

Caracterización Geoquímica de Metales Pesados (Cadmio y Plomo) en Rocas de las Formaciones Paja, Simití, Umir y Grupo la Luna: Implicaciones en los Suelos Para Desarrollo Agrícola, Sureste de San Vicente de Chucuri, Santander

German Stedwar Ruiz Espinel

Andres Steven Castellanos Ortega

Trabajo de Grado para Optar el título de Geólogo

Directora Katherine León Palma

Geóloga MSc.

Codirector José Antonio Henao

Químico PhD.

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físico-químicas

Escuela de Geología

Bucaramanga

2022

AGRADECIMIENTOS

A nuestra directora Katherine León Palma y al codirector José Antonio Henao Martínez por compartir sus conocimientos y guiarnos en el presente trabajo

Al laboratorio de difracción de rayos X de la universidad industrial de Santander-Parque tecnológico Guatiguará y a todo su personal por el servicio prestado.

Al laboratorio de microscopia óptica de barrido (MEB) de la universidad industrial de Santander-Parque tecnológico Guatiguará y a todo su personal por el servicio prestado.

Al laboratorio de preparación de muestras a cargo de Luis Fernando y Luis Garrido por su colaboración en la elaboración de las secciones delgadas

A Cesar quien nos colaboró con el préstamo del laboratorio de petrografía avanzada de la universidad industrial de Santander-Cede central

A la Universidad Industrial De Santander, a la escuela de geología y todos quienes formaron parte de nuestra formación académica

A nuestra familia y amigos por su apoyo incondicional.

A mis padres por estar más que presentes en esta etapa que culmina. A mi novio por estar siempre conmigo y apoyarme en todos nuestros sueños como la roca angular de mi vida. A mi amigo German, cuya fortaleza que va más allá de la comprensión humana, me inspiró a seguir luchando por mis sueños a pesar de las adversidades y a hacer sentir orgullosos a mis padres.

A mi compañero Andrés, cuya dedicación y esfuerzo hicieron posible completar esta etapa de nuestras vidas.

A mi familia, a Dios y a la vida por permitirme estudiar esta maravillosa carrera.

German.

A mi madre, Sandra mi modelo a seguir, una mujer inteligente, recursiva y siempre trabajadora, por ser siempre mi apoyo, por enseñarme que todo en la vida tiene solución, menos la muerte, por todos los sacrificios que hizo para que yo pueda estar acá.

A mi tía Liliana, por su apoyo incondicional a lo largo de mi vida y de mi carrera universitaria, por siempre estar ahí cuando la necesite, por ser una gran mujer ejemplo de inteligencia y liderazgo

A mi hermana Laura Camila por mostrarme la fuerza de la resiliencia, a mis nonos y nonas, a todas mis tías y a toda mi familia, que siempre estuvo ahí para apoyarme.

A Rigor Mortis, de las personas más valientes y fuertes que he conocido, por enseñarme a no rendirme ante las adversidades y que siempre hay que dar la pelea incluso si sabemos que esta está perdida. A Daniel (El viejo), por enseñarme que la paciencia es una virtud, que pensar

con cabeza fría a veces es muy necesario y que para charlar primero hay que escuchar, a ambos por estar siempre presentes y ser la familia que yo escogí.

A Andrea Muegues, amiga de años y que es la prueba viviente de que la amistad no conoce de espacio ni tiempo, por escucharme cuando nadie más podía hacerlo y brindarme palabras sabias en medio de bromas.

A mis amigos de carrera que estuvieron conmigo en los momentos difíciles y a los que siempre les tendré aprecio, Daysi, Laura y Felipe, con los que compartí momentos inolvidables y sin los que mi paso por la universidad hubiera sido menos agradable.

A Fer por enseñarme que querer es posible, aunque sea temporal, y eso no lo hace menos significativo.

A mi compañero de tesis German por acompañarme en este último paso de mi travesía como estudiante de pregrado, por saber escucharme y entenderme, aunque no sea fácil de entender.

A mis compañeros peludos Sasha y falcao que aún están y a los que ya se fueron Kafka y tita, sin su compañía la vida hubiese sido más difícil.

Andres.

Tabla de Contenido

1	Introducción	1
2	Localización	2
3	Planteamiento del problema.....	3
4	Objetivos	5
4.1	Objetivo General	5
4.2	Objetivos específicos.....	5
1	Marco geológico	6
1.1	Marco geológico regional: Evolución geológica de la Cuenca del VMM.	6
1.2	Marco geológico local	9
2	Antecedentes: geoquímica de rocas y geología médico-agrícola	15
2.1	Cadmio, Plomo y sus minerales asociados.....	18
3	Métodos y Materiales.....	25
3.1	Recopilación bibliográfica	25
3.2	Localización de muestras suministradas	26
3.3	Laboratorio	27
3.3.1	Descripción de muestras de mano	27
3.3.2	Análisis petrográfico.	27
3.3.3	Análisis de fluorescencia de rayos x	28
3.3.4	Análisis de difracción de rayos x de polvo (DRXP)	29

3.3.5	Análisis de espectrometría de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo.....	30
3.3.6	Análisis de microscopía electrónica de barrido.....	37
3.4	Elaboración del informe final.....	38
4	Resultados	38
4.1	Descripciones y caracterización mineralógica	38
4.2	Caracterización de minerales asociados a Cd Y Pb por medio de MEB.....	60
4.3	Caracterización por difracción de rayos x de polvo en arcillas.....	63
4.4	Concentraciones de cadmio y plomo por espectrometría de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).....	64
4.5	Concentraciones de elementos traza por FRX	66
5	Discusiones	68
5.1	Contenido de Cd y Pb según la Litología.....	68
5.2	Minerales asociados a cadmio y plomo determinados mediante DRX – MEB ..	71
5.3	Discusión concentraciones de cadmio y plomo en rocas por ICP-OES Y FRX .	71
6	Conclusiones	77
7	Recomendaciones	79
8	BIBLIOGRAFÍA	80

Lista de Tablas

Tabla 1 Coordenadas de donde fueron tomadas las muestras y sus respectivas litologías.....	26
Tabla 2 Autores de referencia para descripción de características texturales y composicionales en descripción petrográfica de sección delgada.....	27
Tabla 3 Resultado del análisis por DRX para óxidos mayores.....	63
Tabla 4 Concentraciones de Cd en las 4 Muestras Analizadas por ICP-OES.....	64
Tabla 5 Tabla de Concentraciones de Pb en las 4 Muestras Analizadas por ICP-OES.....	65
Tabla 6 Resultados de FRX.....	66
Tabla 7 Tabla concentraciones de Cd en las rocas.....	69
Tabla 8 Concentraciones de Pb en rocas.....	70
Tabla 9 Comparación de resultados FRX e ICP – OES y límites máximos de los elementos reportados en normativa recurso suelo ecuador 2015.....	73
Tabla 10 Comparativa entre los diferentes análisis y resultados hallados de Cd en rocas y suelos.....	75

Lista de Figuras

Figura 1 Mapa de localización del polígono del área de estudio.....	2
Figura 2 Nomenclatura del Valle Medio del Magdalena Colombia, Servicio Geológico Colombiano, 2019.....	8
Figura 3 Localización de las muestras de Joya (2019) y Ruiz y Castellanos (2022).....	14
Figura 4 Representación esquemática del proceso de meteorización química.....	16
Figura 5 Diagrama de flujo de los métodos y materiales.....	25
Figura 6 Instrumentos de laboratorio usados en FRX.....	28
Figura 7 Elementos del laboratorio de DRXP.....	29
Figura 8 Difractómetro de rayos x de polvo D8 ADVANCE, con muestra montada.....	30
Figura 9 Instrumentos para triturado de muestras, Laboratorio planta de aceros UIS.....	31
Figura 10 Material triturado para ICP-OES.....	32
Figura 11 Material pulverizado con malla #270 en CisLab.....	32

Figura 12 Diagrama de flujo de la metodología para el análisis de cadmio y plomo en rocas por espectrometría ICP-OES.....	33
Figura 13 Curva de calibración Cd (228,802 nm).....	35
Figura 14 Curva de calibración Pb (220,353 nm).....	36
Figura 15 Espectrómetro de plasma óptico y software para leer elementos traza en rocas.....	37
Figura 16 Muestra de mano LL1.....	38
Figura 17 Sección delgada LL1.....	39
Figura 18 Muestra de mano LL2.....	41
Figura 19 Muestra de mano LL3.....	41
Figura 20 Muestra de mano LL4.....	42
Figura 21 Muestra de mano LL5.....	43
Figura 22 Se observa la muestra de mano LL6.....	44
Figura 23 Secciones delgadas LL6.....	46
Figura 24 Muestra de mano Umir1lutita oscura.....	47
Figura 25 Sección delgada Umir 1.....	48
Figura 26 Muestra de mano Umir 2.....	49
Figura 27 Muestra de mano Paja 1.....	50

Figura 28 Sección delgada Paja 1.....	51
Figura 29 Muestra de mano Paja 2.....	52
Figura 30 Muestra de mano Paja 3.....	53
Figura 31 Parte trasera de la muestra de mano Paja.....	53
Figura 32 Muestra de mano Paja 4.....	54
Figura 33 Muestra de mano Simiti 1.....	55
Figura 34 Muestra de mano simiti 1.....	56
Figura 35 Muestra de mano simiti 2.....	57
Figura 36 <i>Muestra de mano simiti 3</i>	58
Figura 37 <i>Muestra de mano simiti 4</i>	59
Figura 38 <i>Sección delgada Simiti 4</i>	60
Figura 39 <i>Gráfico de dispersión de energía para la muestra ll6</i>	61
Figura 40 Gráfico de dispersión de energía para la muestra ll6.....	61
Figura 41 <i>Gráfico de dispersión de energía para la muestra ll6</i>	62
Figura 42 <i>Solapamiento entre la línea del As y del Pb</i>	72
Figura 43 <i>Línea del Arsénico mostrando el pico libre de interferencias</i>	73

Lista de Apéndices

APÉNDICE A. MAPAS	89
APÉNDICE B. TABLAS DE CONTEO SECCIONES DELGADAS.....	89
APÉNDICE C. RESULTADOS DE LABORATORIOS (ICP-OES, FRX, DRXP)	89
APÉNDICE D. RESULTADOS MEB	89

Abstract

Title: Geochemical Characterization of Heavy Metals (Cadmium and Lead) in Rocks of the Paja, Simiti, Umir Formations and La Luna Group: Implications on Soils for Agricultural Development, Southeast of San Vicente de Chucuri, Santander *

Authors: German Stedwar Ruiz Espinel, Andres Steven Castellanos Ortega **

Key Words: San Vicente de Chucurí, Geogenic, Agricultural Soils, Cd, Pb, DRXP, FRX, ICP-OES

Description: The occurrence of Cd and Pb in agricultural soils has been globally studied, from inorganic geochemistry, however, little has been investigated about sedimentary rocks weathering whose weathering as contributor of Cd and Pb during the formation of these soils. This study investigated the geogenic origin of such elements, through microscopic petrographic analyses and scanning electron microscopy SEM, as well as geochemicals techniques (Powder X-ray diffraction - XRD, X-ray fluorescence - FRX, Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry - ICP-OES) on rock samples belonging to the Simití, Paja, Umir formations and La Luna Group to the southeast of San Vicente de Chucurí. Total Cd concentrations were found in a range of <0.629 to 9.59 mg/kg in sulphides such as pyrite, barita and sphalerite and Pb from 10.3 to 142 mg/kg. From these results it was determined that in the analyzed formations, the Simití Formation was the one that presented the highest content of Cd and the Galembo Formation the highest value for Pb, thus representing a geogenic contribution of these elements to the soil. This work contributes to the agricultural geochemistry of the region, and it consists on the determination of elemental concentrations of As, Ba, Cd, Mo, Pb and V in rocks of the current Umir, Paja, Simití and Galembo Formations on the municipality of San Vicente de Chucurí, thereby proving a

geogenic origin of such elements for the region soils, being the majority of these data, unpublished in the local agricultural geochemistry.

*Bachelor Thesis

**Faculty of Physic-Chemical Engineering. School of Geology. Director: MSc. Katherine Andrea León Palma, Co-Director: PhD. José Antonio Henao Martínez.

Resumen

Título: Caracterización Geoquímica de Metales Pesados (Cadmio y Plomo) en Rocas de las Formaciones Paja, Simití, Umir y Grupo la Luna: Implicaciones en los Suelos para Desarrollo Agrícola, Sureste de San Vicente de Chucuri, Santander*

Autores: German Stedwar Ruiz Espinel, Andrés Steven Castellanos Ortega**

Palabras Claves: San Vicente de Chucurí, Geogénico, Suelos agrícolas, Cd, Pb, DRXP, FRX, ICP-OES.

Descripción: La presencia de Cd y Pb en suelos agrícolas ha sido globalmente estudiada, desde la geoquímica inorgánica, sin embargo, poco se ha investigado sobre la meteorización de las rocas sedimentarias como de Cd y Pb en la formación de estos suelos. En este estudio se indagó el origen geogénico de dichos elementos, a través de análisis microscópicos petrográficos y microscopía electrónica de barrido (MEB) y geoquímicos (Difracción de rayos X de polvo - DRXP, Fluorescencia de rayos X - FRX, Espectrometría de plasma óptico acoplado inductivamente - ICP-OES) en muestras de roca pertenecientes a las formaciones Simití, Paja, Umir y Grupo La Luna al Sureste de San Vicente de Chucurí. Se hallaron concentraciones de Cd total en un rango de <0.629 a 9.59 mg/kg, en sulfuros como la pirita y esfalerita y Pb de 10.3 a 142 mg/kg. A partir de estos resultados se determinó qué, de las formaciones analizadas, la Formación Simití fue la que mayor contenido de Cd presentó y la Formación Galembo el mayor contenido para Pb, representando así, un aporte geogénico de estos elementos al suelo. El aporte de este trabajo a la geoquímica agrícola de la región, consiste en la determinación de concentraciones elementales de As, Ba, Cd, Mo, Pb y V en rocas de las formaciones Umir, Paja, Simití y Galembo presentes en el municipio de San Vicente de Chucuri, mostrando así un origen

geogénico de dichos elementos para los suelos de la región, siendo la mayoría de estos datos, inéditos en la geoquímica agrícola local.

*Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico – Químicas. Escuela de Geología. MSc. Katherine Andrea León Palma,
Codirector: PhD. José Antonio Henao Martínez.

1 Introducción

El Cd y el Pb son dos elementos químicos ampliamente estudiados debido a sus efectos tóxicos en las plantas, animales y humanos. Sin embargo, gran parte de los estudios disponibles atribuyen los casos de contaminación por estos elementos a fuentes antrópicas como desechos industriales, productos de minería, quema de combustibles fósiles, etc. Sin embargo, existen casos a nivel global de fuentes geogénicas de Cd encontrados en rocas sedimentarias de origen marino en suelos agrícolas. Esta investigación busca ampliar la información de las fuentes geogénicas de estos elementos en San Vicente de Chucuri.

Se tomaron muestras de rocas sedimentarias como shales, calizas y lodolitas (algunas con alto contenido orgánico) de una cartografía previa en el municipio, las cuales se caracterizaron petrográficamente y geoquímicamente se realizaron análisis microscopia electrónica, difracción de rayos x, fluorescencia de rayos x y espectrometría de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) con el objetivo de determinar la presencia de minerales asociados a cadmio y plomo, así como las concentraciones de estos elementos (en ppm).

Las concentraciones obtenidas para las 4 formaciones presentaron una variación para el Cd que va desde los <0.629 a 9.59 mg/kg y para el Pb de 10.3 a 142 mg/kg mg/kg, lo que implica un aporte geogénico de estos elementos a los suelos. Sin embargo, existen fuentes antrópicas que constituyen el principal origen de contaminación. Es fundamental considerar las condiciones de movilidad de cada elemento, dentro de lo que se encuentra el pH del suelo, la cantidad de materia orgánica en el suelo y las formas disponibles del elemento en la solución del suelo.

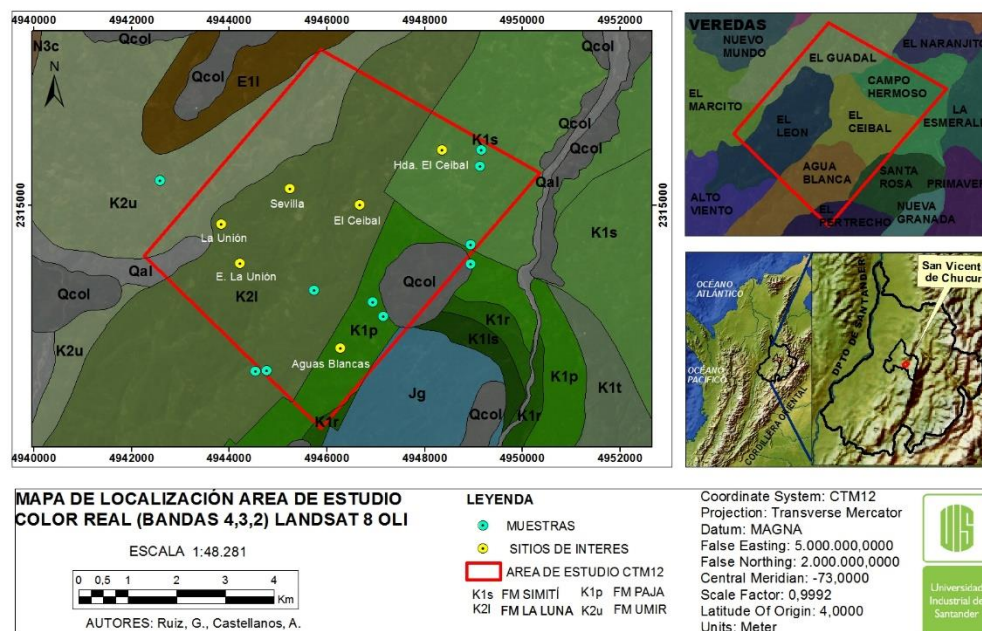
A partir de los resultados obtenidos se establecieron las implicaciones que estos valores podrían tener a mediano y largo plazo en los suelos, donde se cultivan productos de consumo masivo como el cacao y sus derivados.

2 Localización

El área de estudio se ubica al sureste del municipio de San Vicente de Chucurí, al occidentales de la Cordillera Oriental en el departamento de Santander, por la vía que comunica los municipios de San Vicente de Chucurí y el Carmen de Chucurí, específicamente sobre las veredas Campo Hermoso, El Ceibal y Aguablanca. El polígono y las coordenadas de las 14 muestras utilizadas se indican en la **Figura 1** y se encuentran en una zona fisiográfica con un relieve intermedio ondulado con alturas entre los 130 y 1500 msnm. (Alcaldía de San Vicente e Chucurí, 2017).

Figura 1

Mapa de localización del polígono del área de estudio



Nota. Muestras de roca usadas en el proyecto al sureste del municipio de San Vicente de Chucurí, con cobertura parcial de las formaciones La Luna, Simití, Paja y Umir. Creado y modificado por el autor del proyecto en ArcGIS con capas tomadas de archivos del POT de San Vicente de Chucurí v2017 adquiridos en la gobernación de Santander. Los sitios de interés en la leyenda indican ubicaciones geográficas.

3 Planteamiento del problema

Los metales pesados como el Cd y el Pb se presentan naturalmente en diversos tipos de rocas y pueden ser liberados hacia los horizontes más superficiales del suelo por procesos de meteorización, bajo condiciones de pH ácidos (Liu et al., 2016, Kabata Pendias & Pendias, 2001). Esto aumenta su biodisponibilidad para ser asimilados por plantas en cultivos, y ser transferidos posteriormente a animales y seres humanos, pudiendo generar afectaciones en la salud. Debido a esto, recientemente, la Unión Europea modificó el reglamento No 488/2014 que indicaba las concentraciones máximas de Cd para subproductos del cacao estipulando un rango de 0.1 a 0.8 mg/kg dependiendo del tipo de producto, el cual entró en vigor a partir del 1 de enero de 2019. Por

otra parte, la Comisión del Codex Alimentario en su enmienda del 2019 estableció que el contenido máximo de plomo en cacao de 0.2 mg/kg. Algunos suelos y alimentos derivados del cacao de San Vicente exceden estos estándares, lo cual puede representar una limitación para la exportación de estos productos al mercado europeo.

La biodisponibilidad del Cadmio y Plomo ya se ha confirmado en suelos cacaoteros de San Vicente de Chucurí (Santander), donde se han reportado concentraciones elevadas de Cd total en suelos en un rango de 4.63 – 5.98 mg/kg (Gonzales, 2010; Martínez y Palacio, 2010) correspondiente según autores a la Formación Umir y de 8 – 47 mg/kg en suelos provenientes de la Formación Simití (Joya, 2019). Para el caso del plomo, se ha reportado Pb total de 7.6 mg/kg – 14.15 mg/kg (Martínez y Palacio, 2010) (Formación Umir) y 0 - 56 mg/kg de Pb en suelos de la Formación Simití (Joya, 2019).

Por otro lado, se han documentado concentraciones 21 – 90 mg/kg de Cd en rocas (arcillolitas, shale, shale calcáreo y chert) de la Formación Simití (Joya, 2019).

Considerando que San Vicente de Chucurí es el municipio que genera la mayor producción de cacao anualmente a nivel nacional y que esta actividad representa el 60% de la economía primaria de la región (Cámara Comercio Barrancabermeja, 2017), se hace necesario conocer el aporte y comportamiento geoquímico de las formaciones que generaron los suelos donde se cultiva este producto, para conocer su aporte geogénico. Las concentraciones mencionadas suponen un riesgo que podría limitar las exportaciones de cacao al mercado internacional.

Esta investigación busca determinar la concentración de Cd y Pb mediante técnicas geoquímicas en las muestras seleccionadas y determinar si los valores encontrados guardan

relación con el Cd y Pb en suelos, y por ende, el Cd y Pb reportado en granos de cacao en trabajos previos.

4 Objetivos

4.1 Objetivo General

Determinar la concentración de metales pesados (cadmio y plomo) en muestras de roca de las formaciones Paja, Simití, Umir y Grupo la Luna al sur del Municipio de San Vicente de Chucurí y su posible origen, con el fin de establecer las implicaciones que tengan estos valores en los suelos agrícolas de la región, considerando el reglamento No 488/2014 de la Unión Europea y la norma calidad ambiental recurso suelo y criterios de remediación de ecuador 2015.

4.2 Objetivos específicos

Determinar la existencia de minerales de cadmio y plomo en secciones delgadas de muestras de roca de las formaciones Paja, Simití, Umir y Grupo la Luna través de análisis petrográfico (secciones delgadas y MEB).

Determinar las concentraciones de cadmio y plomo en muestras de roca de las formaciones Paja, Simití, Umir y Grupo la Luna a través de análisis geoquímicos (Fluorescencia de Rayos X - FRX, Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma de Acoplamiento Inductivo - ICP-OES) y las fases minerales en las muestras seleccionadas (Difracción de Rayos X de Polvo – DRXP) para identificar minerales asociados a Cd y Pb.

