOWER CRETACEOUS). WEST BORDER OF EASTERN CORDILLERA, COLOMBIA.

ABSTRACT

The presence of allophane and halloysite as fillings material of cavities and fissures, in sectors where the organic mudstone (occasionally calcareous) of the Paja Formation present local enrichments of albite of hydrothermal genesis, are interpreted as their supergenic alteration products.

Due to the fact that the neoformed albitas are generated during the same hydrothermal processes that tend to be associated with the formation of emeralds in Colombia, we propose to consider these supergenic alteration products as macroscopic criterion in exploration of this type of deposits in the context of the Cordillera Oriental.

Key Words: Allophane, Halloysite, Albitites, Paja Formation, Emeralds.

¹ Escuela de Geología. Universidad Industrial de Santander (UIS). A. A. 678. Correo electrónico: lcmantil@uis.edu.co

INTRODUCCIÓN Y CONTEXTO GEOLÓGICO

El sector de estudio (FIGURA 1) se localiza en la provincia de Vélez, al sur del departamento de Santander, área montañosa de la Cordillera Oriental distante unos 40 Km. al este de la falla de cabalgamiento 'La Salina', la cual es considerada límite tectónico entre el sistema cordillerano y el Valle del Magdalena.

Las rocas aflorantes en el sector son el registro de una sedimentación de ambiente marino del Cretácico Inferior, representado en cuatro unidades litoestratigráficas, las cuales según la nomenclatura estratigráfica de la cuenca Tablazo-Magdalena se corresponden con las Formaciones Cumbre, Rosablanca, Paja y Tablazo (FIGURA 1).

Dos importantes fallas de cabalgamiento identificadas en el área de estudio y denominadas Jabonera y El Guamito (FIGURA 1), siguen la misma dirección (aproximadamente N 30° E) del plano axial de los pliegues y demás estructuras presentes a esta latitud de la Cordillera Oriental. Estas fallas han sido consideradas como canales por donde han ascendido fluidos hidrotermales profundos. Estos fluidos, han sido responsables, entre otras alteraciones, de los fenómenos de albitización que afectan las lodolitas ricas en materia orgánica de la Formación Paja, dando lugar a la formación de niveles muy enriquecidos en albita neoformada (albititas), con espesores hasta de 1 m., y a nódulos albitizados.

Una descripción detallada sobre la composición litológica y facial de cada una de las formaciones sedimentarias antes mencionadas y sobre la geología de la región, se presenta en los trabajos de Gómez (1977) y Mantilla *et al.* (2003), entre otros.

El objetivo de este trabajo es documentar las características mineralógicas y químicas de la alofana y la halloysita, reconocidas en las rocas sedimentarias de la Formación Paja del sector de estudio, al igual que entender el significado de su presencia. Este trabajo, pretende además ser un aporte que contribuya al conocimiento de los productos de alteración reciente, especialmente de las rocas Cretácicas de la Cordillera Oriental.

METODOLOGÍA

La elaboración de la cartografía geológica a escala 1:25:000 del sector Vélez-Bolívar-Guavatá, cuyos resultados se presentan en el trabajo publicado por Mantilla *et al.* (2003), es el primer trabajo de apoyo a partir del cual se pudo establecer la distribución espacial de la alofana y la halloysita en este sector.

El estudio de algunas láminas delgadas con presencia de las dos fases minerales de interés, se realizó utilizando un microscopio óptico marca NIKON, tipo Labophot-pol, del laboratorio de Petrografía de la Escuela de Geología de la Universidad Industrial de Santander (UIS).

Exploraciones al microscopio electrónico de barrido (SEM) en astillas de roca donde se presentaban las fases minerales mencionadas, fueron realizadas con ayuda de un microscopio electrónico LEO-1450 VP, con sonda tipo EDAX DX, del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP). Para este fin, las astillas de roca con tamaños entre 0.5 cm³ – 1.0 cm³, fueron recubiertos con oro y grafito, utilizando la técnica de evaporación entre dos electrodos a alta tensión, utilizando un equipo tipo Sputer Coater S150B.

El estudio de difracción de rayos X (DRX), realizado con el propósito de confirmar la naturaleza mineralógica de los materiales estudiados, se llevó a cabo en el laboratorio de DRX de la Escuela de Química de la UIS, utilizando un difractómetro Rigaku modelo D-MAX-IIIB.

Los análisis de química elemental se realizaron en el ICP, utilizando un espectrómetro de absorción tipo Perkin Elmer 5100 pc y un espectrómetro ICP-MS marca Perkin Elmer ELAN 6000.

Los análisis de espectroscopia de absorción infrarroja, se realizaron en la Escuela de Química de la UIS, utilizando un equipo NICOLET AVATOR 360 FT, el cual permite obtener espectros infrarrojos por absorbancia y transmitancia en la región comprendida entre 500 y 4.000 cm⁻¹. Para tal fin, las muestras fueron secadas a 110°C por 24 horas, mezcladas con KBr y comprimidas para obtener una pastilla.

