

QUIMIOESTRATIGRAFIA DE ISÓTOPOS DE ESTRONCIO DE ALGUNAS SUCESIONES DEL EOCENO-MIOCENO DEL CINTURÓN DE SANJACINTO Y EL VALLE INFERIOR DEL MAGDALENA

Sebastián Rosero¹; Juan Carlos Silva^{1,2,3}; Alcides N. Sial⁴; Carlos Borrero²; Andrés Pardo^{1,2}

Forma de citar: Rosero, S., Silva, J.C., Sial, A.N., Borrero, C., y Pardo, A. 2014. Quimioestratigrafía de isótopos de estroncio de algunas sucesiones del Eoceno-Mioceno del Cinturón de San Jacinto y el Valle Inferior del Magdalena. Boletín de Geología, 36(1): 15-27.

RESUMEN

Las cuencas Cinturón Plegado de San Jacinto (CPSJ) y el Valle Inferior del Magdalena (VIM) en el norte de Colombia se han convertido en los mayores objetivos de recientes campañas de exploración para gas y petróleo, a pesar de que la correlación de las unidades estratigráficas diacrónicas y la génesis de las unidades no está bien entendida en la actualidad, debido principalmente a la tectónica transtensional que afecta el área.

A partir del análisis de isótopos de Sr, C, O y multi-elementos en carbonatos de tres sucesiones sedimentarias del Cinturón Plegado de San Jacinto y el Valle Inferior del Magdalena se intenta contribuir al entendimiento de la evolución genética de este registro sedimentario. El segmento estudiado de la Formación Toluviejo (Eoceno-Oligoceno) presenta una composición isotópica de estroncio entre 0.707444-0.707598, valores que son bajos con respecto a sucesiones globales para dicha temporalidad. Composiciones de ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd expresados como ENd=2,67 sugieren que los valores anómalos de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr son el producto de aporte de aguas que drenaban una fuente con esta composición isotópica, probablemente la Cordillera Occidental. Sin embargo, estos valores anómalos de 87Sr/86Sr en conjunto con los valores empobrecidos de δ^{13} C pueden ser usados como marcadores geoquímicos para diferenciar regionalmente e identificar carbonatos que pertenezcan a la Formación Toluviejo en el CPSJ. Las composiciones isotópicas de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de las formaciones Ciénaga de Oro y Porquera, que afloran en ambas cuencas, presentan valores entre 0.708231-0.708423 y 0.708352-0.708474, respectivamente. Estos valores sugieren edades del Aquitaniano-Burdigaliano para ambas unidades, aunque difieren en el ambiente de depósito.

Palabras Claves: ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, Cenozoico, Cinturón Plegado de San Jacinto, Valle Inferior del Magdalena.

STRONTIUM ISOTOPES CHEMOSTRATIGRAPHY FROM SOME EOCENE-OLIGOCENE SUCCESSIONS IN THE SAN JACINTO BELT AND THE LOWER MAGDALENA VALLEY

ABSTRACT

The San Jacinto Folded Belt and Lower Magdalena basins have become major targets on recent exploratory campaigns, for fossil fuels, in northern Colombia. Despite the potential of these sedimentary basins in terms of oil and gas production, although to date the evolution of genetically correlative successions within these basins is still not fully understood. This is mainly due to the occurrence of transtential tectonics affecting this area, which has resulted in potentially diachronic sedimentary records.

In this work we use carbonate Sr, C, O isotope stratigraphy and multielemental stratigraphy from three sedimentary successions along the San Jacinto Fold Belt (SJFB) and the Lower Magdalena Valley (LMV), northern Colombia to

¹ Instituto de Investigaciones en Estratigrafia, Universidad de Caldas, Manizales, Colombia. Calle 65 Nº 26-10. Tel. (68)8781500, ext. 13194-13433, **jsebasrosero@gmail.com**, juanc.silva@ucaldas.edu.co

² Departamento de Ciencias Geológicas. Universidad de Caldas, Manizales, Colombia.

³ Department of Geological and Environmental Sciences, Standford University, USA.