Establecer si existe relación del contenido de cadmio y plomo de los suelos y sus rocas madre, en base a las concentraciones de estos elementos en los suelos de trabajos anteriores y las obtenidas de la roca en esta investigación.

Indicar los impactos de las concentraciones de cadmio y plomo en las rocas y sus implicaciones a nivel socioeconómico, ambiental y de salud pública.

Sugerir medidas de mitigación para las concentraciones de cadmio y plomo en los suelos de uso agrícola con valores superiores a las normas internacionales aplicadas.

1 Marco geológico

1.1 Marco geológico regional: Evolución geológica de la Cuenca del VMM.

La cuenca del Valle Medio del Magdalena está localizada geomorfológicamente a lo largo de la porción central del valle del río Magdalena, entre las cordilleras Oriental y Central de Los Andes colombianos, cubriendo un área de 32.000 km² (Sarmiento, 2012). Está limitada al norte por la Falla de Bucaramanga y al sur por la Falla de Cambao y se trata de una cuenca intracordillera basculada hacia el oriente con tendencia homoclinal, perturbada por pliegues y fallas (Pérez y Valencia, 1977; *apud* Mojica y Franco, 1990). La evolución geológica se remonta a comienzos del Mesozoico con deformación distensiva y en el Cenozoico con eventos compresionales (Mojica y Franco, 1990). Dentro de la configuración tectónica, el Valle Medio del Magdalena fue generado durante la “etapa extensional” de un episodio de rifting del Triásico Tardío al Jurásico que afectó el noroeste de Sur América (Cáceres, Cediell y Etayo-Serna 2003; *apud* Etayo et al, 2019).

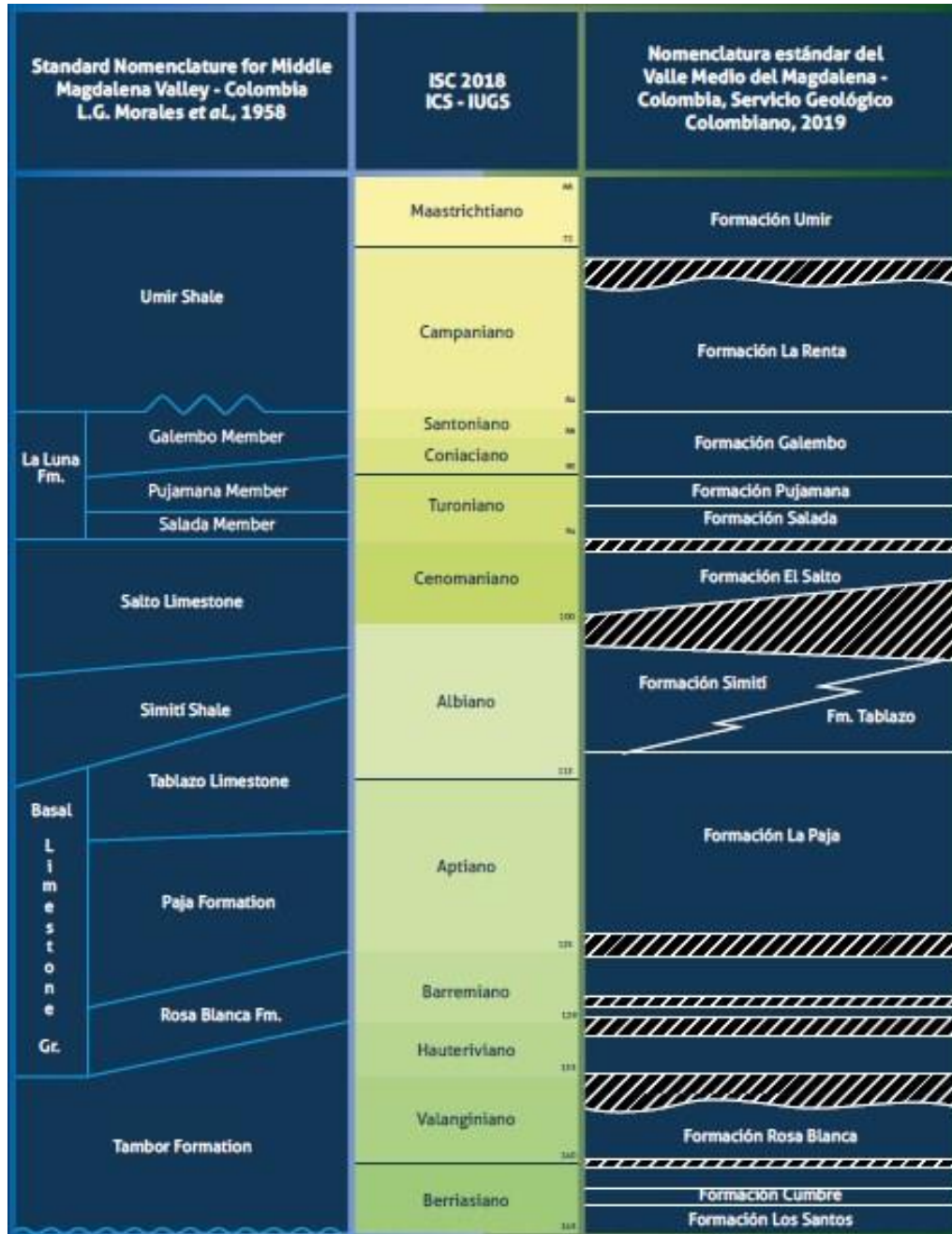
En un principio, se forma un graben supracontinental, bordeado por paleo fallas normales, con subsidencia por causa de una tectónica de bloques (Fabre, 1983; *apud* Mojica y Franco, 1990), que permite la acumulación de los sedimentos continentales de las formaciones Bocas, Jordán, Girón y Los Santos (Mojica y Franco, 1990). Durante esta fase distensiva, ocurre vulcanismo representado por intrusiones intermedias y básicas, así como intercalaciones piroclásticas de la

Formación Jordán; de pórfidos dacíticos que cortan la Formación Tambor (Fabre, 1983; *apud* Mojica y Franco, 1990). Luego, a comienzos del Cretácico, y por el mismo mecanismo de distensión y fallamiento normal, se lleva a cabo una transgresión general que dura hasta principios del Cenozoico– (Mojica y Franco, 1990). Etayo et al (2019) muestran las fluctuaciones del mar cretácico a través de las unidades sedimentarias caracterizadas para este intervalo de tiempo en el VMM. Tras los eventos anteriormente mencionados de subsidencia asociada a rifting y el ingreso del mar cretácico en la transgresión, se depositaron potentes secuencias de rocas sedimentarias marinas, principalmente lodolitas, calizas y arenitas. De esta forma, la subsidencia postrift facilitó la acumulación de calizas en el Cretácico temprano y cuarzo-areniscas, shales, chert y algunas fosforitas en el Cretácico tardío. (Caballero et al., 2010). Las unidades representativas de este evento que hoy afloran en la Cordillera Oriental, específicamente en el Valle Medio son las formaciones Rosablanca, Paja, Simití, La Luna, y Umir (Caballero et al., 2010). La secuencia Simití, La Luna, Umir hace parte de los eventos anóxicos globales que se ocurrieron durante el cretácico superior, específicamente entre el Conaciano – Turoniano – Santoniano. Estos eventos permitieron la acumulación de grandes cantidades de materia orgánica y precipitación de sulfuros (Pacheco, Cardona y Cortés, 2014).

Etayo et al (2019) formulan el marco cronoestratigráfico de máximo detalle hasta el momento para el VMM, estableciendo varios cambios y mejoras estratigráficas, como la propuesta de nuevas formaciones cretácicas y secciones tipo para antiguas unidades que ya no contaban con estas asignaciones. Adicionalmente, presenta la denominación de formación para los antes denominados “miembros” de la Formación “La Luna”, término que se propone entrar en desuso debido a su falta de validez estratigráfica. Esta nueva propuesta se observa en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, y se asume en el presente trabajo.

Figura 2

Nomenclatura del Valle Medio del Magdalena Colombia, Servicio Geológico Colombiano, 2019



Nota. Tomado de Etayo et al., 2019.

1.2 Marco geológico local

En la zona de estudio al Sureste del municipio de San Vicente de Chucurí afloran las formaciones cretácicas: La Paja (Aptiano), Simití, (Albiano), Salada (Turoniano), Pujamana (Turoniano), Galembo (Coniaciano – Santoniano), La Renta (Campaniano) y Umir (Masstrichtiano) propuestas por Etayo *et al* (2019) (Figura 2). A continuación, se realiza una caracterización geológica considerando la información bibliográfica de las formaciones anteriormente mencionadas (Paja, Simití, “La Luna” y Umir) y las modificaciones sustanciales propuestas por Etayo *et al* 2019.

Formación Paja

Definida y descrita por Wheeler (1929) *apud* Ward *et al.* (1973), la sección tipo localizada en la quebrada La Paja, cuyo espesor máximo es de 625 m, está compuesta de shales negros, ligeramente calcáreos y laminados; los 250 m inferiores contienen concreciones de caliza. Los límites con la infrayacente Formación Rosablanca y suprayacente Formación Tablazo son conformes y bien definidos (Ward *et al.*, 1973). La nueva sección de esta formación propuesta por Etayo *et al.*, (2019), indica que esta localidad tipo está caracterizada por una alternancia de calizas (con y sin recristalización), mudstone arcillosos y mudstone calcáreos con materia orgánica, con remanentes de fósiles de algas y un rango de edad que varía en los segmentos 1-5 de la sección tipo del Barremiano al Aptiano y un ambiente de dominio supramareal a intermareal bajo (Etayo *et al.*, 2019).

Formación Simití

Denominada así por los geólogos de la *International Petroleum Company* (Colombia) en 1953, consiste en shales blandos, laminados, carbonáceos gris a negro, localmente calcáreos y concrecionales (Ward *et al.*, 1973). La edad de Simití se basa en amonitas del Albiano inferior, medio y superior hallados en el área de la sección tipo. (Petters, 1954; *apud* Ward *et al.*, 1973). Etayo *et al* (2019) reportan la presencia de shales oscuros fósiles intercalados con areniscas cuarzosas con cemento calcáreo, indica que su acumulación empezó después del intervalo de no depositación y exposición subaérea del tope de la Formación Tablazo y, respecto a la edad, se basa en el contenido de amonitas que representa al Abiano medio-inferior.

Antigua Formación La Luna (miembros Salada, Pujamana y Galembo) y nueva propuesta para el grupo La Luna (Formaciones: Salada, Pujamana, Galembo y La Renta)

Originalmente, el nombre Formación la Luna fue usado primero en la Serranía de Perijá, en Venezuela (Garmer, 1926; *apud* Ward *et al.*, 1973). Debido a su amplia extensión regional, se conservó este nombre en Colombia (Morales *et al.*, 1958, p. 653; *apud* Ward *et al.*, 1973). Los miembros Salada, Pujamana y Galembo fueron designados primero en un informe por Wheeler, por las quebradas Salada y Pujamana y el Cerro del Galembo. El miembro Salada contiene shales calcáreos con estratificación delgada, capas delgadas de caliza en menor proporción y concreciones de caliza.; por otro lado, en el miembro Pujamana se presenta shale calcáreo gris a negro y en el miembro Galembo es predominante el shale calcáreo gris a negro con algunas intercalaciones de caliza arcillosa (Ward *et al.*, 1973).

Investigaciones recientes como la de Etayo *et al* (2019) proponen cambiar la connotación de “miembros” a “formaciones” en la Luna teniendo en cuenta las secciones tipo nuevas en el sector del Proyecto Hidrosogamoso (debido a la inundación de las antiguas secciones tipo por el

llenado de la represa) con el propósito de redescubrir estas unidades. A continuación, se resume su caracterización estratigráfica considerando la propuesta de este autor.

Formación Salada

Compuesta shales calcáreos negros, compactos con laminación fina, estatificada en capas delgadas que presentan concreciones y vetas de pirita, a menudo mezclado con caliza y un fuerte olor bituminoso cuando la roca fresca se rompe. Su espesor es de 118 m. El contacto inferior con la Formación El Salto es concordante y abrupto, y el superior con la Formación Pujamana es concordante transicional rápido. Especies de amonites indican una edad de Turoniano inferior (Terraza, 2019; en Etayo *et al.*, 2019).

Formación Pujamana

Conformada de shales negros calcáreos en capas delgadas (arcillolitas y lodolitas) y presentan intercalaciones de cuarzoarenitas, limolitas y calizas. Su espesor varía de 57 – 111 m. El contacto inferior con la formación Galembo es concordante y neto. Los especímenes de amonitas apoyan la edad de esta unidad para el Turoniano superior.

Formación Galembo

Es predominante de caliza negra compacta, que se presenta en capas de 10 a 15 cm de espesor, estratificadas delgadamente y separadas por shales delgadas. Son comunes las concreciones con olor fuerte a hidrocarburo cuando se rompen en estado fresco. Su espesor varía de 97 – 177 m. El contacto inferior con la Formación Pujamana y el superior con la Formación La Renta son concordantes y netos. Una colección abundante de amonitas apoya la edad de esta unidad para el Santoniano.

Formación La Renta

Esta unidad representa la nueva propuesta de formación litoestratigráfica y es litológicamente similar a la formación Galembo, excepto que en la base aparecen capas medianas y gruesas (16 cm hasta 1,2 m) de fosforitas potencialmente explotables, y también son comunes los niveles delgados o lentes de chert negro, capas entre delgadas y gruesas de calizas silíceas. La estratificación es plano-paralela continua. El espesor varía de 45 – 77 m. El contacto inferior con la Formación Galembo es concordante y neto, y el superior con la Formación Umir es disconforme. La presencia de foraminíferos bentónicos sugiere una edad correspondiente al Campaniano.

La Formación La Renta tiene una gran significancia paleogeográfica debido a que, durante el Campaniano, hubo condiciones oceanográficas particulares que favorecieron la ocurrencia de una “*South Tethyan phosphorite province*” que incluyó a Colombia (Terraza, 2019; Pufahl et al., 2003; en Etayo *et al.*, 2019).

Formación Umir

Según Taboarda (1965, p.10; *apud* Ward *et al.*, 1973) el nombre Umir probablemente lo usó primero L. G. Huntley en 1917, para designar shales expuestos en el lado occidental del cerro Umir, la localidad tipo se encuentra en la Quebrada Umir al Oriente del cerro del mismo nombre en Santander (Royero y Clavijo, 2001; Alcaldía de San Vicente de Chucurí, 2017). La secuencia de esta unidad consta de shales grises a negros, carbonosos, micáceos, con concreciones ferruginosas, lutitas gris oscuras, carbonosas, con nódulos ferruginosos, intercalaciones de areniscas y limolitas, grises, carbonosas y micáceas. También es común la presencia de capas explotables de carbón de 0.60 a 5 m de espesor (Royero y Clavijo, 2001; Alcaldía de San Vicente de Chucurí, 2017).

La Formación Umir suprayace inconforme sobre la Formación La Luna, la cual fue erosionada en grados variables antes de la depositación de los sedimentos de éste (Ward, *et al.*, 1973). Morales (1958) en Ward *et al* (1973) le asigna una edad Campaniano-Masstrichtiano y posiblemente Daniano basado en foraminíferos bien establecidos. Esta formación no se encuentra descrita a fondo en la investigación de Etayo *et al* (2019), sin embargo, allí consignan que ésta yace inconforme respecto las Formaciones La Renta o Galembo, en inconformidad angular o en paraconformidad (Maughan *et al.* 1979, fig. 6; en Etayo *et al.*, 2019). Esta formación consiste principalmente de mudstone oscuros a gris claro, limolitas moscovíticas, areniscas en capas delgadas que incrementan de espesor y abundancia, intercalados con capas de carbón cuneiformes de 1.5 m de espesor (Etayo *et al.*, 2019). En la formación Umir se han encontrado hasta 13 mantos de carbón con espesores superiores a 0,40 metros con potencial económico para uso térmico y metalúrgico. La secuencia carbonífera se ubica en la parte media y superior de la formación (SGC, 2015).

Rocas volcánicas en el cretácico superior del VMM

Ballesteros *et al.* (2013, 30-31) *apud* Etayo *et al* (2019) reportan capas de rocas volcánicas piroclásticas intercaladas en la sucesión cretácica de edad Turoniano-Santoniano (Formaciones Salada, Pujamana y Galembo) perforada por el pozo La Luna-1, específicamente en las Formaciones Salada (donde ocurren localmente) y Galembo (con ocurrencia frecuente). Etayo *et al* (2019) analizaron mediante difracción de rayos x, arcillolitas o lodolitas meteorizadas y blandas de las Formaciones Galembo y La Renta que llamaban la atención por su color, composición y textura contrastante, que se encontraban intercaladas con calizas ricas en materia orgánica. Aunque los resultados no fueron concluyentes debido a la meteorización de las muestras, los minerales identificados: caolinita (78,8%), cuarzo (8,3%), calcita (6,7%), anatasa (3,9%) y sepiolita (2.2%)

sugieren capas de origen volcánico piroclástico, totalmente vitrificadas y alteradas por meteorización.

Geología estructural

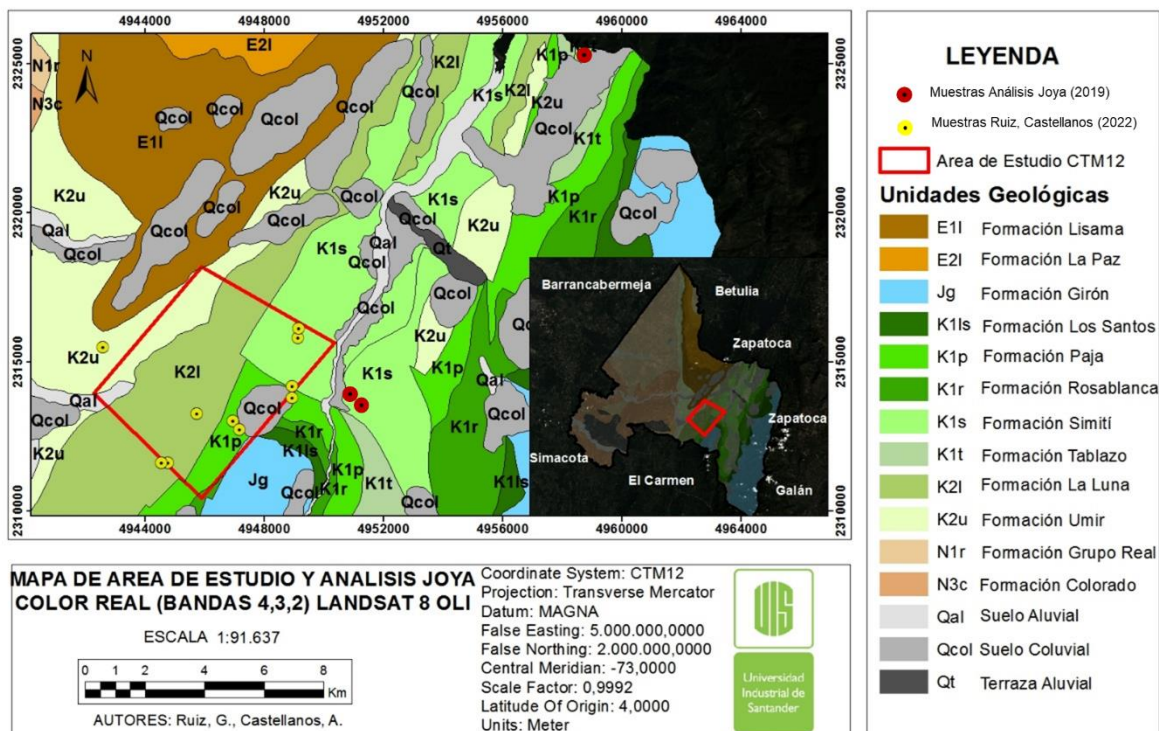
El municipio de San Vicente de Chucurí se encuentra en la región central del departamento de Santander, comprendida por un sistema compresivo entre la Falla de Bucaramanga y La Salina. La Falla de Bucaramanga presenta una dirección NW-SE, y cinemática Sinistral, dispuesta hacia el Oriente del departamento; la Falla La Salina al Occidente, tiene cinemática inversa y rumbo N-S atravesando el centro del municipio (Alcaldía de San Vicente de Chucurí, 2017).

Las Formaciones Paja, Simití, La Luna y Umir en el área de estudio, se encuentran afectadas tectónicamente por la falla La Salina definida como una falla inversa con componente de rumbo dextral, de alto ángulo y buzamiento hacia el Este que involucra basamento pre-cretácico, que atraviesa al Municipio de San Vicente de Chucurí por su área central con una longitud que va desde los límites con Boyacá hasta el Norte del departamento de Santander, marcando el inicio Oeste de la cordillera oriental (Alcaldía de San Vicente de Chucurí, 2017).

Finalmente, cabe resaltar que en el área de San Vicente de Chucurí solo se han documentado las investigaciones de Martínez y Palacios (2010), Gonzales (2010) y Joya (2019). Esta última se indica en la Figura 3 con los sitios de muestreo sobre la Formación Simití y los de este trabajo en las 4 formaciones analizadas.

Figura 3

Localización de las muestras de Joya (2019) y Ruiz y Castellanos (2022)



2 Antecedentes: geoquímica de rocas y geología médico-agrícola

Formación de suelos y meteorización

Dos estadios están involucrados en la formación del suelo a partir del material parental. El primero es la meteorización física y química de los minerales primarios constituyentes de las rocas. El segundo corresponde a los procesos edáficos (pedogénesis) que generan el perfil del suelo a partir de la roca meteorizada (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

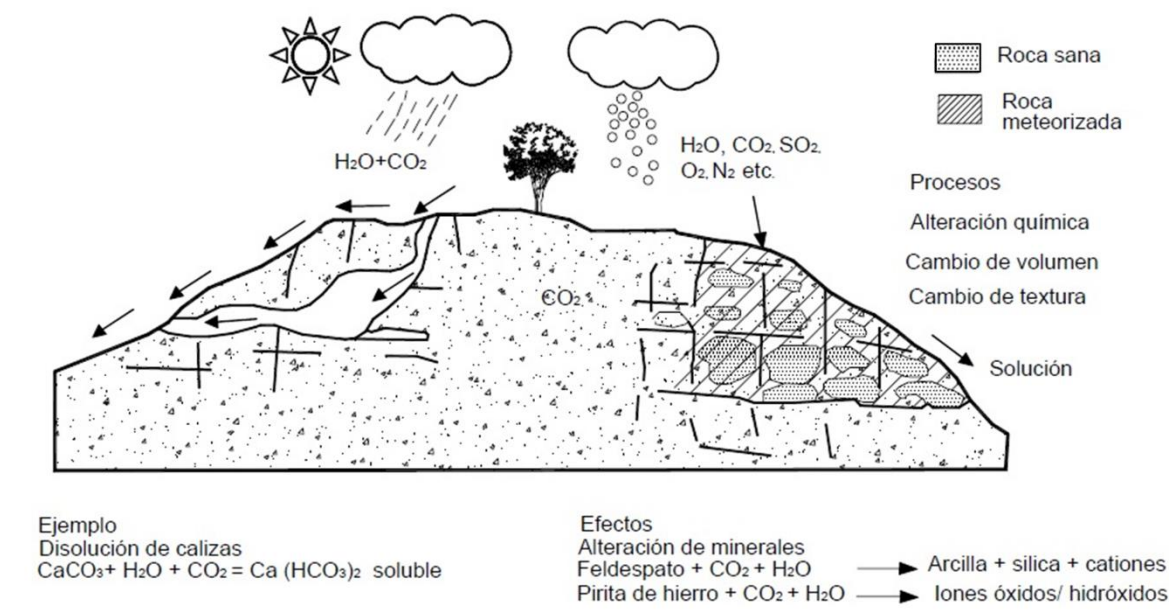
La meteorización puede ser descrita desde el punto de vista químico como los procesos de disolución, hidratación, hidrólisis, oxidación, reducción y carbonatación. Todos estos procesos pueden llevar a la formación de componentes químicos y minerales que son relativamente estables y equilibrados en ambientes edáficos particulares. La meteorización bioquímica en suelos conlleva a la

destrucción de los minerales parentales y al paso de elementos (metales) desde los minerales hacia soluciones y suspensiones (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Los factores trascendentales en la meteorización química son la disponibilidad de agua, representada frecuentemente en la pluviosidad (lluvia) y la temperatura, además de la composición mineralógica, la textura, fracturas, tamaño de grano y porosidad que son factores adicionales por considerar. La **Figura 4** muestra la interacción entre los factores anteriormente mencionados, en donde las soluciones remueven los iones de los minerales (Geological Society Engineering Group Working Party Report, 1995; Agudelo, 2012).