CONSIDERACIONES PRELIMINARES

La alofana es considerada un mineraloide (agregados amorfos) formado naturalmente, químicamente clasificado como un aluminosilicato hidratado con una composición muy variada debido a la presencia de impurezas, cuya fórmula es $Al_2O_3SiO_2 \cdot nH_2O$ (Melgarejo, 1997). Su presencia ha sido reportada principalmente en: 1) zonas de alteración de depósitos de barita (Pérez del Villar *et al.*, 1992); 2) suelos minerales formados por un material parental compuesto fundamentalmente de cenizas volcánicas y basaltos, denominado Andosol, según la clasificación de la FAO-UNESCO (FAO, 1990); 3) suelos minerales condicionados por climas (sub-) húmedos, denominados Podsoles y suelos podzolizados (Wada, 1977; Lowe, 1986; Newman y Brown, 1987; Aran, *et al.*, 2001); 4) zonas de alteración de sectores con venas ricas en fosfatos hospedadas en metasedimentos (Moro *et al.*, 2000) y; 5) manantiales volcánicos de Japón y Nueva Zelanda (Ossaka, 1960; Fields y Claridge, 1975; Henmi, 1979).

Según Fields y Claridge (1975), no existen evidencias de presencia de alofana en suelos derivados de rocas sedimentarias, y en aquellos casos donde se observa, generalmente se asocian a materiales parentales con cenizas volcánicas.

La haloysita, es una especie mineral del grupo de la caolinita-serpentina, con fórmula $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, la cual se presenta mayoritariamente en lateritas y gossans, como producto de la meteorización de pizarras, con caolinita, diaspora, gibbsita, montmorillonita, alofana, alunita, sericita, cuarzo y piritita (Graeme, 1981; Murray, 1991; Melgarejo, 1997). Un aspecto muy importante a resaltar, es la frecuente presencia de este material en los mismos ambientes de formación de la alofana antes descritos.

Tanto la alofana, como la haloysita, se forman en ambientes supergénicos, es decir, en ambientes de temperatura y presión atmosférica o muy próxima a esta (Fields y Claridge, 1975).

Los estudios relacionados con la presencia, caracterización mineralógica y significado de estas dos fases minerales en Colombia son bastante restringidos. En este sentido, destaca principalmente el trabajo de Hughes (1980), el cual documenta las

manifestaciones de materiales amorfos y haloysita en suelos del sector de Quilichao y los compara con suelos de Nigeria y Brasil. Por otro lado, en el Museo Geológico del INGEOMINAS (Bogotá), se expone un espécimen de alofana (muestra D-15-115), indicándose que fue recolectado en el área esmeraldífera de Muzo por Luis Rincón. Solicitando mayor información al respecto, el geólogo Francisco Velandia (comunicación personal), nos informa que en los ficheros y cajas del museo existen dos muestras de alofana registradas con la nomenclatura Cun-27 y B-738-Ch:9.739(7). La primera de ellas corresponde al sector de Topaipí y Yacopí (recolectada por Efrén Días en 1944) y la segunda, al sector de las minas de Chivor (recolectada por Ancizar, Azcuénaga y Alvarado el 3-II-44 y determinada como tal por Sandoval el 24-III-44).

RESULTADOS

Con la realización de la cartografía geológica a escala 1:25:000 (FIGURA 1), se pudo comprobar la presencia de la alofana y haloysita en cavidades (principalmente formadas en antiguos espacios ocupados por nódulos), fisuras y algunas diaclasas, fundamentalmente en lodolitas orgánicas de la Formación Paja. Estos materiales de relleno, fueron observados especialmente en aquellos sectores localizados en el área de influencia de la falla El Guamito, más específicamente a lo largo de una banda de unos 2 Km. de anchura (en el bloque cabalgante), la cual sigue el trazo de esta estructura (FIGURA 1). Sin embargo, la haloysita llega a tener una distribución espacial ligeramente mayor, aunque siempre relacionada con sectores afectados por fallas que se consideran satélites a la falla el Guamito (p.ej.: en las cuchillas de dirección aproximada N-S que hacen parte del cerro Gavilanes, al sur oeste del área de estudio, FIGURA 1).

La presencia de estas dos fases minerales, igualmente coinciden en el terreno con aquellos sectores donde se observan niveles y concreciones con un significativo enriquecimiento en albita neoformada. Estas, a su vez guardan una relación espacial muy estrecha con lodolitas ricas en materia orgánica (ocasionalmente calcáreas) con desarrollo de foliación tectónica, importante presencia de sulfuros, venas con agregados de mica potásica, pirobitumen brechificado y calcita, principalmente.

Caracterización y significado de la alofana y la halloysita en rocas de la Formación Paja (Cretácico Inferior).
 Borde occidental de la Cordillera Oriental, Colombia.