⁴ NEG-LABISE, Departamento de geología, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil.

further contribute to the understanding of the genetic evolution of the sedimentary records in such basins. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr values of 0.707444 to 0.707598 characterize the Eocene-Oligocene Toluviejo Formation (SJFB basin). Those values are lower than any value reported for Cenozoic carbonate successions worldwide and, thus could not be used to infer their depositional ages. Preliminar ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd compositions expressed as ENd = 2.67 suggests that these anomalously ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr values are the result of continental waters draining Caribbean related undifferentiated rocks displaying these compositions in western Colombia. These anomalous ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr values along with their depleted δ^{13} C values however can be used as geochemical fingerprints to regionally differentiate and identify carbonates belonging to the Eocene-Oligocene Toluviejo Formation along the SJFB basin. The Cienaga de Oro and Porquera formations, which outcrop along both basins, display ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr values between 0.708231 to 0.708423 and 0.708352 to 0.708474, respectively. These values suggest an Aquitanian – Burdigalian age for their deposition. They also suggest a coeval depositional age for these Formations, which display important differences in their sedimentary environment.

Keywords: 87Sr/86Sr, Cenozoic, San Jacinto Fold Belt, Lower Magdalena Valley

INTRODUCCIÓN

Las cuencas sedimentarias del Cinturón plegado del San Jacinto (CPSJ) y el Valle Inferior del Magdalena (VIM) son importantes objetivos exploratorios en la búsqueda de hidrocarburos y gas (FIGURA 1, Arminio *et al.*, 2011). La evolución de estas cuencas ha sido controlada por una tectónica transcurrente que ha generado diacronismo en el registro sedimentario (e.g. Guzmán, 2007; Universidad de Caldas-ANH, 2009, 2011). A pesar del volumen de datos (sedimentológicos y bioestratigráficos) que se ha reportado (Duque-Caro, 1984; Guzmán *et al.*, 2004; Rincón *et al.*, 2007; Mejía et al., 2010; Universidad de Caldas-ANH, 2009; 2011), hasta el momento no se cuenta con una idea clara de la distribución temporal de sus diferentes unidades geológicas (FIGURA 2).



FIGURA 1. Mapa geológico de del Cinturón de San Jacinto y Valle inferior del Magdalena (Modificado de Universidad de Caldas-ANH, 2009). Se presenta la localización de los pozos empleados en este estudio.

La quimioestratigrafía de isótopos de estroncio (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr) ha sido ampliamente utilizada para inferir la edad de depositación de sucesiones carbonáticas y para correlacionar sucesiones de carbonatos a nivel tanto global como regional (Veizer et al., 1997; Veizer et al., 1999; Jacobsen and Kauffman, 1999). Esto es posible va que los carbonatos marinos adquieren la composición isotópica del agua del mar a partir de la cual se precipitan y a que el tiempo de residencia del estroncio es mayor que el tiempo de homogenización del agua del mar (Veizer and Compston, 1974; Burke et al., 1982; De Paolo and Ingram, 1985; Veizer et al., 1997; Veizer et al., 1999; Jacobsen and Kauffman, 1999). La eficacia del método radica en que la composición isotópica de Sr (87Sr/86Sr) del agua del mar ha variado a través del tiempo. Dichos cambios son el resultado de variaciones en la tasa de meteorización de la corteza continental (enriquecida en el isótopo radiogénico 87Sr) y en la actividad hidrotermal de las dorsales medio-oceánicas que aportan estroncio no radiogénico (86Sr) (Veizer and Compston, 1974; Burke et al., 1982; De Paolo and Ingram, 1985; Veizer et al., 1997; Veizer et al., 1999; Jacobsen and Kauffman, 1999). Esta variabilidad es aprovechada ya que cada tiempo geológico tiene su propio valor de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, de esta manera al obtener el valor para una muestra podremos comparar su composición con las curvas globales y determinar su edad absoluta (e.g. Oslick *et al.*, 1994; Hodell *et al.*, 1991; McArthur *et al.*, 2004).