Figura 4

Representación esquemática del proceso de meteorización química



Nota. Tomado y modificado de Agudelo, 2012.

La meteorización física consiste en la ruptura de las rocas debido a esfuerzos externos e internos. La disgregación implica la ruptura de la roca en fragmentos de menor tamaño sin cambiar las características químicas, pero sí sus características físicas, lo cual facilita el proceso de erosión

y posterior transporte (Geological Society Engineering Group Working Party Report, 1995; Agudelo, 2012).

Múltiples reacciones específicas, adicionales a las involucradas en la meteorización química, llevan a la formación de un perfil particular del suelo. Aunque existe una gran diversidad en los procesos edáficos, todos incluyen los siguientes estadios similares: 1) adición de materiales orgánicos y minerales al suelo, 2) pérdidas de estos materiales del suelo 3) translocación de estos materiales dentro del suelo, tanto vertical como horizontal y finalmente 4) transformación de la materia orgánica y los minerales en el suelo (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Pereira *et al* (2011) destaca que en la formación de los suelos también influye el relieve, indicando que la forma en la que se encuentre localizado el suelo, lo hará más propenso a pérdidas de material (erosión) o a mayor radiación solar por su inclinación, lo cual favorece una mayor infiltración de agua (en depresiones) o por escorrentía cuando el terreno sea inclinado.

Elementos Traza y su interacción con el suelo

Elementos menores como el Zn y el Mo son micronutrientes que en bajas cantidades contribuyen al desarrollo y crecimiento de las plantas, pero en grandes cantidades pueden generar toxicidad en el suelo y plantas (Lora, 2007).

Las plantas absorben mayoritariamente los elementos traza de la solución del suelo. El molibdeno está presente en la solución del suelo como oxianión (MoO_4^{2-}) (Hooda, 2010). El vanadio en su forma más común se encuentra como pentóxido de vanadio (V_2O_5) (Roychoudhury, 2020) y el Arsénico como trióxido de arsénico (As_2O_3), uno de los compuestos inorgánicos más tóxicos que existen (Rangel et al., 2015).

El molibdeno es menos biodisponible a pH <5.5 y más biodisponible a pH superiores a 6.5. El exceso de este elemento en plantas tipo fodder (alimento de animales) como pasto, genera deficiencia de cobre en rumiantes o molibdenosis que resulta fatalidad. En humanos hay evidencia parcial de ocurrencia de cáncer de esófago en humanos debido al consumo de bajas cantidades de molibdeno (Alloway, 2013)

Las formas oxidativas del vanadio tienen efectos más peligrosos que su forma elemental, en las plantas, concentraciones mayores a 2 mg/kg causan estrés oxidativo, inhibición de crecimiento, reducción de clorofila y clorosis y necrosis de las hojas (Roychoudhury, 2020).

En suelos ricos en materia orgánica y de origen aluvial se acumulan las mayores concentraciones de As (Kabata Pendias & Pendias, 2001). En estos suelos predominan las formas inorgánicas de arsénico sobre las orgánicas (arsenito y arsenato), siendo el arsenito la forma soluble más toxica para animales y plantas (Rangel et al., 2015). La ingesta de arsénico inorgánico ingerido en humanos está asociada a cáncer de pulmón, riñón, vesícula y piel (Nava, 2011).

2.1 Cadmio, Plomo y sus minerales asociados

El cadmio, de símbolo Cd, número atómico 48, peso atómico 112, densidad relativa 8 y con estado de oxidación +2, es un metal pesado de color blanco, ligeramente azulado, naturalmente encontrado en la corteza terrestre en forma de óxidos complejos, sulfuros y asociado a carbonatos de zinc, plomo y cobre y no tiene una función conocida en los seres humanos (UNEP, 2010; Agency for Toxic Substances and Disease Registry ATSDR, 2012; Kabata-Pendias & Pendias, 2001; Galán y Romero, 2008; Londoño, Muñoz y García, 2016; Chica & López, 2020).

El plomo, de símbolo Pb, número atómico 82, peso atómico 207, color azulado, forma muchas sales, óxidos y compuestos organometálicos (Londoño *et al.*, 2016). El plomo se presenta principalmente

como Pb^{2+} , aunque su estado de oxidación es +4. Son conocidos dos tipos de Pb: primario y secundario. El plomo primario es de origen geogénico y se incorpora en los minerales al tiempo de su formación, y el plomo secundario es de origen radiogénico debido al decaimiento de U y Th (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

El cadmio y el plomo son elementos fuertemente calcófilos y pueden manifestarse en los mismos sulfuros (greenockita (CdS) y Galena (PbS) por ejemplo) que pueden contener hierro (Fe) y cadmio (Cd) sustituyendo Zinc (Zn) (Nganje *et al.*, 2020). Ospina *et al* (2016) reporta trazas de greenockita contenidas en esfalerita (ZnS) identificadas en los difractogramas de DRX.

Según Olivares *et al.* (2013) Los elementos Zn, Cd y Pb se encuentran significativamente correlacionados; se halló sin embargo una incidencia mayor en la relación entre el Zn y el Pb, lo que indicaría una fuente común de contaminación para estos dos elementos.

Cao *et al.* (2021) Presenta resultados donde minerales como la galena están fuertemente relacionados con el Pb y el Cd, encontrándose predominantemente en la fracción móvil de este mineral, para el plomo los porcentajes en la fracción extraíble con ácido del mineral pirita fueron hasta de 56%.

Un ejemplo claro de minerales huésped de cadmio se presenta en los Shales de Sunbury, analizados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), en donde el Cd se manifiesta principalmente en granos de esfalerita, con una fuerte correlación entre el volumen de roca, el Cd y el Zn (Perkins y Mason, 2015; Liu *et al.*, 2016), así mismo los shales negros están relacionados con contenidos de Pb según Cano (1994).

El Cd puede quedar retenido en los suelos circundantes y/o sedimentos por adsorción sobre minerales orgánicos y arcillosos, o hidróxidos de Fe/Mn, o por formación de minerales secundarios

como $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ (minerales fosfatados, fosfato de cadmio) y CdCO_3 (Otavita), o a través de sustitución de Ca en Calcita o Apatito (Liu *et al.*, 2016).

Fuentes, biodisponibilidad y movilidad de Cd y Pb en rocas sedimentarias

Existen dos tipos de orígenes para Cd y Pb, uno es el geogénico que procede principalmente de la meteorización de las rocas, actividad volcánica o lixiviado de mineralizaciones. Por otro lado, el origen antrópico se atribuye a residuos peligrosos industriales provenientes de actividades mineras, agrícolas y de residuos sólidos urbanos (Galán y Romero, 2008).

En los suelos, los metales pesados (Cd y Pb) pueden estar como constituyentes de minerales primarios en los fragmentos de roca, como iones substituyendo redes cristalinas de minerales; el Cd tiende a ser absorbido en óxidos de Fe y Mn (forma reducible), minerales arcillosos (forma residual) o materia orgánica en roca, suelos y sedimentos (Xia *et al.*, 2020).

El enriquecimiento, las fracciones geoquímicas y dinámicas del Cd en suelos derivados de rocas carbonatadas están controlados por composiciones de las rocas parentales y suelos, meteorización y factores edáficos, tales como disolución - precipitación mineral, adsorción y topografía (Ling *et al.*, 2015; Quezada-Hinojosa *et al.*, 2009; Wen *et al.*, 2020a; Xia *et al.*, 2020; *apud* Liu *et al.*, 2020).

El cadmio en rocas calcáreas puede estar inicialmente concentrado en sedimentos oceánicos vía acumulación de materia orgánica (Liu *et al.*, 2016).

Rocas sedimentarias como los shales, expuestos al aire y al agua pueden ser meteorizados fácilmente y los metales como el cadmio pueden ser translocados hacia los suelos suprayacentes, estando así biodisponibles para las plantas o ser lixiviados hacia flujos de agua locales y sedimentos (Liu *et al.*, 2016). Esto ocurre bajo condiciones de pH ácido, entre 5 a 6.5 que es el

intervalo en el cual el Cd es más móvil, y por lo tanto, se incrementa su biodisponibilidad (Sherene, 2010; T.N. Nganje et al., 2020).

Efectos adversos para la salud y cultivos de cacao

Al ser elementos no esenciales para las plantas y el ser humano, el Cd y el Pb son elementos tóxicos cuyo estudio ha sido objeto de investigación global (Yu et al., 2017; Kabata – Pendias & Pendias, 2001; Alloway, 2013; Ngole-Jeme, 2015). La exposición prolongada a bajas concentraciones de Cd y Pb puede conducir a enfermedad renal, daño pulmonar, presión arterial alta, huesos frágiles y trastorno nervioso (ASTDR 2018; Khan et al., 2013; Hu, 2002; *apud* Nganje et al., 2020). La Organización Mundial de la Salud menciona que el reporte y severidad de los signos, síntomas y alteraciones en el organismo se relaciona con las cantidades, el tiempo de exposición y con la vía de entrada de los metales (Londoño et al., 2016).

Para el caso del Cd, en exposición crónica, los efectos más severos incluyen trastornos respiratorios, osteoporosis, disfunción renal, anemia, cáncer de próstata y pulmón. (ILA, 2013; Hellstrom et al., 2012; WHO, 2008; en Londoño et al., 2016).

Londoño et al (2016) enfatiza que la absorción de Pb por vía oral es cerca al 10% en adultos y se puede incrementar hasta 50% en niños. El Pb absorbido se distribuye en riñón, hígado, encéfalo y huesos por semejanza por el calcio. Además, añade que la absorción de Pb es un grave riesgo de salud pública; pues provoca retraso del desarrollo mental e intelectual de los niños, causa hipertensión y enfermedades cardiovasculares en adultos.

En los cultivos de cacao, el Cd es bien absorbido por la planta *Theobroma Cacao*, sin influenciar en su crecimiento normal, sin embargo, estas plantas son bio-acumuladoras, por lo

acumulan el metal en sus órganos con el paso del tiempo, lo que resulta en la contaminación del fruto (cacao) con Cd (Martínez y Palacio, 2010).

Implicaciones socioeconómicas y ambientales

El sector del cacao generó en el año 2020 más de 173mil empleos entre directos e indirectos y se posiciona actualmente como una economía creciente en el país y a nivel internacional; entre los años 2011 y 2020 las exportaciones de cacao al exterior incrementaron un 384%, solo en el 2020 Colombia exporto cacao a 28 países lo que represento unos ingresos FOD de USD29millones. (Minagricultura, 2021)

La economía de san Vicente de chucuri y sus veredas aledañas está sustentada en más del 60 % en el sector primario, es además el municipio con mayor producción de cacao en Santander y en el país, producto que representa más del 60% de la producción agrícola total obtenida en el municipio (Cámara de comercio Barrancabermeja, 2017).

El cadmio sobresale entre los demás metales pesados que pueden tener ocurrencia en rocas arcillosas/lodosas, por presentar una mayor movilidad y facilidad para que las plantas lo absorban, siendo un riesgo, no solo para los consumidores de productos agrícolas sino para los demás seres vivos que se encuentren en las cercanías de los cultivos (Charrupi & Martínez, 2017). Un alto contenido de metales pesados puede afectar tanto fuentes hídricas como diferentes tipos de suelos y dependiendo de la concentración una acumulación de cadmio en exceso, conlleva a cambios morfológicos, estructurales, fisiológicos, bioquímicos y moleculares (Castro et al, 2015 apud Charrupi & Martínez 2017).

Medidas de mitigación

Existen diversas técnicas de remediación para controlar o reducir las concentraciones de cadmio en suelos donde se cultiva cacao. Estas técnicas son fisicoquímicas y biológicas, pudiendo aplicarse in-situ o ex-situ. La primera se aplica localmente en el sitio contaminado y la segunda es cuando se traslada la matriz con el contaminante fuera del lugar de origen para hacer la descontaminación (Chica y López, 2020).

Considerando los costos elevados de las medidas de mitigación ex-situ y la baja probabilidad de su aplicación a los cultivos en el sureste de San Vicente de Chucurí, a continuación, se describen las medidas de remediación in-situ comúnmente utilizadas, altamente efectivas y que se pueden implementar a un costo relativamente bajo.

La fitorremediación se divide principalmente en dos técnicas: fitoextracción a través de la cual los metales pesados son absorbidos por las plantas desde el suelo y son acumulados en los tallos y las hojas; y la fitoextracción se basa en la inmovilización de los metales pesados a través de las raíces de las plantas (Liu et al., 2018).

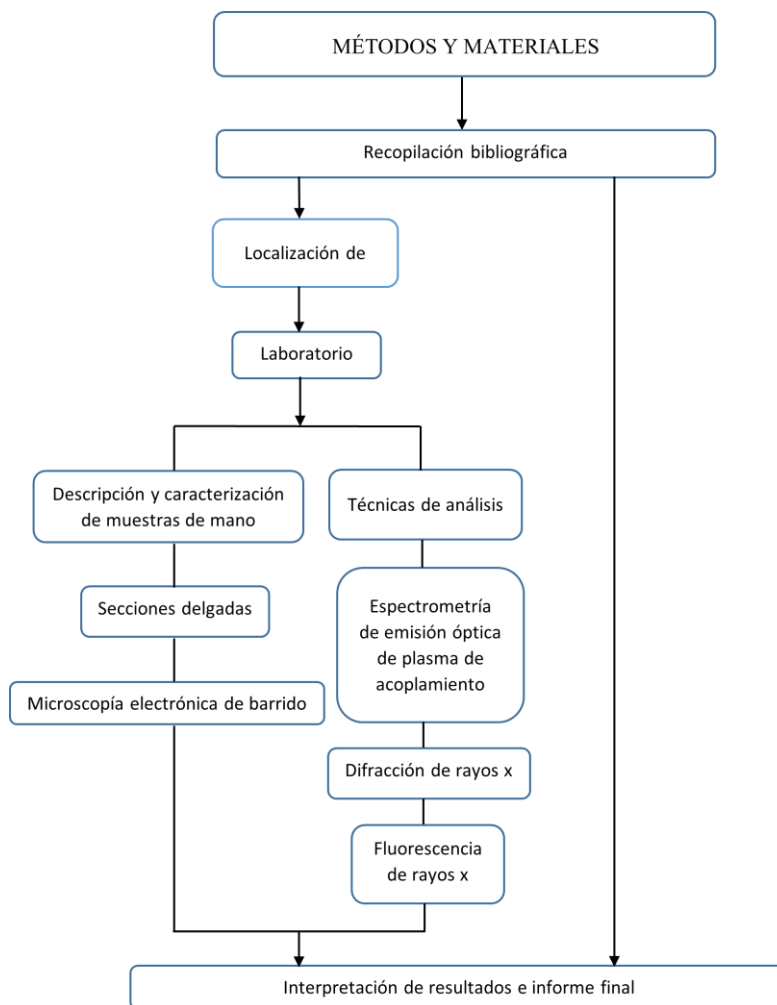
Las enmiendas orgánicas tienen la capacidad de inmovilizar el Cd en el suelo por su alto contenido de materia orgánica que fija el Cd y forma compuestos orgánicos estables (Davila et al., 2020; Chica y Lopez 2020). Algunos tipos de enmiendas orgánicas más utilizadas destacan el compost, vermicompost, aserrín, biochar, residuos de cultivos y abonos de estiércol (Huaraca et al., 2020). En Perú, Davila et al (2020) estudiaron el efecto de aplicar compost y la gallinaza (estiércol de corral) durante 9 meses para reducir Cd y Pb en el suelo. Los resultados mostraron que las dos enmiendas pudieron disminuir el Cd y Pb disponible en el suelo (75% y 98%), haciéndolos menos biodisponibles y, por lo tanto, menos absorbibles por la planta de cacao, la cual mostro una reducción de 95% de Cd y 67% de Pb en la almendra.

Estudios recientes realizados en Colombia por investigadores de Fontagro en Tolima aplicaron ensayos en vivero sembrando plántulas de cacao en condiciones controladas durante 6 meses, con diferentes dosis de Cd (1-10 ppm) y tratamientos con diferentes tipos de enmiendas. Los resultados mostraron que la enmienda de suelo + micorrizas y suelo + micorrizas + cal dolomita redujeron el cadmio foliar (menor concentración al nivel de las hojas), lo que demuestra que los hongos micorrízicos arbusculares tiene un alto potencial como estrategia agronómica para reducir la absorción de Cd en suelos contaminados (BID, 2021).

3 Métodos y Materiales

Figura 5

Diagrama de flujo de los métodos y materiales



3.1 Recopilación bibliográfica

Esta etapa corresponde a una compilación de bibliografía sobre el análisis geoquímico de metales pesados en rocas y suelos destinados a usos agrícolas en el área de estudio y otras localidades del mundo, considerando que solo existen tres trabajos de investigación previos para San Vicente de Chucurí. Los temas incluyen contexto geológico, generalidades de Cd y Pb,

biodisponibilidad, procesos pedogenéticos, entre otros. Esto se realiza para establecer la problemática local y planificar la ruta de trabajo a seguir, la cual incorpora continuamente material bibliográfico, para validar las técnicas, contrastar e interpretar resultados. Esta fase permanece activa hasta la interpretación de resultados.

3.2 Localización de muestras suministradas

Tabla 1

Coordenadas de donde fueron tomadas las muestras y sus respectivas litologías

Localización de muestras						
Muestra	Latitud	Longitud	CTM12: E	CTM12: N	Formación	Litología
LL-1	6° 49' 12.7" N	73° 30' 15" W	4944315	2311648	La Luna	Caliza tipo Packstone
LL-2	6° 49' 29.3" N	73° 30' 05.5" W	4944607	2312158	La Luna	Lodolita calcarea
LL-3	6° 50' 06.9" N	73° 29' 28.2" W	4945752	2313311	La Luna	Lodolita calcárea
LL-4	6° 50' 06.9" N	73° 29' 28.2" W	4945752	2313311	La Luna	Caliza
LL-5	6° 50' 06.9" N	73° 29' 28.2" W	4945752	2313311	La Luna	Caliza
LL-6	6° 50' 06.9" N	73° 29' 28.2" W	4945752	2313311	La Luna	Caliza tipo Packstone
UM-1	6° 51' 19.4" N	73° 31' 13.9" W	4942513	2315540	Umir	Shale
UM-2	6° 51' 19.4" N	73° 31' 13.9" W	4942513	2315540	Umir	Lutita negra
PJ-1	6° 50' 00.3" N	73° 28' 53.6" W	4946815	2313106	Paja	Arenisca-lodosa
PJ-2	6° 49' 47.2" N	73° 28' 42.1" W	4947167	2312704	Paja	Lutita gris ligeramente fosilífera
PJ-3	6° 49' 47.2" N	73° 28' 42.1" W	4947167	2312704	Paja	Concreción caliza
PJ-4	6° 50' 23.6" N	73° 27' 42.8" W	4948986	2313819	Paja	Lodolita
SM-1	6° 50' 33.4" N	73° 27' 42.8" W	4948987	2314121	Simití	Caliza tipo Packstone
SM-2	6° 50' 33.4" N	73° 27' 42.8" W	4948987	2314121	Simití	Lodo-arenisca calcárea
SM-3	6° 51' 28.4" N	73° 27' 46.1" W	4948887	2315810	Simití	Lodolita levemente calcárea
SM-4	6° 51' 40.7" N	73° 27' 33.0" W	4949290	2316186	Simití	Lodo arenisca

En esta etapa se localizaron las muestras de roca suministradas por la profesora Katherine Andrea León Palma que se indican en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, correspondientes al grupo la luna, las formaciones Umir, Paja y Simití, recolectadas durante una

cartografía elaborada al sureste del municipio de San Vicente de Chucurí. El polígono de trabajo se generó teniendo en cuenta los puntos de muestreo de las rocas con sus respectivas coordenadas.

3.3 Laboratorio

Consta de 5 técnicas que se enuncian a continuación:

3.3.1 Descripción de muestras de mano

Las muestras de mano suministradas fueron lavadas y posteriormente descritas con ayuda de una lupa de mano y ácido clorhídrico. Se describieron sus características mineralógicas y texturales como tamaño de grano (Wentworth (1922), Folk (1974), Dunham (1962)), color (Geological rock-color chart por la geological Society of America (GSA) (2009) (III)) y efervescencia.

3.3.2 Análisis petrográfico.

Se realizó el análisis petrográfico para las 6 secciones delgadas empleando el microscopio de luz transmitida marca NIKON, modelo eclipse E200, en el laboratorio de petrografía de la escuela de geología - UIS. Se realizó la clasificación textural y composicional de las rocas, describiendo características como tamaño de grano, selección, redondez, esfericidad, empaque, madurez mineralógica y textural, matriz y cemento (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

Tabla 2

Autores de referencia para descripción de características texturales y composicionales en descripción petrográfica de sección delgada

Características	Autores
Tamaño de grano	Wentworth (1922), Folk (1974), Dunham (1962)
Selección	Compton (1962), Stow, (2006)
Redondez y esfericidad	Powers (1953)
Empaque	Graton (1935)
Madurez mineralógica y textural	Hernández (2017)
Matriz y cemento	A.E. Adams, W.S. MacKenzie, C. Guilford, (1997)

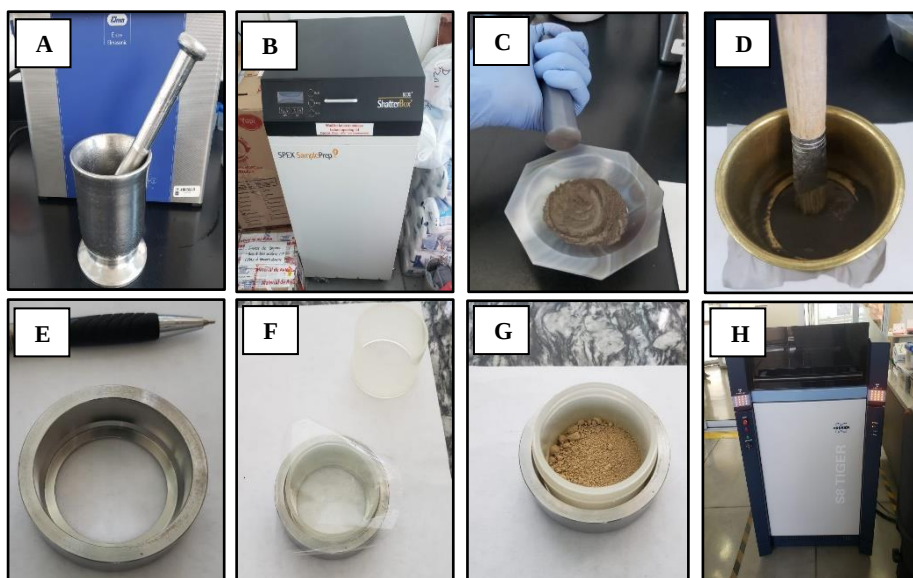
Nota. Adaptado de Hernandez (2017).