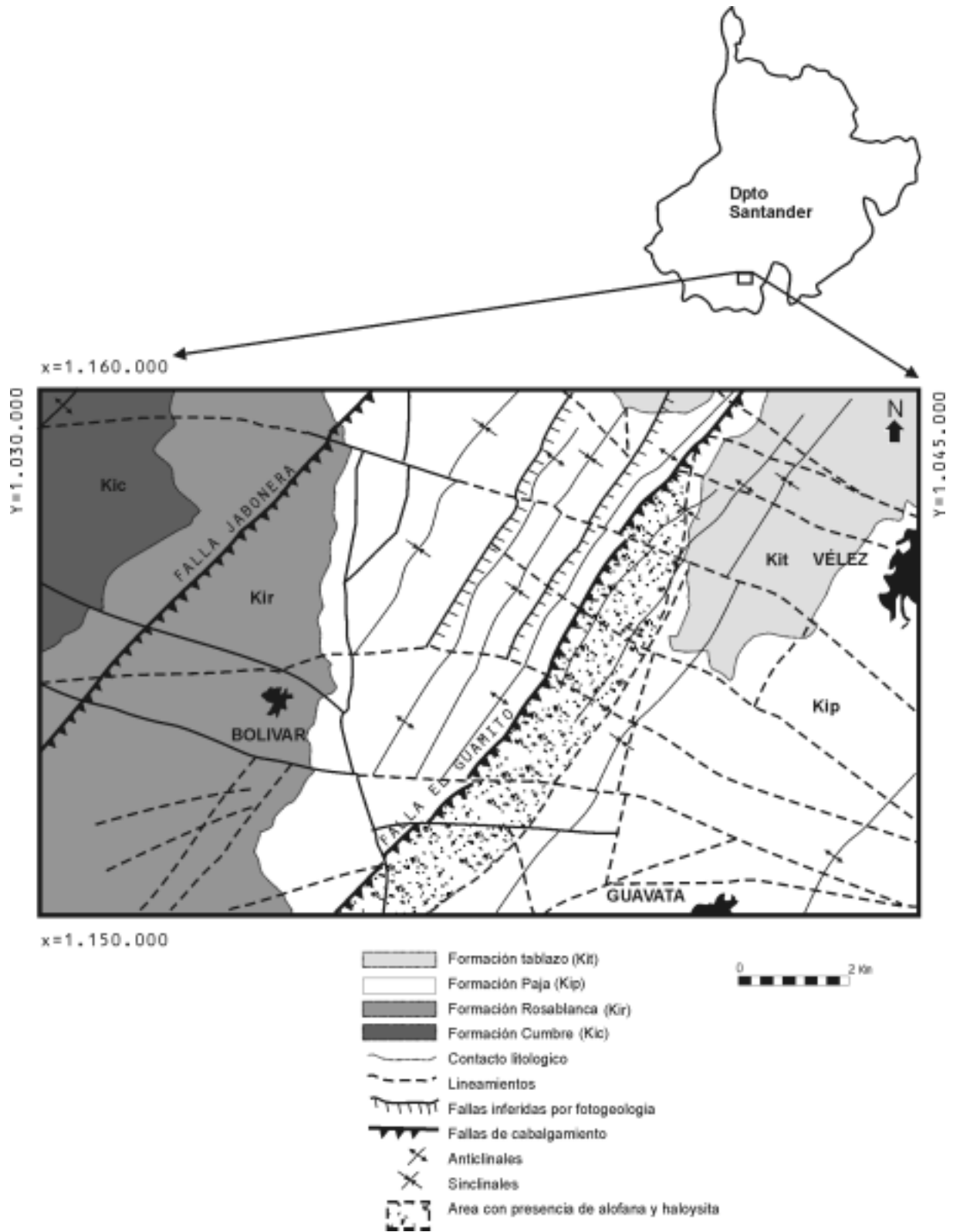


FIGURA 1. Localización y esquema geológico del área de estudio

Valores de reflectancia de vitrinita (R_o) entorno a 4 (datos aún inéditos), en los fragmentos de pirobitumen presentes en las lodolitas orgánicas arriba mencionadas, sugieren un importante grado de madurez termal de la materia orgánica, el cual se proyectaría en el campo de la diagénesis profunda e incluso en ambientes de metamorfismo de muy bajo grado, tal como lo indica adicionalmente la presencia puntual de pirofilita, reportada en Mantilla y Nolasco (2003).

Con el propósito de documentar las características de estos materiales de alteración supergénica, a continuación se describen estos más detalladamente.

• Aspectos macro- y microscópicos

La alófana se presenta como material de relleno de fisuras (FIGURA 2a), las cuales alcanzan espesores

entre 0.1 y 0.5 m en las inmediaciones de la quebrada el Guamito; en la vía que comunica los municipios de Bolívar y Guavatá, a unos 20 metros al este del puente que sirve de referencia para delimitar la jurisdicción entre estos dos municipios; y máximo unos 30 cms, en el sector del Cerro de la Cruz, vereda Casiquito (municipio de Guavatá).

Este material, se presenta en forma de agregados granulares (apariencia sacaroidal), en una variedad de colores que oscilan entre azul celeste (FIGURA 2b), verde muy claro o en tonalidades de gris muy claro, por lo general con colores ocres hacia los bordes de los fragmentos creados por la partición del material, relacionados con la presencia de óxidos de hierro diseminados. Ocasionalmente, se ha observado a manera de pequeños relictos en los bordes de antiguos nódulos albitizados que se encuentran reemplazados casi en su totalidad por halosita.



FIGURA 2. a) Aspecto en campo de las venas con alófana, cortando lodolitas de la Formación Paja; b) agregados granulares de alófana de colores azul claro, en muestra de mano (cada división de la escala corresponde a 1 cm).