El Cenozoico, es una era en la que los procesos tectónicos y climáticos produjeron cambios pronunciados en la composición isotópica de Sr del agua del mar (Veizer *et al.*, 1999, McArthur *et al.*, 2004). Desde el Eoceno, el aporte de estroncio radiogénico derivado principalmente de la actividad tectónica asociada a la construcción de cadenas montañosas, (i.e. los Himalaya y los Andes), resultó en un aumento significativo de los valores de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr del agua del mar y de los carbonatos a nivel global (Veizer *et al.*, 1999, McArthur *et al.*, 2004, Topper *et al.*, 2011; Vasilev *et al.*, 2011). Dicho aumento permite utilizar el método quimioestratigráfico con gran confianza y con una resolución de un millón de años (Oslick *et al.*, 1994, Veizer *et al.*, 1997; Veizer *et al.*, 1999).



FIGURA 2. Diagrama cronoestratigráfico del Cinturón Plegado de San Jacinto (CPSJ) y Valle inferior del Magdalena (VIM). Modificado de Cardona *et al.*, 2012.

En este artículo se presenta la quimioestratigrafía de isótopos de estroncio (87 Sr/ 86 Sr), complementada con análisis de isótopos estables (δ^{18} O y δ^{13} C) y elementos mayores en las formaciones Toluviejo (CPSJ), Ciénaga de Oro y Porquera (VIM y el CPSJ). Los análisis de isótopos de Sr en la Formación Toluviejo son complementados con isótopos de Nd (143 Nd/ 144 Nd expresados como ENd), los cuales presentan un corto tiempo de residencia y no están bien mezclados en el agua del mar, por lo tanto son indicativos principalmente de la geología del área fuente (e.g. Scher and Martin, 2004) y sirven para complementar la procedencia de las señales isotópicas obtenidas.

MARCO GEOLÓGICO

En la parte norte de Colombia la interacción entre el Caribe y Suramérica desde el Cretácico tardío ha resultado en la formación de dos prismas acrecionarios: el prisma Paleógeno en el que se depositaron las unidades más antiguas del CPSJ y el prisma actual, el cual corresponde con la parte más externa de la cuña acrecionaria del Sinú (FIGURA 1; Duque-Caro, 1984; Toto and Kellog, 1992; Mantilla *et al.*, 2009).

El registro sedimentario del sector sur del CPSJ inicia en el Cretácico tardío con los depósitos finos de la Formación Cansona y los depósitos gruesos de la Formación San Cayetano de edad Paleoceno (FIGURA 2, Guzmán et al., 2004). En el sector de Toluviejo la Formación Toluviejo suprayace a la Formación San Cayetano y está constituida por calizas con intercalaciones de calizas arenosas, margas y areniscas calcáreas de edad Eoceno medio-Oligoceno temprano (FIGURA 1, Universidad de Caldas-ANH, 2009). Durante el Eoceno tardío y el Oligoceno temprano ocurre probablemente el inicio de la sedimentación en la región del VIM debido a los esfuerzos distensivos asociados a aumentos en la tasa de convergencia entre Suramérica y el Caribe (e.g. Mantilla et al., 2009). La sedimentación en el Oligoceno-Mioceno está caracterizada por sucesiones gruesas de areniscas con alto aporte de material carbonoso e intercalaciones de lodolitas y algunas capas de carbones pertenecientes a la Formación Ciénaga de Oro (FIGURA 2, Universidad de Caldas-ANH, 2009; 2011). Durante el Oligoceno tardío-Mioceno temprano se presentan depósitos predominantemente marinos someros compuestos por una sucesión espesa de lodolitas calcáreas con un alto contenido de foraminífero en la Formación Porquera (FIGURA 2, Universidad de Caldas-ANH, 2009; 2011). Desde el Mioceno medio al Pleistoceno ocurre inversión tectónica del CPSJ y la sedimentación migra principalmente hacia el VIM y es caracterizada por depósitos marinos someros y continentales, pertenecientes a las formaciones Tubará, Sincelejo Betulia y otras unidades correlativas (FIGURA 2).