3.3.3 *Análisis de fluorescencia de rayos x*

Este análisis se realizó en el laboratorio de rayos x en la sede Guatiguará de la UIS. Inicialmente se asignaron códigos nuevos para procesar las rocas y dependiendo de la muestra se realizó la primera disminución del tamaño de 1-2 mm en un mortero de acero o molino de tungsteno, Posteriormente, se pesó la cantidad exacta de muestra que se utilizó (5 gr) y se pulverizó en un mortero de ágata. La muestra tamizó en malla de 400 mesh o 0.38 micras, luego la muestra fue calcinada en una mufla subiendo la temperatura paulatinamente desde temperatura ambiente hasta 1000 °C, durante 5 horas y manteniendo esa temperatura durante 2 horas. Posterior a esto, fue pesada para conocer la pérdida por ignición, después la muestra fue depositada en una “copa”, para esto se usó una membrana de prolono, se depositó la muestra dentro y fue llevada al equipo de análisis S8 Tiger, Los instrumentos utilizados de forma secuencial se indican en la **Figura 6**.

Figura 6

Instrumentos de laboratorio usados en FRX



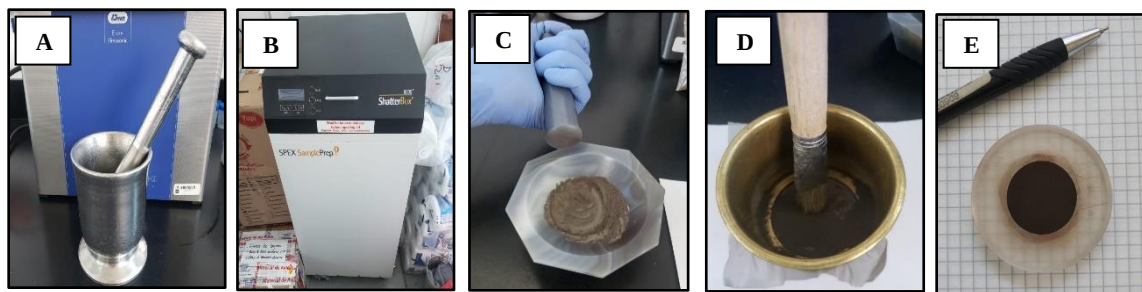
Nota. A) Mortero de acero, B) Molino de tungsteno, C) Mortero de ágata, D) Tamiz con malla #400 E) Copa de montaje F) Membrana de prolene G) Equipo de análisis S8 Tiger.

3.3.4 *Análisis de difracción de rayos x de polvo (DRXP)*

Este análisis se realizó en el laboratorio de rayos x en la sede Guatiguará de la UIS. Inicialmente se procesaron las rocas y dependiendo de la muestra se realizó la primera disminución del tamaño en un mortero de acero o molino de tungsteno, posterior a esto, se pesó la cantidad exacta de muestra que se utilizó (1 gr) y se procedió a pulverizar en un mortero de ágata, la muestra fue pasada por un tamiz con malla de 400 mesh o 38 micras una vez tamizada la muestra se monto en un porta muestras de polimetilmetacrilato (PMMA) y fue pasada al D8 ADVANCE (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), posteriormente los datos fueron analizados por los programas DIFFRAC.TOPAS versión 5.0 y DIFFRAC.EVA versión 5.2, Los instrumentos utilizados de forma secuencial se indican en la **Figura 7** y **Figura 8**.

Figura 7

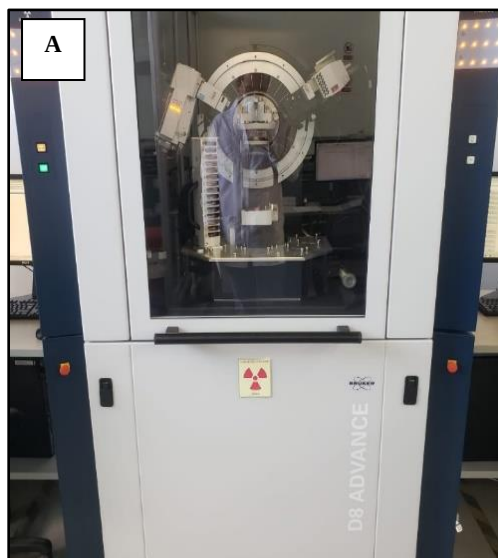
Elementos del laboratorio de DRXP



Nota. A) Mortero de acero, B) Molino de tungsteno, C) Mortero de ágata, D) Tamiz con malla #400 E) muestra montada

Figura 8

Difractómetro de rayos x de polvo D8 ADVANCE, con muestra montada



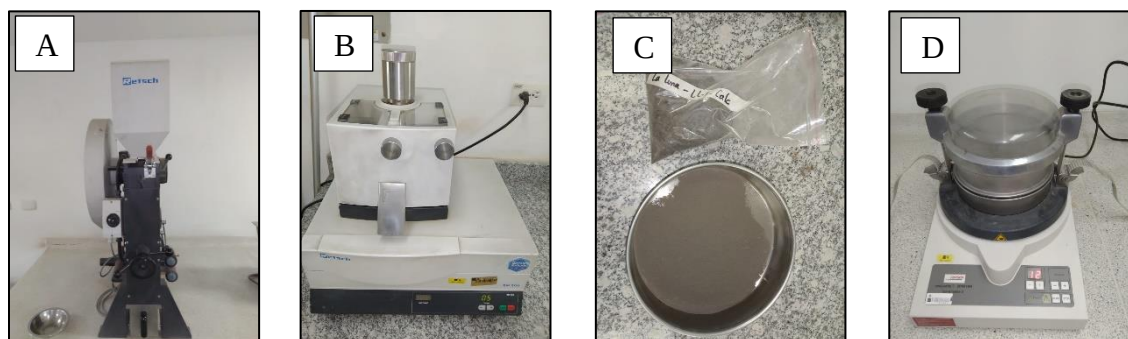
3.3.5 *Análisis de espectrometría de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo*

Este análisis se realizó en dos partes. La primera parte fue la pulverización de 6 muestras de roca en el laboratorio de la planta de aceros de la escuela de ingeniería metalúrgica de la UIS. El procesamiento de las muestras inició en la trituradora de mandíbula donde se redujo la roca a un material grueso ($<90 \text{ mm} - 2 \text{ mm}$), luego se pasó por un molino de mortero para molienda en seco y así, homogeneizar las partículas. Finalmente, se pasa el material procesado por un agitador

de tamiz malla #60 para dejar como resultado un material particulado fino de tamaño homogéneo (0.250 mm). Los instrumentos utilizados de forma secuencial se indican en la **Figura 9** y **Figura 10** el resultado final en la.

Figura 9

Instrumentos para triturado de muestras, Laboratorio planta de aceros UIS



Nota. A) Trituradora de mandíbula, B) Molino de Mortero, C) Porta-muestra para Tamiz, D) Agitador de tamiz con malla #60 incorporada.

Figura 10

Material triturado para ICP-OES

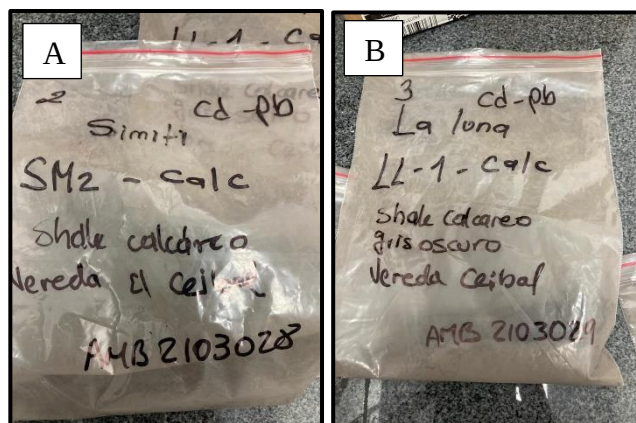


Nota. El material contenido en las bolsas de la parte superior corresponde a la roca procesada por la trituradora de mandíbula. El de las bolsas en la parte inferior corresponde a la roca pulverizada de grano fino de 0.250 mm (tamiz de malla #60).

La segunda parte correspondió el tamizaje de la roca pulverizada por malla #270 realizado por el Laboratorio CisLab para obtener partículas de 0.053 mm. El resultado final es un polvo de roca muy fino (**Figura 11**).

Figura 11

Material pulverizado con malla #270 en CisLab

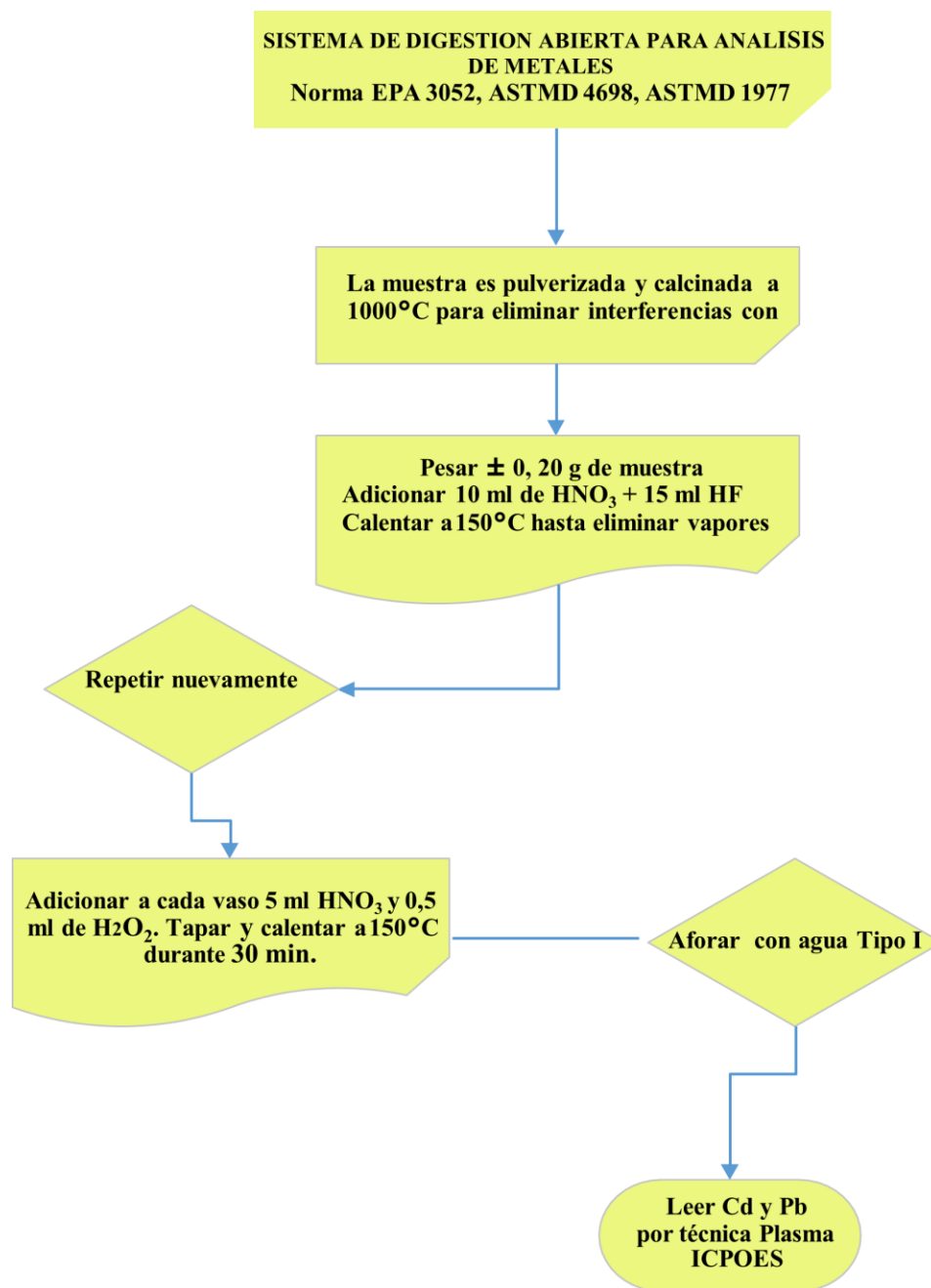


Nota. A) Muestra de la formación Simiti. B) muestra del grupo la luna.

Posteriormente, se inició el tratamiento de digestión de las muestras y las lecturas de Cd y Pb que se resume en la **Figura 12**.

Figura 12

Diagrama de flujo de la metodología para el análisis de cadmio y plomo en rocas por espectrometría ICP-OES



El sistema de digestión abierto es indispensable en la disolución y análisis cuantitativo de trazas de metales en las muestras de roca, ya que, con esta forma de digestión, se elimina la mayor parte de las interferencias físicas y químicas, pues desaparecen totalmente los mayores

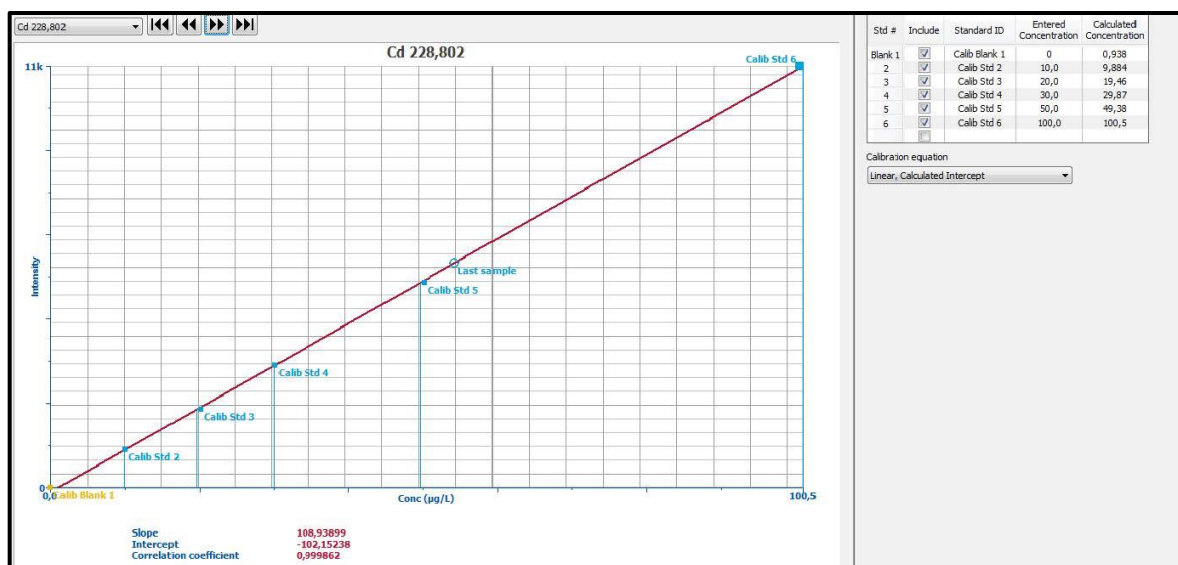
componentes de óxidos de silicio que reaccionan con el ácido fluorhídrico (HF), formando (SiF_4) que se eliminan por calentamiento en el proceso de digestión.

Las muestras fueron pulverizadas y calcinadas a 1000°C . Luego se pesaron aproximadamente 0,2 g por muestra y se adicionaron 10 ml de HNO_3 (ácido nítrico) y 15 ml de HF, se calentaron a 150°C hasta eliminar vapores y dejar formar una masa sólida. Con el objetivo de eliminar totalmente las interferencias físicas y químicas, el proceso descrito anteriormente se repite una vez más. Luego se adicionaron a cada vaso 5 ml de HNO_3 y 0,5 ml de H_2O_2 (peróxido de hidrogeno). Se tapó con vidrio de reloj y se colocaron sobre una plancha de calentamiento a 150°C durante 30 min hasta que la solución estuvo completamente transparente. Después, se aforó con agua tipo I hasta lograr un volumen de 20 ml.

Para la etapa del análisis se generaron las curvas de calibración (**Figura 13** y **Figura 14**) a partir de las longitudes de onda específicas para el Cd (228,802 nm) y Pb (220,353 nm) y de una solución acuosa con un estándar conocido (uso confidencial, propio del laboratorio) y luego se verificó la curva con otro estándar conocido (Estándar de Emisión de Plasma – ICP – LPCS-01R-5, distinto al que se usó en la curva) y se confirmó que los valores de concentración calculada estuvieran lo más cercanos posible a la concentración ingresada. La relación entre la intensidad de las lecturas del equipo y las concentraciones en ($\mu\text{g/L}$) muestra un coeficiente de correlación de 0,999862 indicando una correlación positiva entre las variables con una tendencia lineal definida.

Figura 13

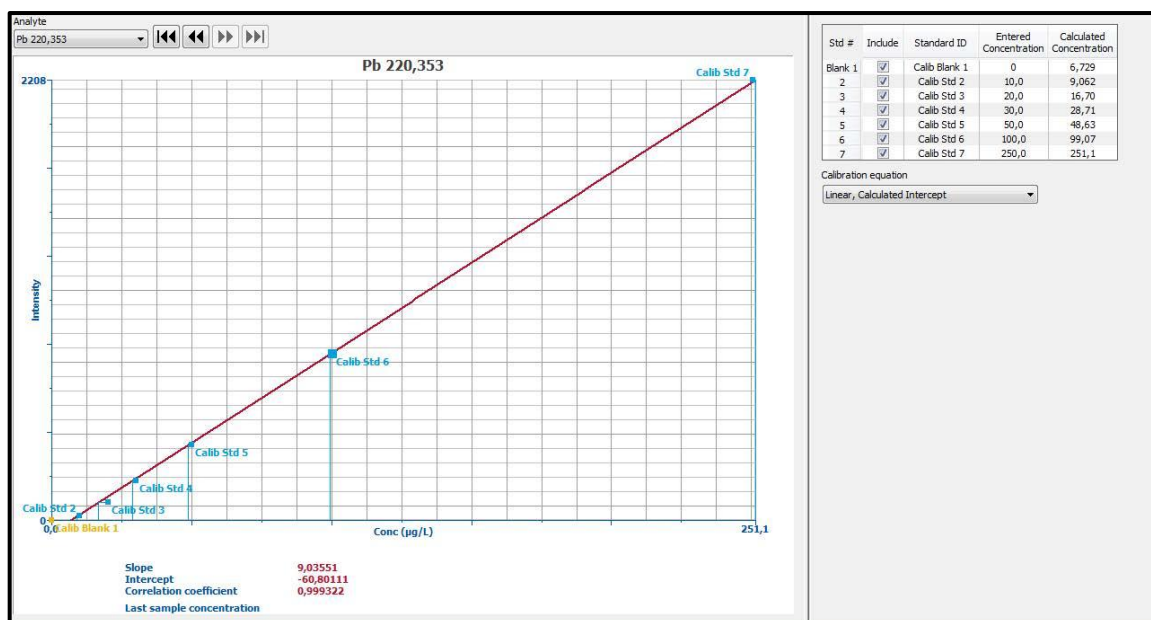
Curva de calibración Cd (228,802 nm)



Nota. Las concentraciones van de 0 a 100,5 µg/L. Los valores de la tabla indican lecturas con alta exactitud del espectrómetro.

Figura 14

Curva de calibración Pb (220,353 nm)

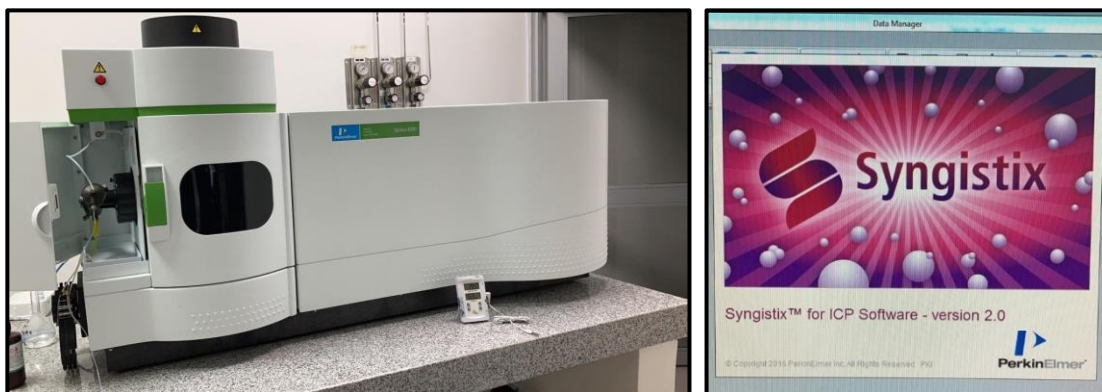


Nota. Las concentraciones van de 0 a 251,1 µg/L. Los valores de la tabla indican lecturas con alta exactitud del espectrómetro.

Como paso final se procedió a leer Cd y Pb por técnica de ICP-OES mediante el Espectrómetro de Emisión Óptica ICP-OES 8300 Perkin Elmer y el software Syngistix™ versión 2.0.

Figura 15

Espectrómetro de plasma óptico y software para leer elementos traza en rocas.



3.3.6 *Análisis de microscopía electrónica de barrido*

Este análisis se realizó en el laboratorio de microscopía electrónica de la UIS en Guatiguará, mediante un microscopio electrónico de barrido FEG (Fiel Emission Gun) Quanta Feg 650. Se llevaron al laboratorio 3 secciones delgadas con áreas de interés encerradas en círculos trazados con marcador que posteriormente fueron recubiertas con carbono. Para determinar la morfología, la toma de imágenes se realizó en alto vacío, con un voltaje de aceleración de 15kV, como detectores de imágenes se usaron un Everhar Tornely detector EDT para electrones secundarios (SE). Para el análisis químico semicuantitativo de los elementos presentes en las muestras se utilizó nuevamente un voltaje de aceleración de 15kV, usando un detector EDAX APOLO X con una resolución de 126.1 eV (en MnKa) para realizar análisis de espectroscopía dispersiva de energía (EDS) y para obtener la información semicuantitativa de los elementos en porcentaje de peso molecular (Wt%) se utilizó el software EDX Genesis.