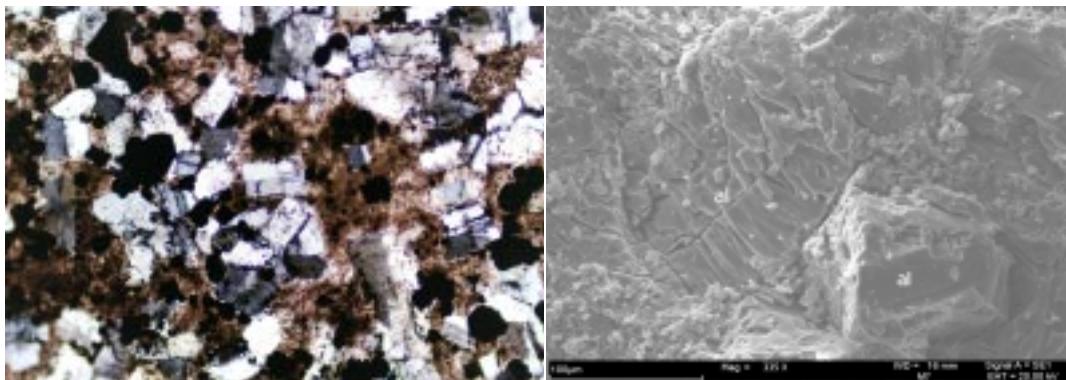


FIGURA 3. a) Aspecto al microscopio de las albitas neoformadas en niveles de la Formación Paja, afectados por procesos hidrotermales y; b) imagen al SEM de las albitas (al) presentes en nódulos albitizados, con evidencias de lixiviación (surcos en los cristales).

Un aspecto muy importante de la presencia de la alofana, es su estrecha relación espacial con aquellos niveles ricos en albita (FIGURA 3a) o nódulos albitizados, tal como se ha dicho repetidas veces, en los cuales se observa un importante grado de lixiviación, tal como se deduce de las exploraciones al SEM (FIGURA 3b).

En lámina delgada, la alofana se reconoce en los rellenos de fisuras milimétricas de lodolitas ricas en materia orgánica, por su pleocroismo nulo, ser un material isótropo, con bajo relieve y por presentar extinción total. Este material, al ser observado al SEM, presenta una apariencia de una masa amorfa, con fracturas concoidales y grietas de contracción (FIGURA 4b). En algunas oquedades observadas en este material, igualmente se identifica la alofana, aunque en formas botroidales (FIGURA 4a).

La halloysita, en campo se presenta a manera de relleno de fisuras con espesores hasta de 5 cm. (FIGURA 5a), reemplazando nódulos albitizados (FIGURA 5b) y como rellenos de espacios abiertos que se generan en diaclasas, formadas en antiguos eventos deformacionales, de espesores entorno a un 1 cm. Este material, presenta un color blanco limpio que recuerda la apariencia de una tiza, el cual forma un polvo muy fino al ser rayado con la uña. Ocasionalmente, se presenta con ligeras tonalidades de color crema, posiblemente por impurezas superficiales dejadas durante el paso de aguas de escorrentía.

Al observar este material al SEM, se aprecia su hábito hojoso, en paquetes con estructura de libro, el cual es muy característico para esta variedad de caolinita (FIGURA 6a). A mayor aumento, estos filosilicatos se han observado con sobrecrecimientos de un material

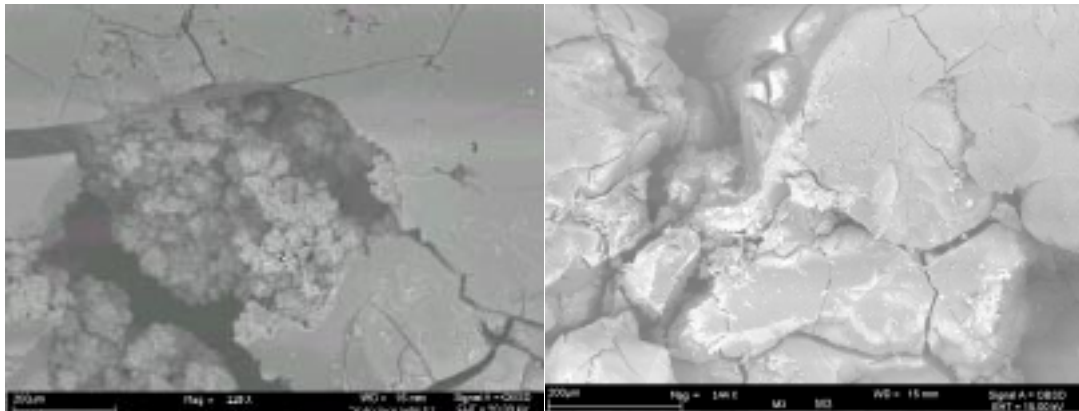


FIGURA 4. a) Aspecto al SEM de los agregados botroidales de alofana (punto 2), dentro de una masa amorfa del mismo material (punto 1) y; b) otra imagen al SEM de la alofana, con un desarrollo importante de microfracturas de tipo concoidal.



FIGURA 5. a) aspecto en campo de la red de fisuras rellenas fundamentalmente de un material blanco (apariencia de tiza), identificado como halloysita y; b) aspecto de la halloysita como material de reemplazamiento (relleno de color blanco) de un antiguo nódulo albitizado (bordes con albita).