MÉTODOS ANALÍTICOS

Las muestras para los análisis quimioestratigráficos se tomaron de tres pozos perforados por la Agencia Nacional de Hidrocarburos (FIGURA 1). En la Formación Toluviejo (pozo P8) se tomaron oncolitos para análisis isotópicos y multielementales. De la Formación Ciénaga de Oro (pozo P16) se tomaron muestras de bivalvos de diversas especies los cuales no presentaban rasgos macroscópicos de alteración. De las muestras de la Formación Porquera (pozo P18) se extrajeron foraminíferos plantónicos para análisis de Sr y bentónicos para C y O, de ambos tipos se tomaron especímenes de conchillas traslucidas, sin sobrecrecimientos ni rasgos macroscópicos de alteración diagenética.

Para la realización de análisis quimioestratigráficos se siguió la metodología de Silva et al. (2005). Los análisis isotópicos de Sr y de multielementos fueron realizados en los laboratorios de la Universidad de Arizona en Tucson. En las mediciones se usó un espectrómetro de masas de inducción acoplado a plasma (ICP-MS) Perkin-Elmer Quad. Los valores de Sr fueron comparados contra el estándar NBS 987 con un 87Sr/86Sr de 0.710265 y con un porcentaje de error de 0.0007. El error estándar para los valores de multilementos es menor del 3%. Para determinar [Sr] 5mg de carbonatos pulverizados fueron disueltos en ácido acético ultralimpio 0.5M para lavado y centrifugado para obtener estroncio purificado. El rubidio y el estroncio se separaron de las soluciones lavadas por medio de intercambio iónico. A continuación se usaron entre 500 a 1000 mg de estroncio purificado, los cuales fueron cargados en un filamento de Tantalio con 1µm H₂PO₄, para análisis en el ICP-MS. Para los análisis de C y O, las muestras de carbonatos se reaccionaron con ácido ortofosfórico al 100% durante 12 horas a 25°C. El CO₂ obtenido de esta reacción fue extraído en una línea de extracción de alto vacío por medio de un lavado criogénico de acuerdo a los métodos de Craig (1957). Las muestras de CO₂ fueron analizadas para isótopos C y O en un espectrómetro de masas de fuente gaseosa con doble entrada y multicolectores (Sira II) en el laboratorio de Isótopos estables (NEG-LABISE), en el Departamento de Geología de la Universidad de Pernambuco, Brasil. Los resultados son presentados en la notación delta per mil (δ %) con respecto al estándar Vienna Pee Dee Belenmite (VPDB).

RESULTADOS

Formación Toluviejo

En la FIGURA 3 se presenta la distribución de los valores isotópicos obtenidos para la Formación Toluviejo. La primera muestra se tomó a 191,5 m por encima de la parte más profunda del pozo y tienen un valor de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de 0,707444 y en una muestra a menos de un metro por encima de 0.707347 (TABLA1, FIGURA 3). Las siguientes muestras presentan valores de 0.707445, 0.707498, 0.707441 y 0.707410 (TABLA 1). Entre el metro 191,49 y 220,13 el δ^{13} CVPDB pasa de valores de -0,95‰ a -4,17‰ a -0.88‰ (TABLA 1, FIGURA 3), mientras que el δ^{18} OVPDB presenta valores en estas mismas muestras de -3.14‰ y -1.71‰

seguidos por valores de -6.33‰. El segundo grupo de muestras tomadas entre 264 y 279 m presenta valores de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr entre 0.707618 y 0.707568. Valores de δ^{13} CvPDB entre -0.09 y 0.11 ‰ y valores δ^{18} OvPDB entre -1.04 y -2.96‰ (TABLA 1, FIGURA 2). Los análisis de multielementos muestran [Mg] ~4500ppm, [Fe] >2600 ppm que progresivamente aumenta hacia el tope del pozo (TABLA 1). Las relaciones Mn/Sr son menores a 2 y Mg/Ca mayores a 0,01 (TABLA 1, FIGURA 3). La composición de estroncio es mayor a 200 ppm (TABLA 1). El épsilon neodimio (ENd) para una muestra de este pozo es de -2,65. Una muestra tomada en otro pozo estratigráfico perteneciente a esta misma unidad (pozo P3, FIGURA 1), presenta ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr=0.707688 y una relación de ENd= 2,67.