3.4 Elaboración del informe final

En esta etapa final se compilan los resultados obtenidos de todas las técnicas de laboratorio para integrar esos datos, analizarlos y discutirlos en el informe final para entregar una caracterización geoquímica de Cd y Pb detallada para las rocas de la zona de estudio y las diversas implicaciones que tengan las concentraciones encontradas de estos elementos.

4 Resultados

4.1 Descripciones y caracterización mineralógica

LL1

Descripción macroscópica de muestra de mano

Lodolita color gris oscura (N3), se observan planos de debilidad (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), alto contenido de materia orgánica presenta manchas de oxidación de tonalidades amarilla-naranjas y efervescencia moderada ante el ácido, confirmando una composición calcárea. Se clasificó macroscópicamente como Lodolita calcárea (**Figura 16**).

Figura 16

Muestra de mano LL1



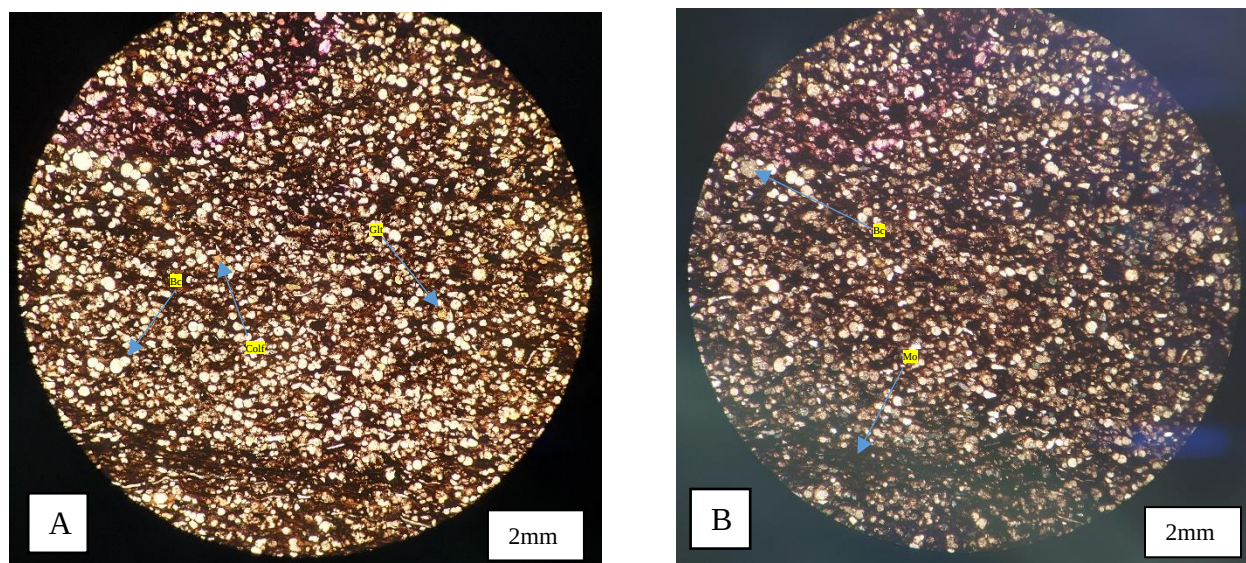
Nota. Lodolita calcárea donde se iluminan los planos de debilidad.

Descripción microscópica de la sección delgada

Grano tipo limo que representa más del 90 % a arena fina (1mm) dependiendo del aloquimico, muy buena a buena selección, las formas de las partículas varían dependiendo del aloquimico, se observan pellets (forma redondeada) y foraminíferos (formas redondeadas, pero más irregulares) presentan un grado de esfericidad predominantemente alto (52 %) y varían de subredondeado (22 %) a bien redondeado (30 %), empaquetamiento romboidal, orientación del tipo bioherma con distribución aleatoria. Composicionalmente se encuentra conformada por cuarzo (41%), foraminíferos rellenos de micrita (27 %), granos de glauconita (6 %), un contenido moderado a bajo de micas y anfíboles (4.7 %) plagioclasas (4%) y minerales opacos (1.3 %); el cemento es calcáreo del tipo micritico (13.7 %) y alto contenido de materia orgánica (**Figura 17**).

Figura 17

Sección delgada LL1



Nota. A) A la izquierda sección delgada aumento 5x en Nikoles cruzados donde se iluminan la materia orgánica (Mo) y un bioclasto relleno de micrita (Bc), B) A la derecha microfotografía en aumento 5x en nikoles paralelos donde se ilumina glauconita (Glt), colofana (Colf) y un bioclasto (Bc).

Lo anterior posiciona a la roca como un packstone según Dunham. De acuerdo con sus características mineralógicas y texturales, la muestra LL1 corresponde a la formación galembó en la nueva propuesta estratigráfica para el Valle Medio del Magdalena (Etayo et al. 2019).

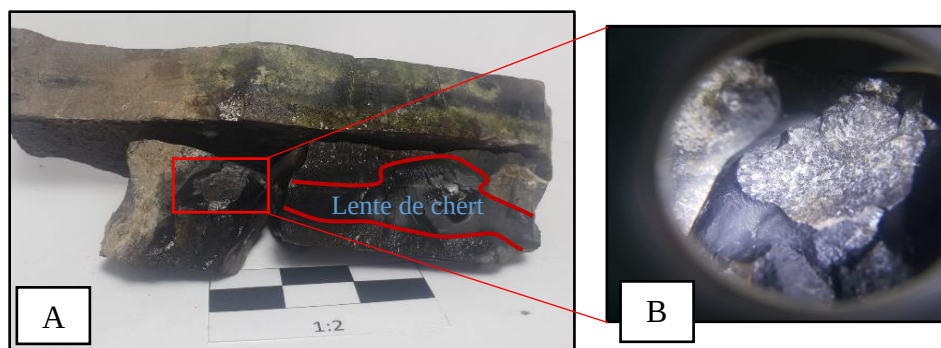
LL2

Descripción macroscópica de muestra de mano

Limolita gris oscuro (N2), dureza alta, se observa una estructura de composición silíceá (lente tipo chert), aglomeraciones de material calcáreo recristalizado (calcita). Reacciona moderadamente al ácido clorhídrico, composicionalmente se presenta como una roca con moderado contenido en carbonatos, y abundante materia orgánica; las anteriores características permiten hacer una clasificación de muestra de mano correspondiente a una Lodolita calcárea (**Figura 18**).

Figura 18

Muestra de mano LL2.



Nota. A la izquierda se observa la muestra de mano LL2 una lodolita calcárea con un lente de chert B) a la derecha una ampliación con lupa de 20x de una recristalización de carbonatos

LL3

Descripción macroscópica de muestra de mano

Limolita color gris de tonalidad oscura (N2), laminación plano-paralela, presenta una dureza moderada a baja, su reacción al ácido es leve, composicionalmente la roca es levemente calcárea, presenta un alto contenido de materia orgánica e igualmente una capa de material meteorizado. por sus características se clasifico como Lodolita calcárea levemente fisil (**Figura 19**).

Figura 19

Muestra de mano LL3



Nota. Se observa una lodolita calcárea.

LL4

Descripción macro Descripción macroscópica de muestra de mano

Tamaño de grano limo, color gris claro (N7), la roca presenta una dureza muy alta, alta efervescencia ante el ácido clorhídrico, composicionalmente formada por carbonatos de calcio, presenta zonas de oxidación superficial de tonalidades rojizas, se denominó caliza tipo mudstone (Figura 20).

Figura 20

Muestra de mano LL4



Nota. Se observa una caliza cristalina y sin anomalías.

LL5

Descripción macroscópica de muestra de mano

Tamaño de grano limo, color gris claro (N7), dureza alta, se observa calcita recrystalizada, composicionalmente se halla formada por carbonatos de calcio y presenta zonas de oxidación superficial de tonalidades rojizas, lo anterior la posiciona como una caliza tipo mudstone (**Figura 21**).

Figura 21

Muestra de mano LL5



Nota. Se observa una caliza cristalina.

LL6

Descripción macroscópica de muestra de mano

Tamaño de grano limo, color gris oscuro (N5), presenta dureza muy alta, se observan láminas de recristalización de calcita, se distinguen zonas meteorizadas de tonalidades naranjas-amarillas, efervesce fuertemente ante el contacto con el ácido clorhídrico, composicionalmente se halla cementada por carbonatos de calcio. Considerando lo anterior se denomina caliza tipo Mudstone (**Figura 22**).

Figura 22

Muestra de mano LL6



Nota. Se observa una roca caliza tipo mudstone.

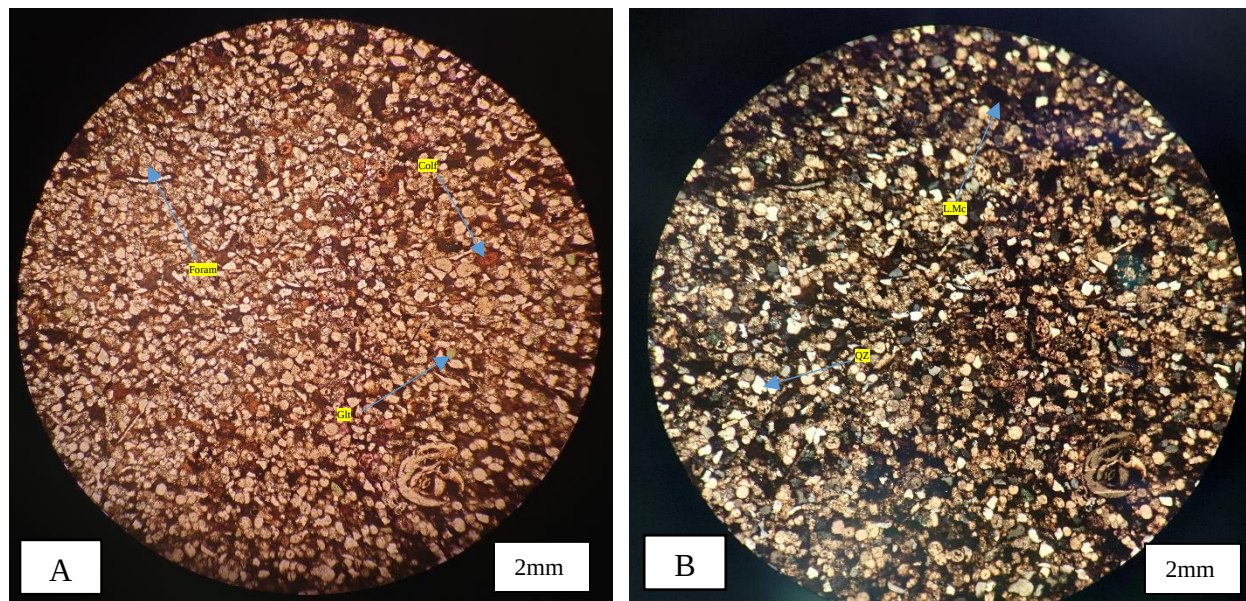
Descripción microscópica de la sección delgada

Se observa un tamaño de grano limo que varía dependiendo del aloquímico, presenta una selección buena, la forma de las partículas varía entre esférica y ecuante, presenta un grado alto de esfericidad (58 %) varia predominantemente de subredondeado a bien redondeado (64 %) redondeadas, se observa empaquetamiento romboidal. Composicionalmente se observan granos de cuarzo (30%) , ocurrencia de restos fósiles (18%) entre los cuales se encuentran pellets, foraminíferos rellenos de micrita, se aprecian minerales de glauconita (2 %), un bajo contenido de micas moscovita (1.3 %) , se observa la presencia de minerales isotrópicos, que en nikoles paralelos tiene tonalidades cafés, mantienen características peloidales (forma), según esas características corresponde a un fluorapatito criptocristalino, comúnmente llamado colofana (1 %), mineral presente en rocas sedimentarias marinas fosfáticas, se observan granos de micrita (0.6 %), también minerales opacos (0.6 %), , las partículas se encuentran rodeadas por lodo micritico (25 %) haciendo de cemento, también se observa abundante materia orgánica (21 %)

La anterior descripción cabe dentro de la definición de una Caliza tipo packstone según Dunhan **(Figura 23).**

Figura 23

Secciones delgadas LL6



Nota. A) A la izquierda sección delgada aumento 5x en nikoles paralelos donde se iluminan glauconita, colofana y un foraminífero. B) A la derecha sección delgada aumento 5x en cruzados paralelos de la misma roca donde se señalan, cuarzo y lodo micritico.

De acuerdo con sus características mineralógicas y texturales, la muestra LL6 corresponde a la formación galembó en la nueva propuesta estratigráfica para el valle medio del Magdalena (Etayo et al. 2019).

UMIR 1

Descripción macroscópica de muestra de mano

Limolita gris oscuro (N3), muy fisil, presenta planos de debilidad que se deshojan con facilidad y en varias capas, laminación plano-paralela, se observan impresiones fósiles de material vegetal; se puede ver oxidación de tonalidades amarillas, naranjas y rojizas, presenta alto contenido

de materia orgánica. La roca se clasifico en muestra de mano como una lutita (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

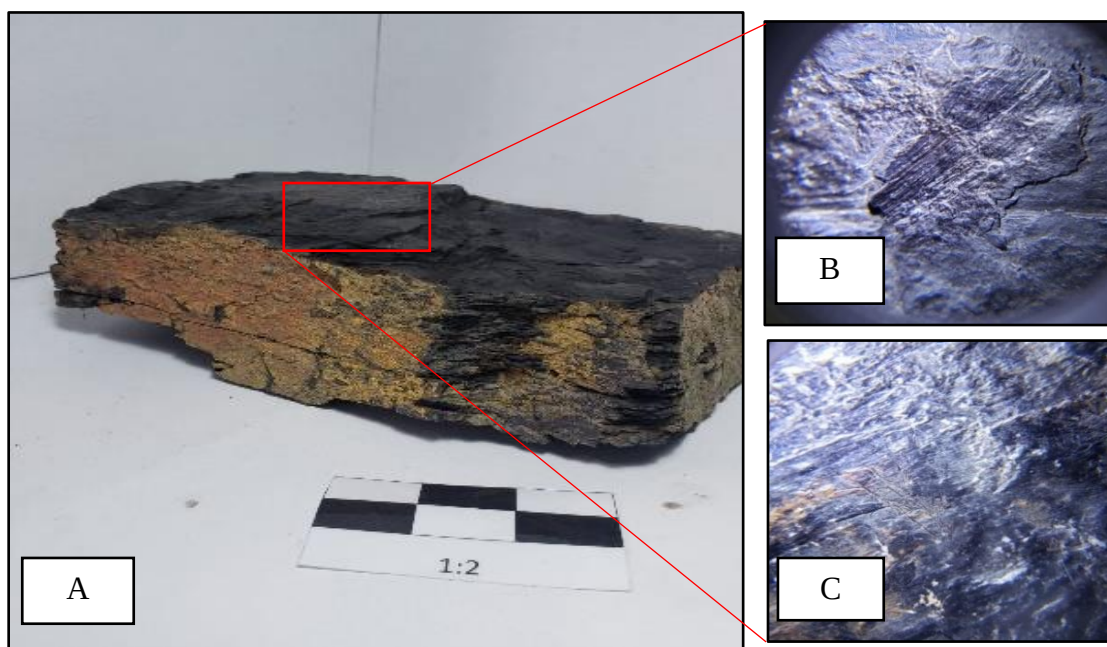


Figura 24

Muestra de mano Umir1 lutita oscura.

Nota. A) A la izquierda muestra de mano Umir1lutita oscura B) a la derecha dos acercamientos a impresiones vegetales fósiles con lupa de aumento 20x

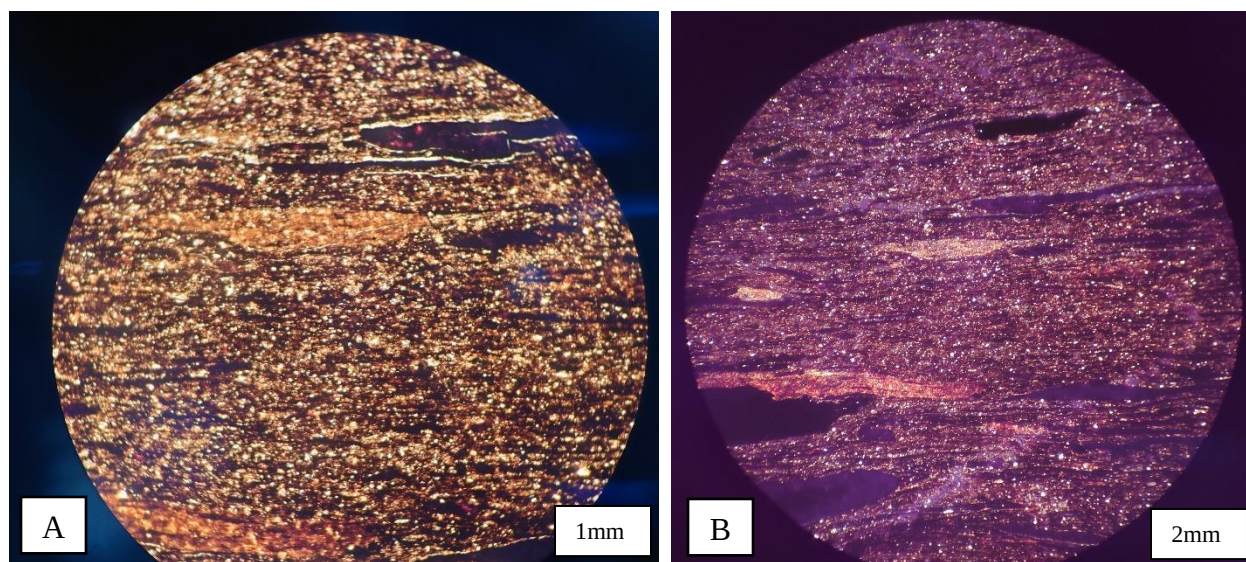
Descripción microscópica de la sección delgada

Tamaño de grano arcilla, se observa laminación definida por un cambio en la granulometría, las zonas oscuras, corresponden a partículas arcillosas, mientras que la más claras corresponden limos, tiene una estructura lenticular y plano paralela con el resto de la estructura. Composicionalmente la muestra se encuentra diferenciada en primera instancia por unas bandas de tonalidades diferentes, las bandas más claras están compuestas por cuarzo de un tamaño de grano tipo limo, mientras que las más oscuras predominan las plagioclasas y un tamaño de grano mucho más fino,

también se observan algunos materiales incluidos que dan la impresión de estar "flotando" en el material arcilloso, estos son pequeños fragmentos de cuarzo, se observó también materia orgánica. Con lo anterior la roca se denomina como un shale silíceo (**Figura 25**).

Figura 25

Sección delgada Umir 1



Nota. A) A la izquierda microfotografía aumento 10x nicoles paralelos donde se observa el tamaño de grano extremadamente fino de la roca B) A la derecha microfotografía en aumento 5x en nikoles cruzados.

UMIR 2

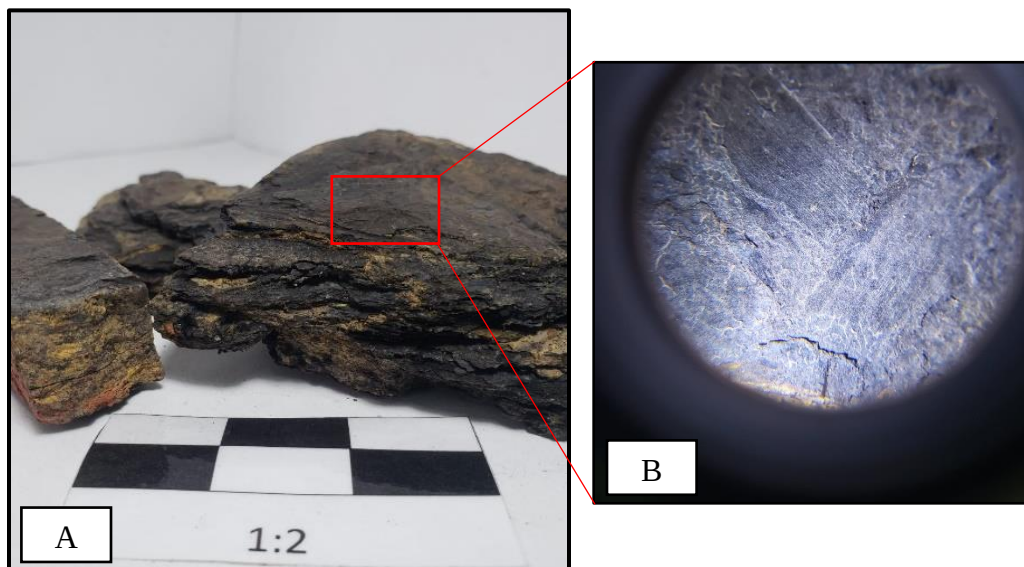
Descripción macroscópica de muestra de mano

Tamaño de grano limo, color gris oscuro (N3), estructura fisil, presenta planos de debilidad y laminación plano-paralela, se observa oxidación con tonalidades amarillas, naranjas y rojizas, también se observan algunas impresiones, posiblemente de material vegetal, presenta un alto

contenido de materia orgánica, la descripción anterior posiciona a la roca como una lutita negra (Figura 26).

Figura 26

Muestra de mano Umir 2



Nota. A) A la izquierda muestra de mano Umir 2 Lutita negra B) a la derecha aumento donde se observa impresión vegetal fósil con lupa de aumento 20x

PAJA 1

Descripción macroscópica de muestra de mano

La roca presenta un tamaño de grano que varía entre arena y limos, presenta color amarillo pardusco (10YR 8/6), la granulometría es homogénea, por lo que indica una buena selección y un alto grado de madurez textural, la forma de las partículas es ecuanter, está compuesta por material silíceo, cuarzo, feldespato y plagioclasa, se observa igualmente un contenido bajo de moscovita. La matriz corresponde a lodo, que se encuentra en menor proporción que los granos de arena y se

halla cementada con material silíceo. Las anteriores características definen a la roca como una arenisca lodosa (**Figura 27**).

Figura 27

Muestra de mano Paja 1.



Nota. Se observa una arenisca lodosa.