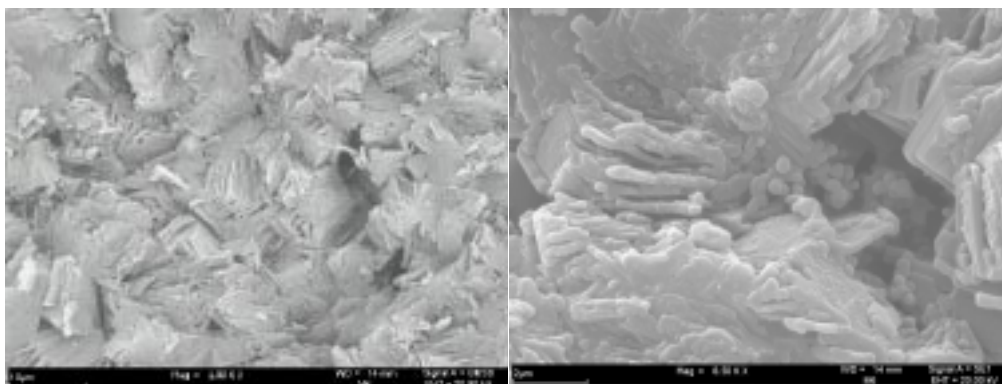


FIGURA 6. Imágenes al SEM de la halloysita. a) vista general y; b) la misma imagen ampliada, donde se observa adicionalmente sobrecrecimientos esferoidales de un material criptocristalino no identificado.

amorfo a manera de esferas, el cual no fue posible identificar mineralógicamente (FIGURA 6b).

• Análisis de Difracción de Rayos X (DRX)

Un análisis de la alofana mediante DRX (FIGURA 7) permitió evidenciar el desorden en su estructura, lo cual es muy característico de este mineral, debido a su naturaleza amorfa.

El análisis de DRX de la halloysita, mostró las reflexiones típicas de este mineral del grupo de la caolinita (FIGURA 8). Sin embargo, con el propósito de precisar estos datos, se confrontó el difractograma con el espectro infrarrojo del mineral. Esto permitió comprobar nuevamente que el material analizado se corresponde con la halloysita, principalmente por el desorden en la estructura. Aspecto que se refleja en aquellas regiones en las cuales vibra el enlace del Al con el Si, y de otro lado, por la presencia del enlace O-H algo típico en la halloysita.

• Espectroscopía infrarroja

El espectro infrarrojo de la alofana evidencia la vibración de los enlaces Si-O-Al_{vi}, Si-O, Si-O + Al_{iv}, y O-H. La vibración del enlace Si-O-Al_{vi} se manifiesta en la región 561-577 cm⁻¹, como picos con transmitancia débil mal definidos y desviados hacia un número de onda más alto (FIGURA 9). Esta característica es reflejo del poco ordenamiento estructural del mineral, y es marcado debido a la importancia en contenido del silicio y aluminio para la alofana.

En la región 972 cm⁻¹ se observa un pico de transmitancia media a alta como reflejo de la vibración del enlace Si-O. La desviación de este pico hacia menores números de onda es el resultado de la presencia de cierta cantidad de Al. El pico en 3466 cm⁻¹ representa los O-H asociados en la estructura del mineral, el cual es concordante con la naturaleza hidratada del mismo.

Un análisis de la halloysita mediante espectroscopia infrarroja (FIGURA 10), muestra los siguientes picos de absorción:

- 1) 416,31 cm⁻¹ corresponde a la vibración del enlace Si-O deformacional.
- 2) 458,16 cm⁻¹ refleja la vibración del enlace Si-O deformacional.
- 3) 545,30 cm⁻¹ es la posición del enlace Si-O-Al_{vi}
- 4) 1066,55 cm⁻¹ es el pico característico del enlace Si-O.
- 5) 3407,20 cm⁻¹ corresponde a la vibración del enlace OH asociado.

Por las características y la posición del pico 3407,20 cm⁻¹, se deduce que la molécula de H₂O esta débilmente asociada a la estructura cristalina del mineral.

En general, el carácter del espectro infrarrojo permite determinar una estructura cristalina poco ordenada sobre todo en regiones de vibración del Al (545 cm⁻¹) con el Si y el O. Estos picos están mal definidos, lo cual se interpreta como indicios de desorden estructural.

• **Química mineral**

La composición química de la alofana, determinada inicialmente mediante análisis semicuantitativo al SEM, muestra los altos contenidos en Al_2O_3 y SiO_2 , muy característicos para este mineral. Adicionalmente, entre otros óxidos importantes, se registra la presencia de V_2O_5 , SO_3 , y Na_2O y CaO , ocasionalmente (TABLA 1).

TABLA 1. Composición química de la alofana. Valores semicuantitativos (en % en peso) obtenidos mediante análisis al SEM.

Componente	Análisis 1	Análisis 2
SiO_2	33.34	35.01
Al_2O_3	58.18	57.03
Na_2O	0	1.98
CaO	0.99	0.84
V_2O_5	3.36	1.65
SO_3	4.13	3.49
Total	100% en peso	100% en peso

Con el objetivo de determinar mejor su composición química mediante un análisis cuantitativo, se separaron fragmentos muy limpios de este material, el cual una vez pulverizado se analizó mediante espectrometría de masas con acoplamiento de plasma inducido (ICP-MS). La composición química derivada de este análisis, permite una vez más comprobar el alto contenido de

Al y Si, típico para este material, y un contenido importante de V, principalmente (TABLA 2).

En resumen, el quimismo de alofana en el sector de estudio, muestra que este material presenta una importante retención de V. Aspecto que resulta evidente, teniendo en cuenta el alto contenido de este elemento (hasta 70 veces) en las rocas de la Formación Paja (Campos y Roser, 2003), respecto a la composición media de la corteza continental superior, determinada de acuerdo con Taylor y McLennan (1984).