FIGURA 3. Estratigrafía esquemática del pozo P8 y distribución de los análisis isotópicos de Sr, C y O, y de algunas relaciones multielementales obtenidas.

Formación Ciénaga de Oro

De esta unidad se analizaron siete muestras (TABLA 1). Tres de ellas tomadas entre 63 y 126 m por encima de la base del pozo presentan valores de 87 Sr/ 86 Sr entre 0.8082304 y 0,7082837. Valores de 13 CvpDB entre 1.21 y 2.23‰ y valores de 18 OvpDB entre -2.26 y -2.01‰ (FIGURA 4A, TABLA 1). Estas muestras presentan relaciones elementales con valores bajos (e.g. Mg/Ca; Mn/Sr), y sólo una de ellas contenidos altos de hierro (TABLA 1). Las cuatro muestras tomadas entre 134 y 186 m de la base presentan valores de 87 Sr/ 86 Sr entre 0.7080923 y 0.7084231 (FIGURA 4A, TABLA 1). Valores de 613 CvpDB entre -4.19‰ y 1.6‰ y 18 OvpDB entre -3.85‰ y -0.81‰ (FIGURA 4A, TABLA 1). En cuanto a las relaciones elementales se presentan altos contenidos de hierro para dos muestras, mientras que las demás relaciones elementales son bajas (TABLA 1).

Formación Porquera

Las muestras analizadas entre 76.14 y 81.59 m por encima de la base, presenta valores de 87 Sr/ 86 Sr entre 0.7078887 y 0.7083888 (TABLA 1, FIGURA 4B). Valores de 13 CvPDB entre 0.13‰ y 0.67‰ y valores de 18 OvPDB entre -4.1‰ y -0.42‰ (TABLA 1, FIGURA 4B). Análisis multielementales para estas muestras presentan relaciones Mg/Ca y Sr/Ca bajas y relaciones Mn/Sr variables (TABLA 1, FIGURA 4B). Entre los dos intervalos analizados para 87 Sr/ 86 Sr se tomaron tres muestras para C y O (TABLA 1), las cuales muestran un incremento continuo de 13 CvPDB pasando de 0.06‰ a e 0.86‰ y valores de 18 OvPDB entre -0.21‰ y 0.44‰ (TABLA 1, FIGURA 4B).

Valores de elementos en ppm.
las muestras estudiadas.
le l
obtenidos o
multielementales
sis isotópicos y
 Análi