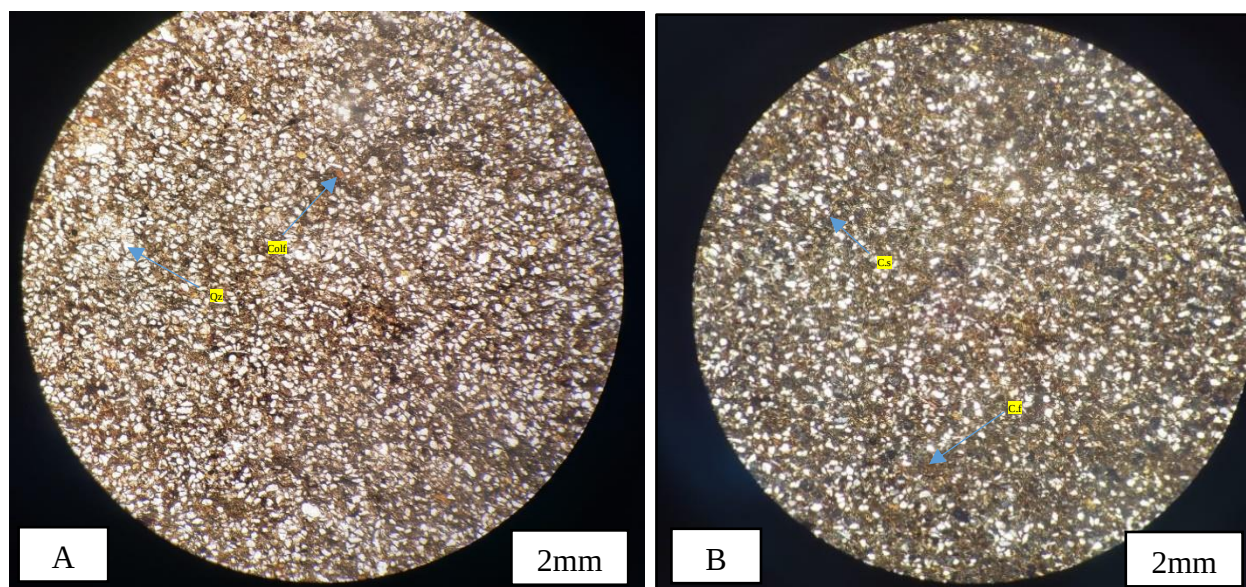
Descripción microscópica de la sección delgada

El tamaño de grano que se observa en la muestra es de limo (91 %) a arena (3 %) no se observan granos de tamaños muy diferentes entre sí, lo que indica una muy buena selección predominan las formas ecuanter y discoidales, esfericidad baja (65 %), las partícula subangulares a subredondeadas (76 %) es una roca texturalmente madura, presenta un empaquetamiento romboidal, sus granos se encuentran dispuestos de una manera puntual. A nivel composicional, la roca presenta granos de cuarzo (49 %), micas y anfíboles (3.3 %) y algunas plagioclasas (0.3 %),

lo que posiciona a esta roca en un nivel muy bajo de madurez composicional, La roca se presenta un cemento combinado silíceo (40%) y ferruginoso (5.9 %). se clasificada como una arenita lodosa (Figura 28).

Figura 28

Sección delgada Paja 1



Nota. A) a la izquierda sección delgada aumento 5x nikoles paralelos donde se observa el gran contenido de cuarzo y se ilumina también una colofana, B) A la derecha microfotografía aumento 5x nikoles cruzados se ilumina el lodo ferruginoso y el lodo Silíceo que actúan como cemento.

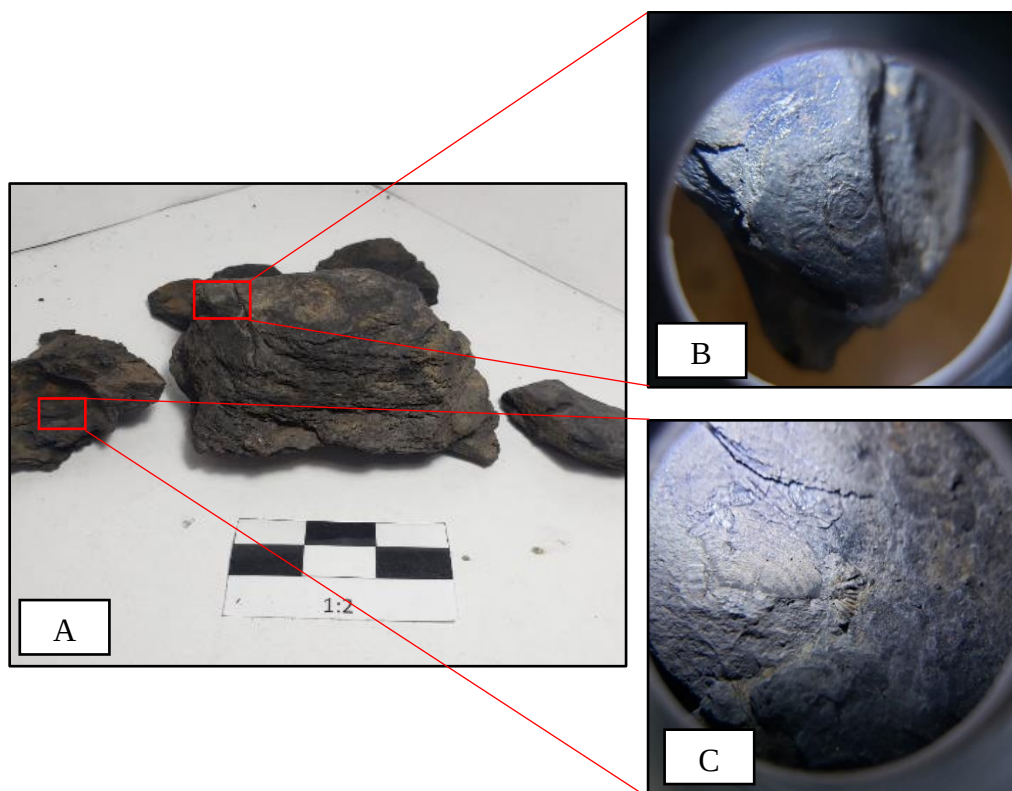
PAJA 2

Descripción macroscópica de muestra de mano

La roca presenta un tamaño de grano tamaño limo, color gris oscura (N4) (terrágeno), muy fisil, laminación plano-paralela discontinua, se observan moldes fósiles de conchas y abundante materia orgánica; presenta manchas de oxidación que van de tonalidades naranjas a amarillentas verdosas; las características anteriores permiten nombrar a la roca como una lutita gris ligeramente fosilífera (Figura 29).

Figura 29

Muestra de mano Paja 2



Nota. A) A la izquierda muestra de mano Paja 2 shale gris B) a la derecha dos acercamientos a restos de fósiles marinos tipo amonitas y bivalvos con lupa de aumento 20x

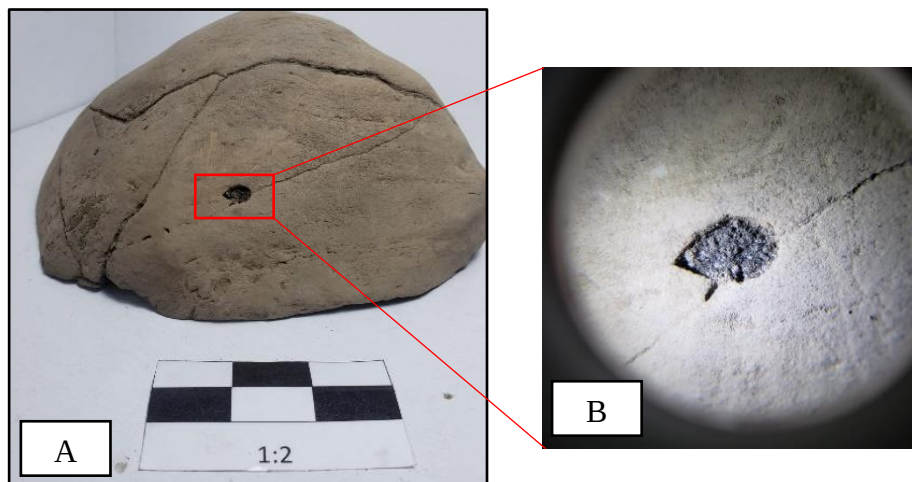
PAJA 3

Descripción macroscópica de muestra de mano

Tamaño de grano Limo, color gris oscuro (N6), la muestra es una concreción calcárea, presenta venas de recristalización de carbonatos posiblemente originadas por fracturas ocurridas en la roca que posteriormente se rellenaron (**Figura 31**), se observan algunos moldes de fósiles recristalizados pertenecientes a bivalvos, la roca se clasifica como una caliza tipo wackestone con contenido fósil (**Figura 30**).

Figura 30

Muestra de mano Paja 3



Nota. A) A la izquierda muestra de mano Paja 3 donde se observa una impresión fósil recristalizada de un bivalvo B) a la derecha un aumento de esta misma con lupa de 20x.

Figura 31

Parte trasera de la muestra de mano Paja 3



Nota. Se observa recristalización en fractura.

PAJA 4

Descripción macroscópica de muestra de mano

Tamaño de grano lodo, color gris oscuro (N4) (terrígeno), se observa una estructura laminar plano paralela continua, presenta manchas de oxidación de colores amarillos a naranjas, se observan micas tipo moscovita, que no superan el 10 % en composición, la roca se denomina una lodolita silícea ligeramente fisil (**Figura 32**).

Figura 32

Muestra de mano Paja 4



Nota. Se observa una lodolita Silícea.

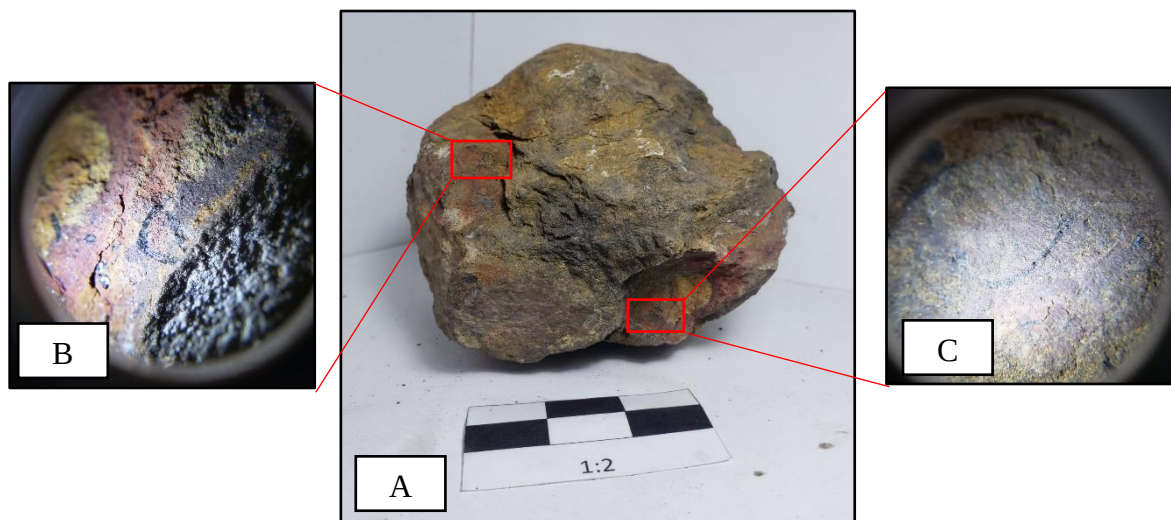
SIMITI 1

Descripción macroscópica de muestra de mano

Presenta un tamaño de grano variable desde tamaño lodo con fósiles tamaño gránulos 2mm, color gris oliva (5Y 5/2), en algunos sectores se observan pequeños cristales de carbonatos de no más de 1mm, es moderadamente porosa y presenta una dureza media. Composicionalmente es carbonatada reacciona fuertemente ante el ácido clorhídrico, se ve la presencia de manchas de oxidación de colores rojizos y naranjas, presenta una matriz arcillosa y se observan dentro de esta de fragmentos de conchas cristalizadas (menores al 10 %) de color negro. Lo anterior la sitúa como una caliza tipo packstone arcillosa (**Figura 33**).

Figura 33

Muestra de mano Simití 1



Nota. En el centro (A) se observa la muestra de mano simiti 1, packstone según Dunhan, a la izquierda (B) y derecha (C) aumentos de dos restos fósiles de bivalvos.

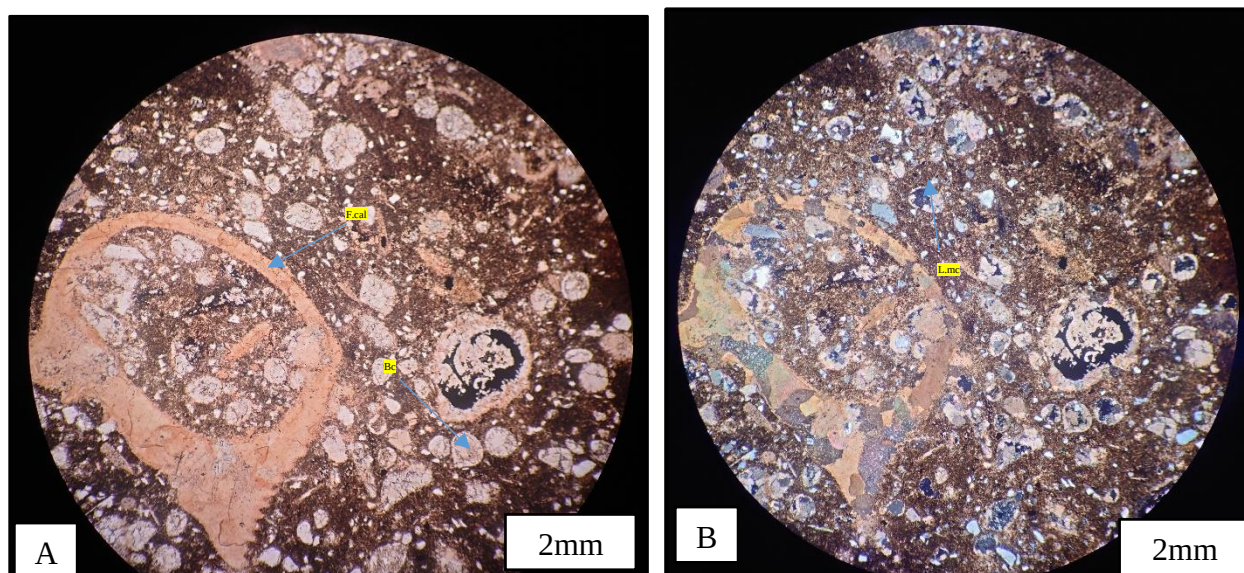
Descripción microscópica de la sección delgada

El tamaño de grano varía entre limo (76 %) y arena (15 %) con algunas partículas de tamaño granulo, selección moderada, la forma de las partículas es ecuante y biogénica, las partículas se observan sub redondeadas (23 %) a angulares (38.5 %), la esfericidad es baja (78.5 %), presenta un empaquetamiento abierto.

Composicionalmente, foraminíferos y restos fósiles (22.6 %) haciéndola una roca grano soportada se observan cristales de cuarzo (21 %), entre los fósiles destacables se pueden apreciar algunos ostrácodos reconocibles por su tamaño y forma que se encuentran rellenos de micrita (14 %), colofana y un contenido de pellets rellenos de micrita (14 %), también se observan cristales de calcita (8 %), dolomita (1.3 %) y minerales opacos (1.3 %), , se observa un lodo micritico intergranular (20 %) y en algunas secciones está acompañado por un cemento esparítico (3.6 %)

Figura 34

Muestra de mano Simití 1



Nota. A la izquierda A) Sección delgada aumento 5x nikoles paralelos donde se observa el gran contenido de foraminíferos y un fósil compuesto en su mayoría por caliza, a la derecha B) Se ilumina el lodo micritico que rodea las partículas más grandes.

igualmente presenta un contenido alto de materia orgánica (22 %) según la descripción anterior se puede clasificar según Dunhan como pakstone (**Figura 34**).

SIMITI 2

Descripción macroscópica de muestra de mano

La roca presenta granos de tamaño limo a arena fina, presenta un color gris intermedio a oscuro (N3), es altamente compacta y poco fisil, se encontró un contenido bajo a medio de micas, se observa calcita cristalizada, presenta algunas manchas blancas y otras rojizas producto de la oxidación y meteorización; Reacciona levemente ante el ácido clorhídrico, presenta cemento calcáreo y una matriz lodosa, de la anterior descripción se puede concluir que la roca corresponde a un lodo-arenisca calcárea (**Figura 35**).

Figura 35

Muestra de mano Simití 2



Nota. Se observa una lodo-arenisca calcárea.

SIMITI 3

Descripción macroscópica de muestra de mano

Texturalmente se observa un tamaño de grano limo, se presenta de un color gris de totalidad oscura (N4), la estructura presenta planos de debilidad, reacciona levemente al ácido clorhídrico está compuesta por lodo y cemento calcáreo, lo anterior encaja a la muestra como una lodolita levemente calcárea (**Figura 36**).

Figura 36

Muestra de mano Simití 3



Nota. Se observa un shale levemente calcáreo.

SIMITI 4

Descripción macro

la roca presenta un tamaño de grano de limo a arena, solo se pudo observar el color de alteración que se presenta de tonalidades amarillas-parduscas (10YR5/4), porosidad buena e interconectada, deleznable. Se observa una composición mayoritariamente siliciclástica, es lodo soportada y presenta un armazón de arena de grano fino, estos granos son en su mayoría de cuarzo

y se observan algunas pocas micas. Lo anterior posiciona a la roca como una lodo-arenisca (Figura 37).

Figura 37

Muestra de mano Simití 4



Nota. Se observa una lodo-arenisca.

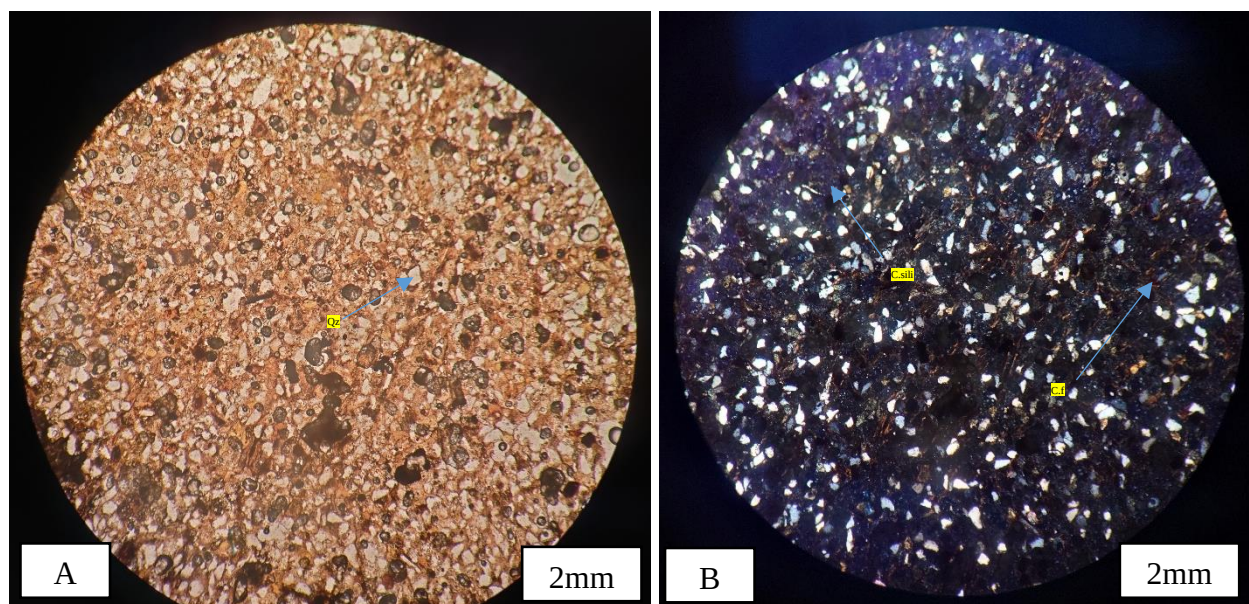
Descripción microscópica de la sección delgada

La muestra presenta un tamaño de grano que varía de limo (64 %) a arena (5 %), su selección es buena, la forma de las partículas varía entre discoidal y elipsoidal el grado de esfericidad es bajo (92 %), el grado de redondez de las partículas va de subredondeados (18 %) a angular (53 %), debido al alto contenido de matriz lodosa de grano fino el empaquetamiento varía de puntual a longitudinal, es una roca texturalmente inmadura. Se encuentra compuesta por granos de cuarzo (55 %), caolinita (11 %), plagioclasas (0.7 %), algunas micas tipo moscovita, minerales opacos (0.7 %), lo que ubica a la roca en una clasificación de inmadurez composicional, su matriz está compuesta por lodos de grano muy fino de tonalidades parduscas y rojizas en nikoles

paralelos, que conforman un cemento silíceo (17 %) en combinación con un cemento ferruginoso (13 %) también presenta un porcentaje importante de poros (12 %). Las anteriores características posicionan a la roca como una lodo-arenisca (**Figura 38**).

Figura 38

Sección delgada Simití 4



Nota. A) A la izquierda sección delgada aumento 5x nicols paralelos donde se observa la matriz lodosa y los granos tamaño arena fina de cuarzo, B) A la derecha microfotografía aumento 5x nicols cruzados donde se ilumina el cemento Silíceo y el ferruginoso.

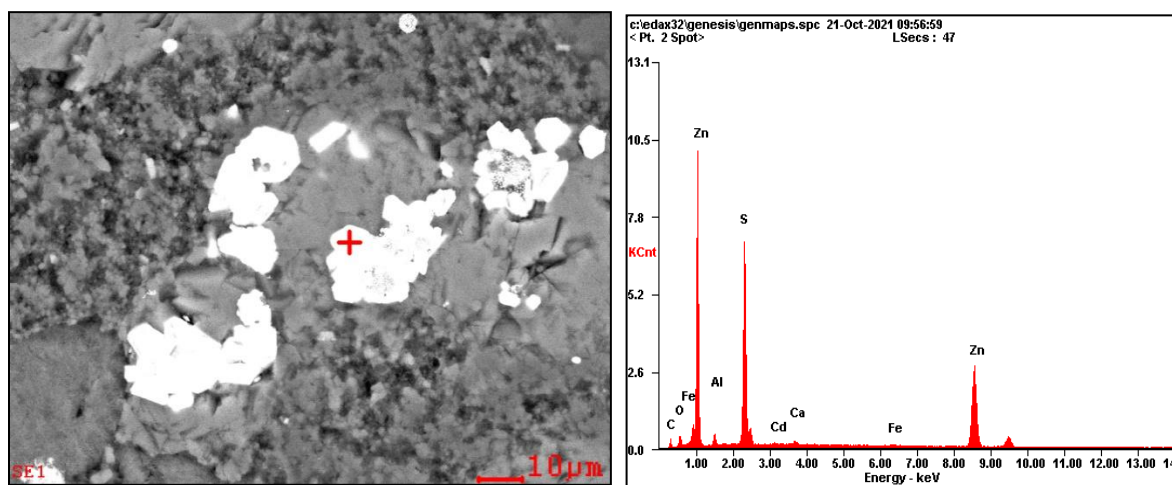
4.2 Caracterización de minerales asociados a Cd Y Pb por medio de MEB

A continuación, se presentan las gráficas de dispersión de energía en los puntos indicados en las secciones delgadas seleccionados por su contenido de minerales opacos que podrían estar relacionados con Cd y Pb, presentes en las muestras de interés.

El análisis de MEB en las muestras detectó minerales asociados a Cd y Pb tales como la esfalerita (ZnS) **Figura 39**, la pirita (FeS₂) **Figura 40** y barita (BaSO₄) **Figura 41**, el primero por ser un mineral con contenido de Zn, la pirita por su contenido de hierro y la barita debido a su origen paragenético es indicador del Zn y Pb. (Zambrano, F. J. 2019). Sin embargo, en las zonas seleccionadas de las secciones delgadas no fue posible identificar plomo mediante MEB.