El espectro de composición química de la halloysita, obtenido durante las exploraciones al SEM, permite

TABLA 2. Composición química de la alofana. Valores cuantitativos obtenidos mediante análisis con ICP-MS.

Elemento	Concentración	Elemento	Concentración
Al	18.0799%	K	14.3 ppm
Si	9.29%	Na	4.5 ppm
V	1.172%	Mn	2.98 ppm
P	313 ppm	Mg	6.7 ppm
Fe	67 ppm	Co	0.962 ppm
Cr	39.2 ppm	Li	39.2 ppm
Be	35 ppm	Rb	0.055 ppm
Sc	19.5 ppm	Cs	0.0045 ppm

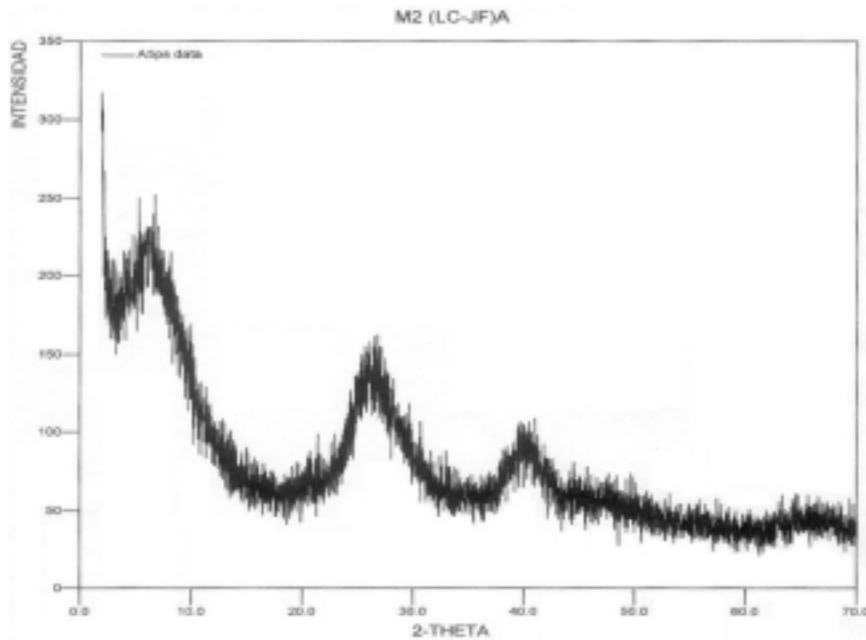


FIGURA 7. Diffractograma de la alofana. La banda ancha que se observa en la figura, es típica de los materiales amorfos cuando se analizan mediante DRX.

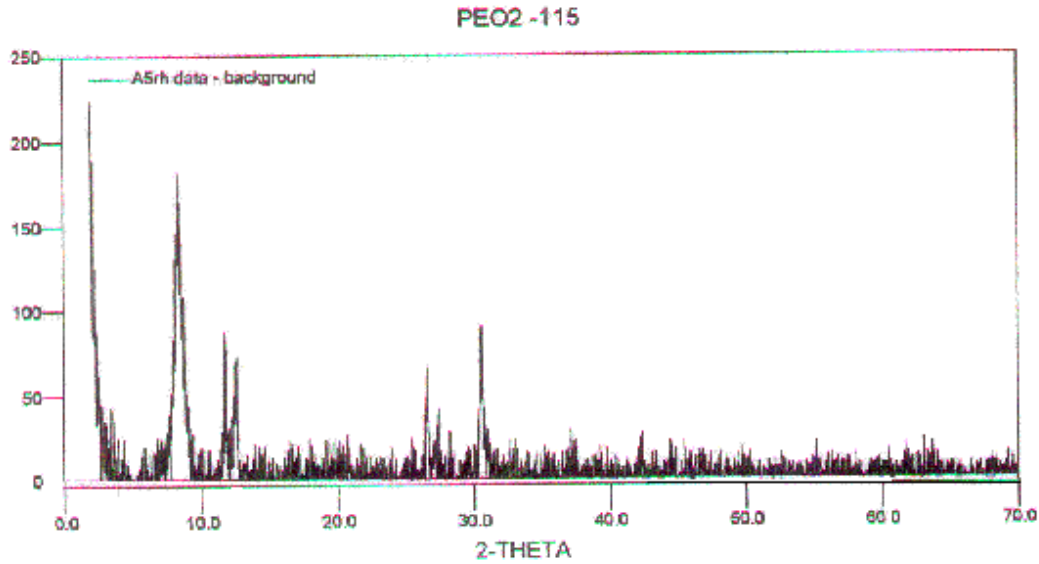


FIGURA 8. Difractograma de la caolinita, variedad halloysita.