TABLA 1. Análi:	sis isotópicos y n	nultielementales obt	enidos de las muestra	as estudiadas. V	alores de elei	mentos en ppr	'n.				
Muestra	$^{87}\mathrm{Sr}/^{86}\mathrm{Sr}$	δ ¹³ Cvpdb‰	δ ¹⁸ ΟV PDB %0	Mg	Са	\mathbf{Sr}	Mn	Fe	Sr/Ca	Mn/Sr	Mg/Ca
P8 -192.49	0,707444	-0,95	-2,52	4.505,95	351.077	452,99	33,45	2.639	0,0013	0,0738	0,0128
P8-193.06	0,707347	-1,46	-3,14	ı	·	ı	ı	ı	·	·	
P8-198.49	0,707455	-2,42	-2,06	4.624,48	346.881	513,00	33,97	5.311	0,0015	0,0662	0,0133
P8-203.85	0,707498	-4,17	-1,18	·	·	ı	ı				
P8-204.59	0,707441	-3,99	-1,71	4.525,90	302.401	572,39	118,07	9.955	0,0019	0,2063	0,0150
P8-220.13	0,707419	-0,88	-6,33	·	·	ı	ı				
P8-264.19	0,707618	-0,09	-1,04	4.149,46	359.640	621,69	70,51	6.777	0,0017	0,1134	0,0115
P8-274.99	0,707568	0,6	-1,06	5.285,53	354.858	720,46	77,36	13.007	0,0020	0,1074	0,0149
P8-279.57	0,707598	0,11	-2,96	ı	·	ı	ı	·			
P16- 63.26	0,708231	1,21	-2,26	644,63	370.009	1.982,45	60,40	2.565	0,0054	0,0305	0,0017
P16 -72.96	0,708230	1,09	-1,64	128,67	368.194	2.264,32	3,88	270	0,0061	0,0017	0,0003
P16-126.77	0,708283	2,23	-2,01	1.192,64	349.397	2.820,18	34,67	5.613	0,0081	0,0123	0,0034
P16-134.29	0,708150	1,36	-1,47	6.792,56	380.071	2.490,60	111,33	32.322	0,0066	0,0447	0,0179
P16-157.27	0,708327	-4,19	-0,73	6.979,37	323.401	3.070,92	61,67	2.486	0,0095	0,0201	0,0216
P16-159.01	0,708092	-1,03	-3,85	1.753,10	393.392	2.284,55	534,21	6.833	0,0058	0,2338	0,0045
P16-186.38	0,708423	1,6	-0,81	211,40	391.939	1.625,11	7,13	228	0,0041	0,0044	0,0005
P18-76-14	0,708389	0,13	0,31	2.238,10	419.100	306,67	44,76	ı	0,0007	0,1460	0,0053
P18-78.15	0,707888	0,67	-4,1	2.973,68	420.400	386,32	175,79	ı	0,0009	0,4550	0,0071
P18-79.67		0,07	-0,62	ı	ı	ı	ı	ı			
P18-80.90	0,708054	0,21	-1,09	11.040,00	404.400	1.065,33	376,00	ı	0,0026	0,3529	0,0273
P18-81.59	0,708248	0,31	-0,42	323,71	401.300	66,60	31,55	ı	0,0002	0,4737	0,0008
P18-82.97	ı	0,06	-0,21		ı	ı	ı	ı	·	·	
P18-84.12	ı	0,24	0,17	·	ı	ı	ı	ı	ı	ı	·
P18-89.03	ı	0,86	0,44	·	ı	ı	ı	ı	ı	ı	·
P18-93.66	0,708352	0,06	-0,35	565,38	414.700	172,69	153,46	ı	0,0004	0,8886	0,0014
P18-96.62	0,708381	ı	ı	74,50	420.100	9,50	0,50	ı	0,0000	0,0526	0,0002
P18-105.32	0,708365	·	ı	19,38	406.100	1,55	1,55	ı	0,0000	1,0000	0,0000
P18-128.75	0,708406	-0,2	-0,05	921,25	401.400	218,75	86,13	ı	0,0005	0,3937	0,0023
P18-205.01	0,708474	ı	I	155,61	401.900	49,30	25,79	ı	0,0001	0,5231	0,0004



FIGURA 4. Estratigrafía esquemática de los pozos P16 (CPSJ) y P18 (VIM) y distribución de los análisis isotópicos de Sr, C y O, además de algunas relaciones multielementales obtenidas para. **A.** Formación Ciénaga de Oro (Pozo P16). **B.** Formación Porquera (pozo P18).

Entre 93.66 y 205.01 m de la base, se analizaron cinco muestras para Sr y solamente 2 para C y O. Valores de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr varían entre 0.708352 en la muestra inferior y 0.708474 en la superior (TABLA 1, FIGURA 4B). Las dos muestras analizadas para C y O en este intervalo presentan una separación de cerca de 35 m y presentan valores de δ^{13} CvPDB de 0.06‰ y -0.2‰ además de valores de δ^{13} OvPDB entre -0.35‰ y -0.05‰ (TABLA 1; FIGURA 4B).

DISCUSIÓN

Preservación de la composición prístina en las sucesiones estudiadas

El principal problema que se puede presentar durante el uso de las técnicas quimioestratigráficas isotópicas para la datación de sucesiones sedimentarias es la posibilidad de obtener composiciones isotópicas diferentes a las originales (sedimentológicas), las cuales pueden resultar de procesos diagenéticos (Brand and Veizer, 1980). Las composiciones de Sr son las más propensas a ser afectadas debido a que el Sr es un elemento traza en los carbonatos y las aguas meteóricas son enriquecidas en dicho elemento (Brand and Veizer, 1980). Las modificaciones de las composiciones originales de los isótopos de carbono son menos frecuentes debido a que el carbono es un elemento mayor abundante en los carbonatos y se encuentra presente en menor cantidad en las aguas meteóricas (Brand and Veizer, 1980).