Figura 39

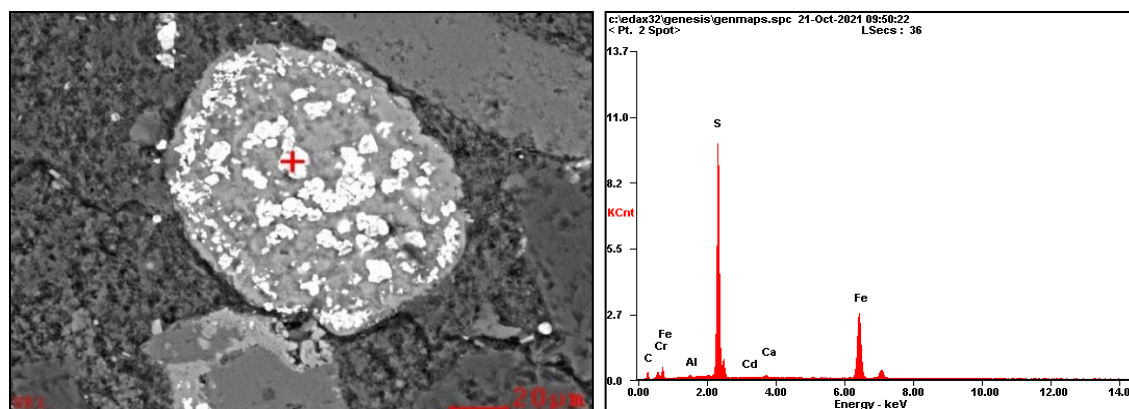
Gráfico de dispersión de energía para la muestra Il6



Nota. Se observan los elementos que contiene un mineral de interés, por su composición se concluye que es esfalerita y contiene cadmio.

Figura 40

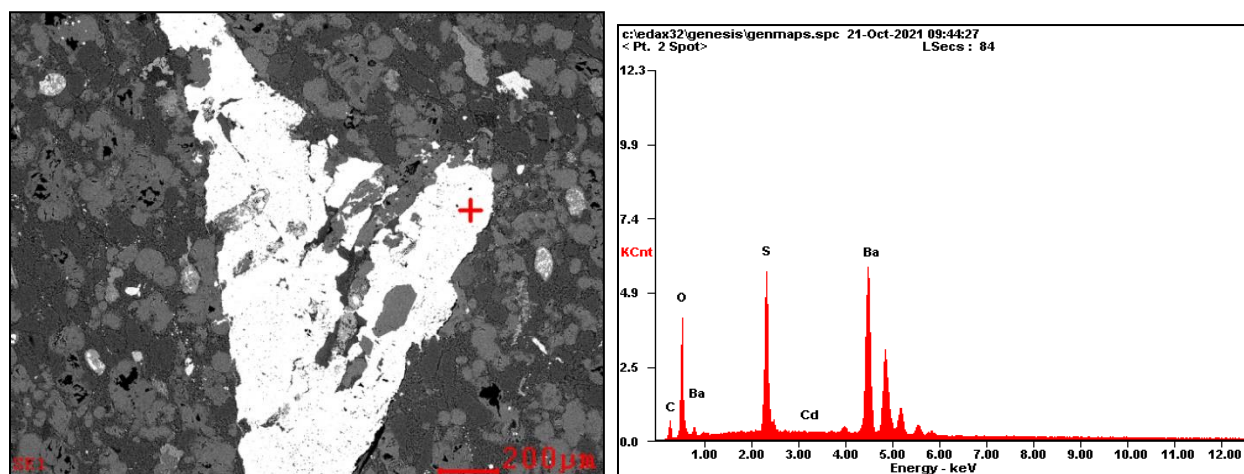
Gráfico de dispersión de energía para la muestra Il6



Nota. Se observan los elementos que contiene un mineral de interés, por su composición se concluye que es pirita y se observa también contenido de cadmio.

Figura 41

Gráfico de dispersión de energía para la muestra Il6



Nota. Se observan los elementos que contiene un mineral de interés que por su composición se concluye que es barita donde se observa contenido de cadmio.

4.3 Caracterización por difracción de rayos x de polvo en arcillas

A continuación, se presentan en la tabla 3 las fases cristalinas encontradas por DRXP en las muestras analizadas.

Tabla 3

Resultados del análisis por DRX para óxidos mayores

Código Muestra Base	Código Muestra por Laboratorio	Minerales Encontrados	Porcentaje cuantitativo
PJ1	21203002	Anatasa	1.1 %
		Caolinita	3.5 %
		Moscovita-2M1	3.4 %
		Cuarzo	91.9 %
		Vermiculita-2M	0.1 %
PJ2	21203001	Anatasa	1.7 %
		Caolinita	28.7 %
		Moscovita-2M1	28.5 %
		Cuarzo	41.2 %
UM1	21203003	Albita	14.5 %
		Anatasa	1.7 %
		Caolinita	10.4 %
		Microclina	9.5 %
		Moscovita-2M1	10.7 %
		Cuarzo	53.2 %
SM4	21203004	Anatasa**	--
		Anatasa	0.4 %
		Fluorapatito	2.5 %
		Caolinita	8.1 %
		Moscovita-2M1	--
		Cuarzo	89.0 %

LL1	21203005	Albita	
		Anatasa**	3.2 %
		Anatasa	--
		Calcita, Mg	0.8 %
		Calcita	14.0 %
		Fluorapatito	20.7 %
		Yeso	0.6 %
		Caolinita	0.9 %
		Moscovita-2M1	4.4 %
		Pirita	3.4 %
		Cuarzo	1.0 %
			51.0 %

Nota. **La fase mineral se encuentra en baja proporción y no es cuantificable.

Para las muestras de rocas se detectaron minerales que suelen asociarse con los elementos de interés Pb Y Cd tales como la fluorapatita y la pirita, el primero por ser un mineral fosfático y la pirita por ser un sulfuro.

4.4 Concentraciones de cadmio y plomo por espectrometría de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)

A continuación, se exhiben las tablas con las concentraciones halladas de Cd y Pb mediante espectrometría de plasma óptico de acoplamiento inductivo ICP-OES. El detalle de los resultados individuales emitidas por el laboratorio CisLab, se encuentra en los anexos.

Tabla 4

Concentraciones de Cd en las 4 Muestras Analizadas por ICP-OES

Código de muestra	Concentración de Cd (mg/kg)	Formación geológica	Sitio de muestreo	Litología
UM-1	<0,629	Umir	Vereda el Guadal	Shale
SM-2	8,42	Simití	Vereda el Ceibal	Lodoarenisca
LL-1	3,64	Galembo	Vereda el Ceibal	Calcárea
PJ-4	0,768	Paja	Vereda Agua Blanca	Caliza
LL-6	2,35	Galembo	Vereda el Ceibal	Packstone
SM-4	9,59	Simití	Vereda el Ceibal	Lodoarenisca

Tabla 5

Tabla de Concentraciones de Pb en las 4 Muestras Analizadas por ICP-OES

Código de muestra	Concentración de Pb (mg/kg)	Formación geológica	Sitio de muestreo	Litología
UM-1	24	Umir	Vereda el Guadal	Shale
SM-2	11,1	Simití	Vereda el Ceibal	Lodo-arenisca
LL-1	10,3	Galembo	Vereda el Ceibal	calcárea
PJ-4	36,3	Paja	Vereda Agua Blanca	Caliza
LL-6	142	Galembo	Vereda el Ceibal	Packstone

Los valores de Cd en las muestras analizadas se encuentran en un rango de <0,629 a 9,59 mg/kg, consistentes con los reportados por Alloway (1995) *apud* Minagri y riego (2018) para shales (0,017-11 mg/kg), shales negros (0.3 – 219 mg/kg) y rocas carbonatadas (0.007 – 12 mg/kg). Las concentraciones más altas de Cd fueron reportadas en rocas de la Formación Simití, mientras que las de la Formación Paja y Umir reportaron concentraciones bajas para Cd.

Para el caso del Pb, los valores de Pb se encuentran en un rango de 11,1 a 142 mg/kg; en donde una de las muestras excede los valores de abundancia promedio de este elemento en la corteza terrestre (3 – 40 mg/kg) en rocas sedimentarias marinas, biogénicas, arcillosas y en las carbonatadas (0,1 – 10 mg/kg) (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Las concentraciones más altas de Pb se presentaron en la caliza packstone LL-6 (Galembo), la lodolita PJ-4 (Paja) y el shale UM-1 (Umir) y los valores más bajos se encuentran en los shales calcáreos de Simití y la Formación Galembo.

4.5 Concentraciones de elementos traza por FRX

A continuación, se presenta en la tabla 6 los metales pesados determinados por Fluorescencia de Rayos X en las muestras analizadas. Cabe resaltar que el mínimo de detección de esta técnica es de 30 ppm o 30 mg/kg.

Tabla 6

Resultados de FRX

Código Muestra Base	Código Muestra por Laboratorio	Metales Encontrados	Concentración (mg/kg)
PJ1	21203002	Cr	54
		Ni	45
		Zn	200
		Cu	200
		B	300
UM1	21203003	Cr	84
		Zn	53
		Cu	100
		Ba	200
SM4	21203004	Cu	500
		Zn	2500
		V	700
		As	58
		Mo	50

			Ba	300
			V	500
			Zn	400
LL1	21203005		Cu	200
			Ni	100
			Mo	62
			Ba	2700
			Cu	43
UM2	21203006		Cr	55
			Ba	200
			V	100
			Zn	200
SM1	21203007		Ba	100
			Ni	36
			Cr	36
			Ba	2500
			Zn	700
			V	400
LL6	21203008		Ni	93
			Mo	89
			Cu	60
			Zn	200
			Ba	100
SM2	21203009		Cu	75
			Cr	58
			Ni	47
			V	400
			Zn	200
LL2	21203010		Ba	200
			Cu	200
			Ni	87
			V	700
			Ba	300
PJ4	21203011		Cu	55
			Mo	37
			Zn	32
			Pb	32

Para las muestras de roca se detectaron los metales vanadio (V), bario (Ba), cromo (Cr), níquel (Ni), zinc (Zn), cobre (Cu), arsénico (As), molibdeno (Mo) y plomo (Pb). Los valores de V oscilaron en el rango de 100 – 700 ppm, bario de 100 – 2700 ppm, cromo de 36 – 84 ppm, níquel 36 – 100 ppm, zinc 32 – 2500 ppm, cobre 43 – 500 ppm, arsénico 0 – 58 ppm, molibdeno 37 – 89 y plomo 0 – 32 ppm. En cuanto a Cd no se reportó en ninguna muestra, y Pb, solo se reportó en PJ-4.

El arsénico en la muestra SM4 (21203004) de 58 ppm es elevado, considerando que la concentración promedio de As en shales y lutitas es de 4 ppm (Hawkes & Webb, 1962 *apud* Callejas, 2007). Así mismo, el arsénico es un elemento altamente móvil en el ambiente especialmente bajo ph de 6.5 a 8.5 (Rangel et al., 2015; Callejas, 2007), generando impactos negativos en el suelo por ser un contaminante en las plantas y alimentos.

5 Discusiones

5.1 Contenido de Cd y Pb según la Litología

Los contenidos de Cd en la formación Simití (lodo-arenisca, SM4) y la formación Galembo (caliza tipo packstone, LL6), pueden compararse con las concentraciones reportadas por Alloway (1995) *apud* Minagri y riego (2018) quien estima que la concentración de Cd oscila: en shales negros entre 0,30 y 219 mg/kg, lodolitas de 0.017 a 11 mg/kg rocas fosfatadas <10 -980 mg/kg y para rocas carbonatadas de 0.007 – 12 mg/kg. Ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**; ambas muestras presentan minerales opacos metálicos, siendo identificados como pirita en la muestra LL1 a través de DRXP y en la muestra LL6 través de MEB. Este sulfuro presento en su estructura Cd (MEB) debido a procesos de reemplazamiento cristalino.

Tabla 7

Tabla concentraciones de Cd en las rocas

Litologías sedimentarias	Cd (ppm ó mg/kg)
Shales negros	0.30 – 219
Lodolitas – arcillas	0.017 – 11
Carbonatos	0.007 – 12
Fosforitas	<10 – 980

Nota. Adaptado de Allowey 1995 en Ministerio de agricultura y riego de Perú 2018.

Las concentraciones de Cd en rocas sedimentarias generalmente aumentan con el incremento de las concentraciones de P, S y C (Alloway, 2013), lo que refuerza la presencia de Cd en la materia orgánica y minerales como la esfalerita (ZnS), pirita (FeS₂) y el fluorapatito (Ca₅(PO₄)₃F).

Los valores de Cd encontrados en la caliza de la formación Galembo (2,35 – 3,64 mg/kg) y la lodo-arenisca de Simití (8,42 – 9,59 mg/kg) pueden estar relacionadas a anoxias globales cretácicas y así, a altos contenido de materia orgánica (Pacheco, Cardona y Cortés, 2014).

Las rocas carbonatadas presentan usualmente bajos contenidos de Cd (0.035 mg/kg), sin embargo, algunas rocas carbonatadas pueden estar levemente enriquecidas en Cd en determinadas zonas geológicas (Liu et al., 2016). Por ejemplo, Cd elevado (hasta 21,4 mg/kg) se observa en rocas carbonatadas (en su mayoría calizas oolíticas) afloradas en el montañas del Jura de Europa (Rambeau, 2006; Liu et al., 2016) y en la región de las Tres Gargantas (0,22-3,6 mg/kg) de China (Liu et al., 2013a; Liu et al., 2016), mientras que las rocas donde se espera su mayor contenido son shales negros y rocas con contenido de fosfato,

Se registraron concentraciones de Pb de 36,3 mg/kg en la muestra PJ4 (lodolita), 11,1 mg/kg en SM2 (lodo-arenisca calcarea), 24 mg/kg en UM1 (shale), 10,3 mg/kg en LL1 (caliza packstone) y 142 mg/kg en LL6 (caliza packstone); tales concentraciones concuerdan con lo reportado por Kabata Pendias & Pendias (2001) que mencionan que las concentración de Pb varía en arcillolitas de 20 – 40 ppm, en shales de 18 – 25 ppm, areniscas de 5 – 10 ppm y rocas carbonatadas entre los 3 a 10ppm (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

Tabla 8

Concentraciones de Pb en rocas

Litologías sedimentarias	Pb (ppm ó mg/kg)
Arcillolitas	20-40
Shales	18-25
Areniscas	5-10
Calizas/Dolomitas	3-10

Nota. Adaptado de Kabata Pendias & Pendias (2001).

La muestra LL6 (Caliza tipo packstone) presenta un contenido de fosfatos de 1.03 % (FRX), lo que concuerda con el análisis petrográfico, donde se reportó colofana, un fosfato hidratado de calcio, componente esencial de las fosforita de esta forma las concentraciones de Pb pueden explicarse ya que el Pb puede incorporarse junto con el Fe y el Al (colofana), y de esta forma presentar valores muy altos en rocas fosfatadas (Norrishs, 1975 *apud* Kabata-Pendias & Pendias, 2001), llegando a registrarse rangos de concentración del plomo de 1 a 1000ppm (Kabata-Pendias & Pendias, 2001), así mismo, la concentración de 142 mg/kg de Pb en la muestra LL6 de la Formación Galembo es concordante con las concentraciones de 144 y 166 mg/kg de Pb reportadas en calizas de la Formación Jebel Ichkeul al norte de Tunisia (Jemmali et al., 2016).

5.2 Minerales asociados a cadmio y plomo determinados mediante DRX – MEB

El análisis petrográfico permitió identificar en las láminas delgadas, zonas de interés, priorizando minerales como variedades de apatito (colofana), identificando la fase fluorapatito a través de DRXP; y, minerales opacos (sulfuros) que posteriormente fueron identificados mediante MEB, específicamente como pirita, esfalerita y barita, concordantes con los reportes de Mendoza (1983) de minerales de Pb encontrados en un estrato de 2,4 m de espesor que contiene principalmente esfalerita y galena en sedimentitas cretácicas de la cordillera oriental de Colombia.

Los niveles que se hallaron de cadmio y plomo pueden tener relación con los niveles de zinc, hierro y bario. Los resultados de MEB Y DRXP comprueban la existencia de Cd asociada a estos elementos en los minerales de esfalerita, pirita y barita ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** y Figura 39 (Joya, 2019; Zambrano, 2019; Cao et al., 2021).

5.3 Discusión concentraciones de cadmio y plomo en rocas por ICP-OES Y FRX

Las técnicas químicas de laboratorio para determinar concentración elemental en rocas presentan diversos grados de sensibilidad (detección) y exactitud. Una de las mejores es la ICP-OES, que para el presente estudio reportó un límite de detección mínimo 0.0001 mg/kg para Cd y 0.001 mg/kg para Pb respectivamente, mientras que la Fluorescencia de rayos X- FRX, presentó un límite basal de detección de 30 ppm. De esta forma los resultados de ICP-OES presentan datos más sensibles y confiables. Durante la técnica ICP-OES se realizó un procesamiento destructivo por medio de digestión ácida para romper la matriz (que causa interferencias con el espectrómetro) de las muestras, dejando los elementos de interés libres en solución acuosa para ser analizados sin interferencias. Bazaes (2013) menciona que las interferencias y medidas anómalas que presentan los equipos de XRF se pueden dividir en dos tipos: picos fantasmas e interferencias. Los primeros

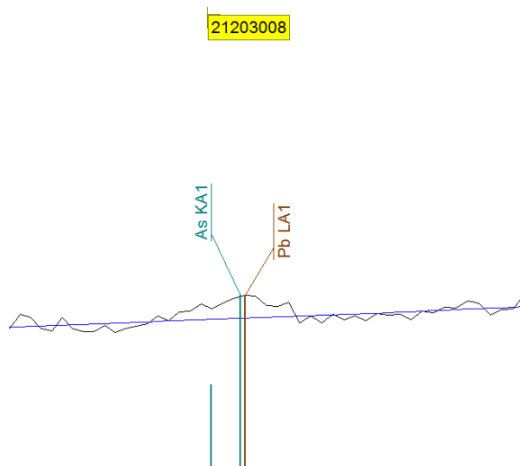
surgen de las fuentes primarias de rayos X y de los procesos de detección, mientras que las segundas pueden surgir de solapamientos en las líneas espectrales o por interacciones de distintos elementos presentes en la muestra, como por ejemplo la matriz de la roca que dada su complejidad reduce o anula la confiabilidad de resultados obtenidos por esta técnica.

Para el caso de la muestra 21203008 (LL6), en el espectro de FRX se presentó un solapamiento entre la línea de energía del As y la del Pb (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), lo que impidió la lectura adecuada de Pb en la muestra debido su naturaleza calcárea, donde en la matriz interactúan los carbonatos, sulfuros, la materia orgánica, el cemento calcáreo y los minerales arcillosos.

En general, no se detectaron concentraciones de Cd y Pb debido al límite basal de detección que la técnica permitía (30 mg/kg), a excepción de la muestra (PJ4) que reportó Pb pues alcanzó los niveles de detección.

Figura 42

Solapamiento entre la línea del As y del Pb

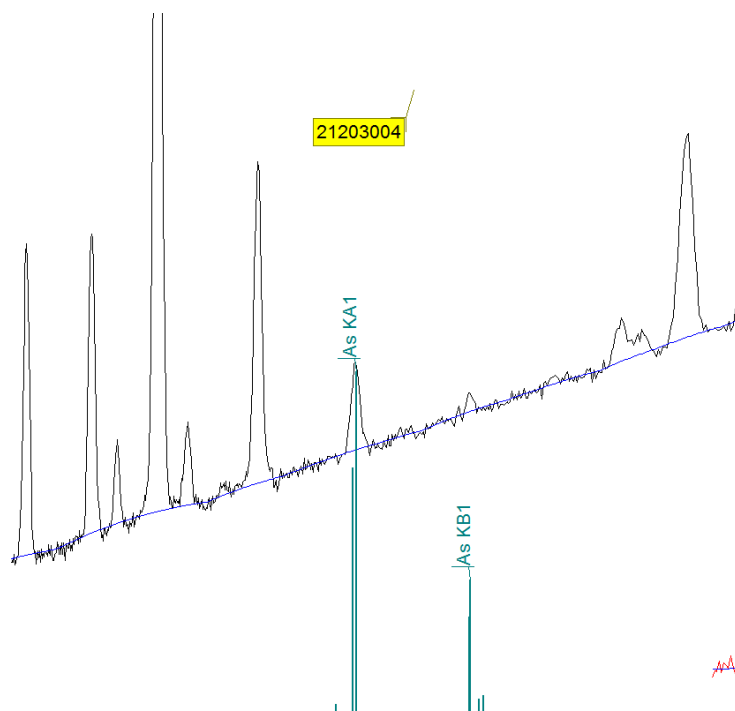


Nota. La interferencia imposibilita la lectura apropiada del elemento Pb en la muestra 21203008 (LL6).

En la muestra 21203004 (SM4) se indica la línea del arsénico (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) que se pudo leer claramente y que representa un metal que es considerado un contaminante altamente móvil en suelos y agua (Rangel et al., 2015).

Figura 43

Línea del Arsénico mostrando el pico libre de interferencias



Nota. Se observa la línea del arsénico sin interferencias en la muestra SM4.

La comparación de resultados entre FRX e ICP-OES se resume en la tabla (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

Tabla 9

Comparación de resultados FRX e ICP – OES y límites máximos de los elementos reportados en normativa recurso suelo ecuador 2015

Muestra	Litología	FRX (mg/kg)	ICP-OES (mg/kg)	Valor máximo en suelo Norma Ecuador 2015 (mg/kg)
PJ1	Arenisca lodosa	Cu: 200	_**	Cu: 63
		V: 700	Cd: 0,768	V: 130
PJ4	Lodolita	Mo: 37		Mo: 5
		Pb: 32	Pb: 36,3	Cd: 2
				Pb: 60
SM1	Caliza tipo packstone	_*	_**	-
SM2	Lodoarenisca calcárea	Cu: 75	Cd: 8,42	Cu: 63
			Pb: 11,1	Cd: 2
				Pb: 60
		Zn: 2500		Zn: 200
SM4	Lodoarenisca	V: 700	Cd: 9,59	V: 130
		As: 58		As: 12
		Mo: 50		Mo: 5
				Cd: 2
				Cu: 63
UM1	Shale	Cu: 100	Cd: < 0,629	Cr: 65
		Cr: 84		Cd: 2
			Pb: 24	Pb: 60
UM2	Lutita negra	_*	_**	-
				Ba: 750
		Ba: 2700		V: 130
		V: 500		Zn: 200
LL1	Caliza tipo packstone	Zn: 400	Cd: 3,64	Cu: 63
		Cu: 200		Ni: 50
		Ni: 100	Pb: 10,3	Mo: 5
		Mo: 62		Cd: 2
				Pb: 60
LL2	Lodolita calcárea	V: 400	_**	V: 130
		Cu: 200		Cu: 63
		Ni: 87		Ni: 50
				Ba: 2500
		Ba: 2500		Zn: 200
LL6	Caliza tipo packstone	Zn: 700	Cd: 2,35	V: 130
		V: 400		Ni: 50
		Ni: 93	Pb: 142	Mo: 5
		Mo: 89		Cd: 2
				Pb: 60

Nota. *Concentración menor al límite superior según la normativa recurso y suelos Ecuador 2015.
 **No se le realizó este estudio a la muestra.