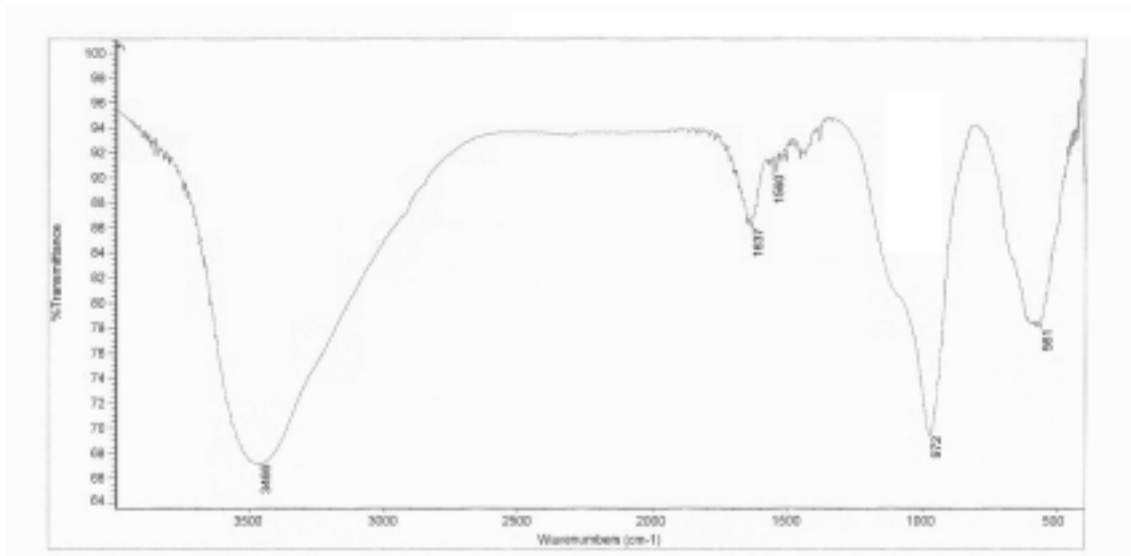


FIGURA 9. Espectro infrarrojo de la alofana.

identificar sus picos más intensos correspondientes al Al, Si y O₂.

INTERPRETACIÓN Y CONCLUSIONES

La presencia de alófana y halloysita resulta ser un aspecto muy llamativo para el área de trabajo, debido a que su origen no puede ser explicado de acuerdo a los modelos más convencionales, señalados en el apartado ‘consideraciones preliminares’. Entre los rasgos que marcan una gran diferencia con estos

modelos, destacan: su distribución espacial en lodolitas ricas en materia orgánica (ocasionalmente calcáreas) localmente afectadas por fenómenos de albitización. Estos últimos, concentrados fundamentalmente a lo largo de la falla El Guamito.

La proximidad entre los sectores con presencia de alofana y halloysita y aquellos sectores con niveles de albititas, en donde se evidencia la disolución parcial o total de estas, sugieren que estos minerales son productos de alteración supergénica de las rocas de la

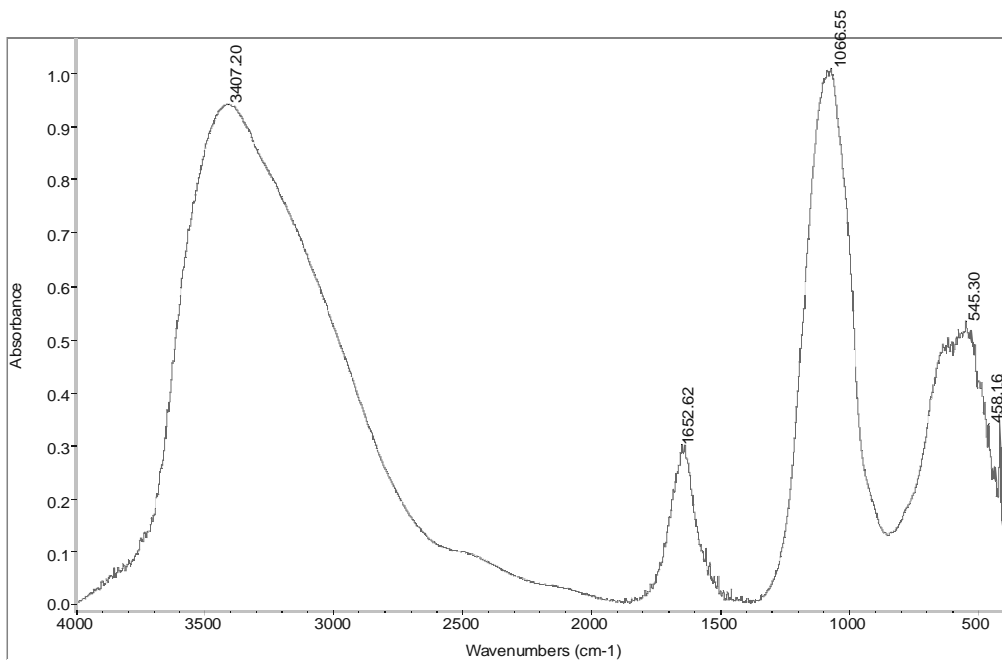


FIGURA 10. Espectro infrarrojo de la halloysita.

Formación Paja, especialmente de aquellos niveles con albititas. En esta alteración, han debido participar fluidos ácidos superficiales, responsables de esta alteración y de removilizar sus productos a zonas de dilatación, donde se formarían uno u otro mineral, según condiciones fisicoquímicas específicas.

El mecanismo de formación de la alofana a partir de plagioclasa, es un fenómeno que fue reportado por primera vez, por Snetsinger en 1967. No obstante, el contexto litológico es completamente distinto.

La presencia de estos dos minerales de alteración, puede llegar a ser de gran utilidad para identificar sectores de la cobertera sedimentaria Cretácica, en la Cordillera Oriental, con presencia de albititas. Esta importancia, se hace más relevante, si se tiene en cuenta que las albititas son producidas por reacciones hidrotermales y se asocia con la presencia de depósitos esmeraldíferos (Cheilletz *et al.*, 1994).