Por otra parte, diversos estudios han establecido que elementos como Mn, Mg, Fe, Sr y Ca son altamente sensibles a los cambios diagenéticos (e.g. Brand and Veizer, 1980). Denison et al. (1994) plantean que en muestras con concentraciones < 300 ppm de Mn, una relación Sr/Mn> 2.0 y una concentración < 3000 ppm de hierro los carbonatos conservan su composición original de estroncio. Jacobsen and Kauffman (1999), indican por su parte que la composición original se conserva en concentraciones de Sr entre 150-2500 ppm, de igual manera plantean que la relación entre el Rb/Sr debe ser baja para así probar el no influjo de Rb en las muestras analizadas. Así mismo, otras relaciones multielementales son indicativas de alteración diagenética (e.g. Mg/Ca, Mn/Sr, 1/Sr; e.g. Brand and Veizer, 1980; Silva et al., 2005).

Los valores de 87Sr/86Sr para la Formación Toluviejo presentan composiciones muy bajas con respecto a las obtenidas a nivel global para todo el Cenozoico (FIGURA 5). Esto sugiere que dichos valores no representan la composición isotópica del mar a partir de la cual se precipitaron. Por tanto, dichos valores no pueden ser utilizados para la determinación de edades de depositación. Los valores bajos de 87Sr/86Sr pueden ser el resultado de un fenómeno local que afectó dichos carbonatos. Una de las posibles causas de esta anomalía es la diagénesis, la cual es probada por medio de análisis multielementales e isotópicos. Para las muestras analizadas se presentan altas [Mg] y bajo [Sr] que podrían ser indicativos alteración (Denison et al., 1994). Sin embrago, la falta de covariación entre [Mg] v [Sr] v los valores isotópicos indican que estos conservan su composición química original (FIGURA 6D, E. F, G, H e I). Se debe destacar los altos valores de Fe (2638,95 y 13006,60 ppm - TABLA 1), los que podrían indicar alteración (Jacobsen and Kauffman, 1999), aunque la falta de correlación entre estos y los valores isotópicos indican la conservación de la composición original.



FIGURA 5. Comparación entre los valores obtenidos y la curva mundial de Sr para el Cenozoico. Curva mundial referida a los datos de McArthur and Howarth, 2004.



FIGURA 6. Comparación entre los valores isotópicos y las concentraciones multielementales obtenidas para las tres unidades estudiadas. Las flechas muestran tendencias diagenéticas. (tomadas de Silva *et al.,* 2005).

Para la Formación Ciénaga de Oro las composiciones elementales obtenidas (TABLA 1) y la comparación entre ellas (FIGURA 6), sugieren que las muestras no presentan alteración diagenética (TABLA 2, FIGURA 5). Se destaca que las muestras P16-134.29 y P16-159.01 presentan alto [Fe] (TABLA 1) por fuera del campo de rocas no alteradas, además de un valor muy negativo de δ^{18} O (FIGURA 6 A, B y C). Estos valores podrían ser indicativos de alteración diagenética, aunque la falta de covariación y correlación con los valores de los multielementos e isotópicos indican la conservación de la composición prístina en los carbonatos estudiados (Denison *et al.*, 1993; Jacobsen and Kauffman, 1999).

Para la Formación Porquera se presentan en las primeras cuatro muestras de base a techo (TABLA 1, TABLA 2) composiciones isotópicas de Sr que no están en concordancia con los valores obtenidos globalmente (FIGURA 5). Las cinco muestras superiores presentan composiciones isotópicas de Sr que encajan con la curva mundial (FIGURA 5). La falta de covariación de los valores de δ^{13} C y δ^{18} O es indicativo de ausencia de alteración diagenética (FIGURA 6A, B y C; Denison *et al.*, 1993; Jacobsen and Kauffman, 1999; Silva *et al.*, 2005), así como las comparaciones entre el Sr, Mg y el Mn (FIGURA 6 D, E, F, G, H e I).