Tras el análisis de espectrometría de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) se encontraron concentraciones de Cd de 8,42 – 9,59 mg/kg y Pb de 11,1 mg/kg para la Formación Simití, Cd de 0,768 mg/kg y Pb de 36,3 mg/kg para la Formación Paja, Cd de <0,629 mg/kg y Pb de 24 mg/kg para la Formación Umir, Cd de 2,35 a 3,64 mg/kg y Pb de 10,3 a 142 mg/kg para la Formación Galembo (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). Resaltando que los valores para las 3 últimas formaciones son valores inéditos en la geoquímica agrícola en el municipio de San Vicente de Chucuri.

En la Formación Simití se reportaron valores de Cd de 8,42 a 9,59 mg/kg y Pb de 11,1 mg/kg, que son concordantes con Joya (2019) que reportó valores de Cd de 21 – 90 mg/kg en rocas y Pb en suelos de 0 – 56 mg/kg; lo que indica un aporte significativo de cadmio geogénico. Estas concentraciones de Cd en las rocas pueden generar suelos con contenidos superiores a 2 mg/kg (Minambiente Ecuador, 2015) (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). Sin embargo, se debe profundizar en cuanto a la tasa de transferencia por intemperismo y pedogénesis.

A continuación, se muestran los aportes de las investigaciones de Cd en geoquímica agrícola de diferentes autores en el área de estudio.

Tabla 10

Comparativa entre los diferentes análisis y resultados hallados de Cd en rocas y suelos

Autor	Recurso	Formación	Concentración (mg/kg)	Técnica de análisis
Gonzales (2010)	Suelo	Umir	0,67 – 5,5	Espectrometría de absorción atómica
Martínez y palacio (2010)	Suelos	Umir	0,15 – 5,98	Espectroscopía de absorción atómica
Joya (2019)	Suelos/ Roca	Simiti	8 - 47 / 21 - 90	Fluorescencia de rayos x
SGC (2021) * Ruiz Castellanos (2022)	Roca y Roca	Simití y Lisama Umir, simiti, Paja y Galembo	2,89 / 45,68 <0,629; 8,42 – 9,59; 0,768; 2,35 – 3,64	ICP-MS ICP-OES

Nota. *Resultados parciales.

Aunque Martínez y Palacio (2010) y Gonzales (2010) indicaban la Formación Umir como una posible fuente de cadmio en los suelos de San Vicente de Chucurí, sin datos directos de la geoquímica de la roca, este trabajo encontró una concentración de menos de 0,629 mg/kg de Cd en rocas de esta formación, lo que indica que las facies analizadas en Umir en la zona de estudio no representan una fuente significativa de Cd. En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se presenta una síntesis de resultados de las diferentes investigaciones realizadas en el municipio de San Vicente de Chucurí.

La movilidad de metales pesados está limitada a pH inferiores a 5, mientras que la absorción es superior a pH de 6.5 (Sherene, 2010; T.N. Nganje et al., 2020). Debido a que el pH de las veredas El Ceibal, Aguablanca y Altoviento se encuentran en el rango de pH de 6.0 a 6.6 (Alcaldía San Vicente, 2017), esto favorecería la biodisponibilidad del Cd en suelos agrícolas.

Los valores de Cd de la Formación Galembo pueden representar un aporte geogénico de este elemento, dependiendo la tasa de intemperismo y pedogénesis de la zona, que permite la

traslocación de Cd a los horizontes superficiales del suelo (Liu et al., 2016). Lo que podría llegar a generar suelos que excedan el límite máximo establecido de Cd en la norma recurso suelo Ecuador (2015) **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

En el caso del Pb, la Formación Galembo presentó una concentración de 142 mg/kg, constituyendo así un aporte geogénico de este elemento que podría producir suelos por encima del valor máximo en la norma recurso suelo 2015. Concentraciones similares han sido reportadas en calizas de la Formación Jebel Ichkeul al norte de Tunisia (144 y 166 mg/kg) (Jemmali et al., 2016).

Se reportó Cd a través de ICP-OES en las muestras SM-2, SM-4, LL-1 y LL-6 y, mediante FRX se evidenciaron concentraciones de Zn en las mismas muestras, lo que supone una correlación positiva entre estos elementos, relación reportada en los trabajos de Liu et al (2016) y Joya (2019).

A través de la FRX se reportaron en casi la totalidad de las muestras de roca, As, Ba, Cr, Cu, Mo, Ni, V y Zn, en concentraciones que superan los valores máximos la norma de suelos agrícolas (Minambiente Ecuador, 2015) **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.,** y dependiendo de la movilidad de cada elemento y de la tasa de transferencia y pedogénesis, esto podría generar anomalías en el recurso suelo.

6 Conclusiones

Se detectaron concentraciones de Cd en la formación Simití de 8.42 – 9.59 mg/kg y de Cd y Pb en la Formación galembo de 2.35 – 3.64 mg/kg y 10.3 – 142 mg/kg respectivamente, lo que las configura como fuentes geogénicas que, dependiendo de su tasa de intemperismo y pedogénesis, podrían generar suelos con contenidos de Cd y Pb superiores a los valores establecidos en la norma recurso suelo de Ecuador.

Las concentraciones de Cd (0.768 mg/kg) y Pb (36.3 mg/kg) de la Formación Paja y las concentraciones de Cd (<0.629 mg/kg) y Pb (24 mg/kg) de la Formación Umir, se consideran fuentes geogénicas de estos elementos, sin embargo, las rocas de estas formaciones por si mismas, no pueden llegar a generar suelos que superen los límites permitidos por la norma recurso suelo Ecuador, debido a las bajas concentraciones que presentaron.

Se determinaron concentraciones de Cd y Pb en las formaciones Paja (Cd de 0,768 mg/kg y Pb de 36,3 mg/kg), Umir (Cd de <0,629 mg/kg y Pb de 24 mg/kg) y Galembo (a 3,64 mg/kg y Pb de 10,3 a 142 mg/kg), lo que representan datos inéditos en la geoquímica agrícola del municipio, San Vicente de Chucurí.

El reconocimiento de minerales opacos en el análisis petrográfico permitió su identificación como pirita, barita y esfalerita a través de microscopia electrónica de barrido (MEB).

Las concentraciones de Cd en la Formación Simití y Pb en la Formación Galembo constituyen el aporte geogénico que, sumado a fuentes antrópicas, como los fertilizantes orgánicos e inorgánicos, explican la presencia de estos metales en los suelos.

La relación positiva Cd - Zn expuesta en la bibliografía, fue confirmada en las rocas analizadas, donde se halló Cd en minerales con contenido de Zn.

La relación del contenido de Cd y Pb en rocas y suelos está asociada directamente con contenido de Zn, P, S; además de estar ligados a las condiciones de pH ácido en el suelo.

Gracias al uso de la técnica ICP-OES se pudo determinar los contenidos de Cd y Pb presentes en las muestras analizadas en pequeñas fracciones (ppm), que mediante otras técnicas como FRX, no se detectaron debido al límite basal de detección (30 ppm ó mg/kg) y las interferencias en las líneas de lectura de los elementos por esta técnica.

Nuevos datos se lograron aportar a la geoquímica de la región, indicando a través de FRX las concentraciones de As, Ba, Mo y V, en las formaciones Paja, Simití y Galembo (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). Dependiendo de la tasa de transferencia de la roca al suelo, estos elementos podrían estar en exceso en el suelo, superando la norma recurso suelo Ecuador 2015, lo cual llegaría a causar problemas de crecimiento para las plantas, toxicidad para plantas y animales, y daños en la salud humana.

Se amplía el espectro de formaciones que aportan cadmio al suelo de la región de San Vicente, y sus alrededores.

7 Recomendaciones

Determinar la concentración del Cd y Pb en suelos en la Formación Simití en profundidades de 0 -30, 30 – 45 y 45 a 60 cm mediante técnicas de espectrometría de alta sensibilidad para determinar su influencia para suelos productores de cacao derivados de esta formación.

Medir la concentración de fósforo con análisis químicos de alta resolución como espectrometría de plasma óptico acoplado inductivamente en las fosforitas de la Formación La Renta, considerando que el alto contenido de fósforo favorece el incremento de Cd y Pb en estas rocas, lo que puede llegar a representar una fuente geogénica importante de estos metales para los suelos formados a partir de su meteorización y procesos patogenéticos.

Regular los niveles de Cd en los suelos agrícolas según los lineamientos internacionales, es fundamental para garantizar la óptima comercialización, puesto que altos niveles de metales

pesado como Pb y Cd en los cultivos de cacao representa limitaciones para la economía local y nacional.

Considerando las características químicas de las rocas parentales de los suelos en el área de estudio, se recomienda utilizar enmiendas orgánicas, libres de contenido de metales pesados, para reducir los niveles de cadmio en el suelo.

Se recomienda analizar el cacao producido en suelos de las formaciones, Paja, Simiti, Umir y Grupo la luna, para implementar las medidas necesarias que disminuyan las concentraciones de Cd, y los efectos adversos en las exportaciones de cacao y la economía regional.

8 BIBLIOGRAFÍA

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2012). ToxGuide for Cadmium. In

Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

Agronet (2017). Área, Producción y Rendimiento Nacional por Cultivo. Ministerio de Agricultura.

6-CACAO_2017.pdf (agronet.gov.co)

Agudelo, D. E. (2012). Influencia de los procesos de meteorización en la estructura del suelo y la estabilidad de taludes. [Trabajo de grado, Ingeniería Civil] Pontificia Universidad Javeriana.

Alcaldía de San Vicente de Chucurí (2017). Revisión Excepcional del Plan Básico de Ordenamiento Territorial del Municipio de San Vicente de Chucurí. Tomo III. Componente rural.

- Alloway, B. J. (2013). Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability (3a ed.). Enviromental Polution (22).
- Banco Interamericano de Desarrollo (BID), 2021. Innovación tecnológica en cacao andino: manejo agronómico y su validación en vivero.
- Bazaes, A. (2013). Comparación de corrección teórica de efecto matriz, análisis de interferencias y corrección por compensación para equipos portátiles de fluorescencia de rayos en x en minerales y suelos. [Trabajo de grado, Química] Universidad de Chile.
- Caballero, V., Parra, M., & Mora Bohórquez, A. (2010). Levantamiento De La Cordillera Oriental De Colombia Durante El Eoceno Tardío - Oligoceno Temprano: Proveniencia Sedimentaria En El Sinclinal De Nuevo Mundo, Cuenca Valle Medio Del Magdalena. Boletín de Geología, 32(1), 45–77.
- Callejas, D. C. (2007). Detección de arsénico de origen natural el agua subterránea en Colombia. [Trabajo de grado, Ingeniería Ambiental] Universidad de los Andes.
- Cámara de Comercio de Barrancabermeja. (2017) Resumen Comportamiento Socioeconómico: Barrancabermeja y su área de influencia.
- Cano, M. (1994). Contenidos totales y formas cambiables de Zn, Cu, Pb y Cd, en suelos agrícolas de la zona Suroccidental de Madrid. [Testis doctoral edafologia] Universidad Complutense de Madrid
- Cao, J., Ren, S., Wang, C., She, J., Jiang, Y., Liu, Y., Zhou, Y, Wang, L., Wang, J., Wang, Y., Liu, J., Chen, Y. (2021). Heavy metal distribution in pyrite ores: Environmental concerns over geochemically mobile fractions. Elementa Science of the Anthropocene 9(1). DOI: <https://doi.org/10.1525/elementa.2021.00093>

- Charrupi, N., Martínez, D. C. (2017). Estudio ambiental del cadmio y su relación con suelos destinados al cultivo de cacao en los departamentos de Arauca y Nariño. Retrieved from https://ciencia.lasalle.edu.co/ing_ambiental_sanitaria/718
- Chica, D. M., López, J. G. (2010). Estrategias de remediación de cadmio aplicables a sistemas de producción de cacao en Colombia. [Trabajo de grado, Especialización en Gestión Ambiental] Universidad de Antioquia.
- Codex Alimentarius Commision., Food and Agrigulture Organization of The United Nations., & World Health Organization (2019). General Standard For Contaminants and Toxins in Food and Feed. CXS 193-1995.
- Dávila, E., Reyes, L., Aldoradin, E., Londoñe., Aleman, J. (2020). Revista Colombiana de Investigaciones Agroindustriales, 7 (1), 20 - 29
- Espinoza, F., Módenes, A., De Pauli, A., Palácio, S. (2015). Analysis of Trace Elements in Groundwater Using ICP-OES and TXRF Techniques and Its Compliance with Brazilian Protection Standars. Water Air Soil Pollut (2015) 226: 32
- Etayo-Serna, F., Montoya, D. M., Moreno, G., Terraza, R., & Guzmán G. (2019). Estudios geológicos y paleontológicos sobre el Cretácico en la región del embalse del río Sogamoso, Valle Medio del Magdalena. Compilación de los estudios geológicos oficiales en Colombia, Vol. 23.
- Federación Nacional de Cacaoteros. (2020,18,03). Ranking de Producción de Cacao en Colombia. [Comunicado de prensa]. BOLETÍN DE PRENSA - Así quedó el ranking de producción de cacao en Colombia (fedecacao.com.co)
- Galán, E., & Romero, A. (2008). Contaminación de Suelos por Metales Pesados. Macla nº 10, Revista de la sociedad española de mineralogía. 10, 48–60.

- Geological Society Engineering Group Working Party Report. (1995). The description and classification of weathered rocks for engineering purposes (Vol. 28). London: Quarterly Journal of Engineering Geology.
- Geoportal (sgc.gov.co). Atlas Geoquímico de Colombia, V2018. Servicio Geológico Colombiano.
- Gonzales, A. I. (2010). Determinación y validación de cadmio total e intercambiable en algunos suelos cacaoteros del departamento de Santander. [Trabajo de grado, química] Universidad Industrial de Santander.
- Hernández, U. (2017). Manual de prácticas de laboratorio de Petrología Sedimentaria.
- Huaraca-Fernandez, J. N., Pérez-Sosa, L., Bustinza-Cabala, L. S., & Pampa-Quispe, N. B. (2020). Enmiendas orgánicas en la inmovilización de cadmio en suelos agrícolas contaminados: una revisión. *Información Tecnológica*, 31(4), 139–152. <https://doi.org/10.4067/S0718-8307642020000400139>
- Jemmali, N., Souissi, F., Carranza, E. J., Henchiri, M. (2016). Geochemistry of Triassic Carbonates: Exploration Guide to Pb-Zn Mineralization in North Tunisia. *Resource Geology*, 66 (4), 335 – 350.
- Joya Barrero, V. (2019). Determining the source of Cadmium in Cacao Plantation Soils of San Vicente de Chucurí, Santander. [Trabajo de grado, geología] Universidad de los Andes. Determining the source of Cadmium in cacao plantation soils of San Vicente de Chucurí, Santander (uniandes.edu.co)
- Kabata-Pendias, A., & Pendias, H. (2001). Trace Elements in Soils and Plants (3a ed.). CRC Press LLC. base.dnsgb.com.ua/files/book/Agriculture/Soil/Trace-Elements-in-Soils-and-Plants.pdf

- Liu, Y., Tangfu, X., Zengping, N., Huajun, L., Jiang, T., Guangzhu, Z. (2013). High cadmium concentration in soil in the Three Gorges region: Geogenic source and potential bioavailability. *Applied Geochemistry*, 37 (2013) 149 - 156. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.07.022>
- Liu, Y.Z., Xiao, T.F., Ning, Z.P., Li, H.J., Tang, J., Zhou, G.Z., 2013a. High cadmium concentrations in soil in the Three Gorges region: Geogenic source and potential bioavailability. *Appl. Geochem.* 37, 149-156
- Liu, L., Li, W., Song, W., & Guo, M. (2018). Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. *Science of the Total Environment*, 633, 206– 219. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.161>
- Liu, Y., Xiao, T., Perkins, R., Zhu, J., Zhu, Z., Xiong, Y., Ning, Z. (2016) "Geogenic Cadmium Pollution and Potential Health Risks, With Emphasis on Black Shale". *Geology Faculty Publications and Presentations*. 101. https://pdxscholar.library.pdx.edu/geology_fac/10
- Liu, Y., Xiao, T., Zhu, Z., Ma, L., Li, H., Ning, Z. (2020). Geogenic pollution, fractionation and potential risks of Cd and Zn in soils from a mountainous region underlain by black shale. *Science of the Total Environment*. 760, 143426.
- Londoño Franco, L. F., Londoño Muñoz, P. T., & Muñoz García, F. G. (2016). Los Riesgos De Los Metales Pesados En La Salud Humana Y Animal. *Biotecnología En El Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 14(2), 145 -153. DOI: [https://doi.org/10.18684/bsaa\(14\)145-153](https://doi.org/10.18684/bsaa(14)145-153)
- Lora, R. (2007). Contaminación por elementos menores y posibles soluciones. *U.D.C.A Act. & Div. Cient.* 10, 2007 (2) 5-20

- Martínez, G. R., Palacio, C. (2010). Determinación de metales pesados cadmio y plomo en suelos y granos de cacao frescos y fermentados mediante espectroscopía de absorción atómica de llama. [Trabajo de grado, química] Universidad Industrial de Santander.
- Mendoza, H. (1983). Mineralizaciones de Pb – Zn en Sedimentitas cretáceas de la cordillera oriental, región de Montenegro, Santander.
- Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. (2021) Cadena de cacao, Dirección de cadenas agrícolas y forestales.
- Ministerio de Agricultura y Riego, Perú. (2018, 15 de noviembre). Resolución Ministerial N° 0451-2018-MINAGRI: Lineamientos de muestreo para la determinación de niveles de cadmio en suelos, hojas, granos y productos derivados de cacao. rm451-2018-minagri.pdf (midagri.gob.pe)
- Ministerio de Ambiente, Ecuador. (2015) Norma Calidad Ambiental del Recurso Suelo y Criterios de Remediación para Suelos Contaminados, Edición Especial N° 387. extwprlegs1.fao.org/docs/pdf/ecu155129.pdf
- Mojica, J., Franco, R. (1990). Estructura y Evolución Tectónica del Valle Medio y Superior del Magdalena, Colombia. Geol. Colombiana 17, 41-64.
- Nava, C., Méndez, M. (2011). Efectos Neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio). Arch Neurocién (Mex)16 (3), 140 -147.
- Nganje, T. N., Edet, A., Cuthbert, S., Adamu, C. I., & Hursthouse, A. S. (2020). The concentration, distribution and health risk from potentially toxic elements in the soil - plant - water system developed on black shales in SE Nigeria. Journal of African Earth Sciences, 165(February 2019), 103806. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2020.103806>

- Ngole- Jeme, V.M., (2015). Heavy metal in soils along unpaved roads in South WestCameroon: contamination levels and health risks/. *Ambio* 45 (2), 374–386.
- Olivares, S., García, D., Lima, L., Saborit, I., Llizo, Axel., Perez, P. (2013). Niveles de cadmio, plomo, cobre y zinc en hortalizas cultivadas en una zona altamente urbanizada de la ciudad de la Habana, Cuba. *Int. Contam. Ambie* 29 (4) 285-294.
- Ospina, J. D., Osorio, J. G., Serna, C. M., Restrepo, E. M., Giraldo, C. A., Posada, J. A. (2016). Mineralogía del proceso de lixiviación de oro en minerales refractarios con soluciones de tiosulfato. *Revistas Sena.* URL: revistas.sena.edu.co/index.php/inf_tec/article/download/482/1100
- Pacheco, P. A., Cardona, A., Cortés, F. Caracterización composicional y de capacidad de almacenamiento en muestras de superficie de las formaciones Conejo y La Luna (Valle medio del Magdalena y Cordillera Oriental): Implicaciones para la evaluación del shale gas cretácico en Colombia. *Revistas Universidad Nacional de Colombia.* URL: <https://revistas.unal.edu.co/index.php/rbct/article/view/43685/61378>
- Pereira, C. A., Maycotte, C. C., Restrepo, B. E., Mauro, F., Calle, A., Velarde, M., J. (2011). *Edafología 1. Primera Edición.*
- Perkins, R., Mason, C. (2015). The relative mobility of trace elements from short-term weathering of a black shale. *Applied Geochemistry* 56, 67 – 79.

- Rambeau, C. (2006). Cadmium anomalies in Jurassic carbonates (Bajocian, Oxfordian) in western and southern Europe. [Trabajo de grado, Doctorado en Geología] Université de Neuchâtel.
- Rangel, E. A., Montañez, L. E., Luévanos, M. P., Balagurusamy, N. (2015). Impacto del Arsénico en el ambiente y su transformación por microorganismos. *Terra Latinoamericana*, 33 (2), 103 – 118.
- Roychoudhury, A. (2020). Vanadium Uptake and Toxicity in Plants. *SF Journal of Agricultural and Crop Management*, 1 (2) 1010.
- Royero, J., Clavijo, J., et al., 2001. Mapa geológico generalizado del Departamento de Santander. Escala 1:300.000. Memoria explicativa, 92 p. Bogotá: INGEOMINAS.
- Sarmiento, L. F. (2012). Middle Magdalena Basin. En *Petroleum Geology of Colombia, Geology and Hydrocarbon Potential*. (Vol 11) (194p). ANH.
- Servicio Geológico Colombiano (2015). Exploración y evaluación de carbones en el área Vanegas – San Vicente de Chucurí – Río Cascajales del Departamento de Santander.
- Servicio Geológico Colombiano (2019) Recursos Minerales de Colombia, Volumen .
- Sherene, T. (2010). Mobility and transport of heavy metals in polluted soil environment. *Biol. Forum Int. J.* 2 (2), 112–121.
- Ward, D.E., Goldsmith, R., Jimeno, A., Cruz, J., Restrepo, H., & Gómez, E. (1973). Geología de las planchas 109 Rionegro, 120 Bucaramanga, 110 Pamplona & 121 Cerrito; Memoria explicativa. Bogotá: INGEOMINAS.

- Xia, X., Ji, J., Yang, Z., Han, H., Huang., Li, Y. (2020). Cadmium risk in the soil-plant system caused by weathering of carbonate bedrock. *Chemosphere* (254) 126799.
- Yu, R., Gongren, H., Chengqi, L., Qiuli, Y., Chencheng, Z., Xiaoming, W. (2016). Contamination of heavy metals and isotopic tracing of Pb in intertidal surface sediments of Jinjian River Estuary, SE China. *Applied Geochemistry*, 83 (2017) 41 - 49.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.12.025>
- Zambrano, F. J. (2019). Recursos minerales de Colombia. Barita. Vol 1. Servicio Geológico Colombiano.

Apéndices

Apéndice A. Mapas

Apéndice B. Tablas de conteo secciones delgadas

Apéndice C. Resultados de laboratorios (ICP-OES, FRX, DRXP)

Apéndice D. Resultados MEB