En este sentido, la presencia de estas dos especies minerales serían de gran utilidad como un criterio macroscópico en campo, para identificar sectores afectados por procesos de alteración hidrotermal generadores de albititas. En este mismo contexto, y teniendo en cuenta que estos minerales han sido reconocidos en los sectores mineros de Yacopí, Muzo

(Cinturón esmeraldífero occidental) y Chivor (Cinturón esmeraldífero oriental), resulta un criterio muy llamativo, que podría ser utilizado para alertar sobre la posible presencia de sectores con mineralización esmeraldífera.

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

A Francisco Velandia, geólogo de INGEOMINAS, por su colaboración en la búsqueda de información sobre reportes de alofana en los archivos del Museo Geológico (Bogotá).

A Antonio Henao y Alírio Palma, docentes de la Escuela de Química de la UIS, por su colaboración en la realización de algunos análisis de laboratorio.

Asimismo, manifestamos nuestra gratitud a Julián Naranjo por compartir algunas fotos de campo.

A los estudiantes de la Escuela de Geología de la UIS que realizaron su práctica de Campo I en el sector de estudio, quienes nos facilitaron la FIGURA 3a, y nos acompañaron con su entusiasmo y profunda pasión por la geología.

A Wilson Vesga Rivera, Ingeniero Metalúrgico de la UIS, por su apoyo en la toma de fotografías de muestras de mano.

A un revisor anónimo por sus valiosos comentarios y sugerencias.

REFERENCIAS

- Aran, D., Gury, M., Jeanroy, E. (2001). Organo-metallic complexes in Andosol: a comparative study with a Cambisol and Podzol. *Geoderma* 99, pp. 65-79.
- Campos N., Rosser, B. P. (2003). Major and trace elements of Black Shales from the lower Cretaceous Paja Formation, Eastern Cordillera Santander: Implications for provenance and tectonic setting. *Memorias IX Congreso Colombiano de Geología*, pp. 56-57.
- Cheilletz, A., Féraud, G., Giuliani, G., Rodrogez, 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.
- FAO (1990). FAO-UNESCO soil map of the World. Revised Legend. *Soil Bulletin* 60. FAO, Rome.
- Fields, M., Claridge, G. G. C. (1975). Allophane. In: *Soil Components*. 2. Inorganic Components (J. E. Gieseking, editor). Springer-Verlag, New York, pp. 351-394
- Gómez, P. J. A. (1977). Fotogeología de la zona Barbosa – Landazuri. *Boletín de Geología, UIS*, Vol 2, No. 25, pp. 99–106.
- Graeme (1981). *Mineral. Record* 12, pp. 259-319.
- Henmi, T. (1979). The occurrence of allophane in a stream-deposit from Ehime prefecture, Japan. *Clay Minerals*, Vol. 14, pp. 333-338.
- Hughes, J. C. (1980). Crystallinity of caolin minerals and their weathering sequence in some soils from Nigeria, Brazil and Colombia. *Geoderma*, 24, pp. 317-325.
- Lowe, D. J. (1986). Controls on the rates of Weathering and clay mineral genesis in airfall tephra: A review and New Zealand Case study. In: *Rates of chemical weathering of rocks and minerals* (S. M. Coleman and D. P. Dethier, editors). Academic Press, New York, pp. 265-330
- Mantilla Figueroa, L. C., Cruz G. L. E.; Colegio G. J. D. (2003). 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. 39-57.
- Mantilla Figueroa, L. C.; Nolasco García, T. (2003). 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, pp. 76-77.
- Melgarejo, J-C. (1997). Atlas de asociaciones minerales en lámina delgada. Edicions Universitat de Barcelona. 1076 p.
- Moro, M. C.; Címbraños, M. L.; Fernández, A. (2000). Allophane-like materials in the weathered zones of Silurian phosphate-rich veins from Santa Creu d'Olorda (Barcelona, Spain). *Clay minerals*, 35, pp. 411-421.
- Murray, H. H. (1991). En Bailey (ed): *Hydrous phyllosilicates*. *MSA Rev. Mineral.* 19, pp. 67-89.
- Newman, A. C. D. and Brown, G. (1987). The chemical constitution of clays. In: *Chemistry of clays and clay minerals* (A. C. D. Newman, editor). Mineralogical Society, London, pp. 1-128
- Ossaka, J. (1960). On the hydro-alumina silicate minerals from Mt. Asama. *Adv. Clay Sci.* 2, pp. 339-349.
- Pérez del Villar, M.; Moro, M. C., Címbraños, M. L. (1992). Allophane in weathered zones of barite ore deposits (Vide de Alba and San Blas, Zamora, Spain): *Mineralogy and Genesis*. *Clay Minerals*, 27, pp. 309-323.

Snetsinger, K. G. (1967). High-alumina allophone as weathering product of plagioclase. *The American Mineralogist*, Vol. 52, pp. 254-262.

Wada, K. (1977). Allophane and imogolite. In: *Minerals in Soil Environments*. Pp. 603-638. (J. B. Dixon y S. B. Weed, editors). Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin.

Trabajo recibido: Mayo 4 de 2004
Trabajo aceptado: Noviembre 3 de 2004