Edades a partir de quimioestratigrafía de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr

Formación Toluviejo: la bioestratigrafía de foraminíferos planctónicos y nanofósiles calcáreos determina una edad de Eoceno Tardío- Oligoceno Temprano en el pozo P8 (Universidad de Caldas-ANH, 2009) que coincide con una etapa de aumento en el influjo de estroncio radiogénico a nivel global (e.g. Veizer *et al.*, 1999, McArthur *et al.*, 2004). La Formación Toluviejo presenta valores de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr inferiores a las reportadas globalmente para el Cenozoico, lo cual no permite determinar la edad de sedimentación a partir de quimioestratigrafía de isótopos de Sr (TABLA 2).

Formación Ciénaga de Oro: La edad bioestratigráfica basada en foraminíferos y nanofósiles calcáreos de la Formación Ciénaga de Oro en el pozo P16 es Chattiano-Aquitaniano; (Universidad de Caldas, 2009; 2011). La muestra más profunda de este pozo presenta una relación isotópica de 87Sr/86Sr de 0.7082309, valor cercano al promedio establecido para la base del Mioceno (0.70824 para Hodell and Woodruff, 1994; TABLA 2). Situación similar ocurre con la siguiente muestra. Las muestras P16-126.73 y P16-157.27 presentan un incremento en los valores y se calcula una edad de 22.5 y 21.95 Ma, respectivamente (TABLA 2). Para la muestra superior (P16-186.38) se calcula una edad de 21 Ma en concordancia con la biozona de nanofósiles calcáreos NN2 (Universidad de Caldas-ANH, 2011) cercana al límite Aquitaniano-Burdigaliano. Las muestras P16-134.29 y P16-159.01 presentan valores muy bajos de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, en los que no es posible calcular edades (TABLA 2).

TABLA 2	. Edades	obtenidas a	partir	de	87Sr/86Sr
---------	----------	-------------	--------	----	-----------

Muestra	87Sr/86Sr	Edad Sr	Edades Bioestratigráficas
P8-192,49	0,707444	-	Priaboniano-Rupeliano
P8-193,06	0,707347	-	Priaboniano-Rupeliano
P8-198,49	0,707455	-	Priaboniano-Rupeliano
P8-203,85	0,707498	-	Priaboniano-Rupeliano
P8-204,59	0,707441	-	Priaboniano-Rupeliano
P8-220,13	0,707419	-	Priaboniano-Rupeliano
P8-264,19	0,707618	-	Priaboniano-Rupeliano
P8-274,99	0,707568	-	Priaboniano-Rupeliano
P8-279,57	0,707598	-	Priaboniano-Rupeliano
P16-63,26	0,708231	23,45	Aquitaniano
P16-72,96	0,708230	23,45	Aquitaniano
P16-126,73	0,708283	22,5	Aquitaniano
P16-134,29	0,708150	25,1	Aquitaniano
P16-157,27	0,708327	21,85	Aquitaniano
P16-159,01	0,708092	27	Aquitaniano
P16-186,38	0,708423	20,3	Aquitaniano
P18-76,14	0,708389	20,95	Aquitaniano
P18-78,15	0,707888	32,55	Aquitaniano
P18-80,9	0,708054	28,2	Aquitaniano
P18-81,59	0,708248	23,1	Aquitaniano
P18-93,66	0,708352	21,5	Aquitaniano
P18-96,62	0,708381	21,1	Aquitaniano
P18-105,32	0,708365	21,35	Aquitaniano
P18-128,75	0,708406	20,55	Aquitaniano
P18-205,01	0,708474	19,5	Burdigaliano

Formación Porquera: Para esta unidad la bioestratigrafía de foraminíferos y nanofósiles calcáreos determina una edad de Aquitaniano-Langhiano (Universidad de Caldas-ANH, 2011) Las muestras entre 76.14 y 81.59 m por encima de la base presentan valores que indican una edad máxima de 32.55 Ma y una edad mínima de 20.95 Ma, valores que no coinciden con los postulados para la base del Mioceno (Hodell and Woodruff, 1994) como lo indican las edades bioestratigráficas. Las muestras entre 93.66 y 205.01 m presentan un incremento de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr hacia arriba del pozo y se calculan edades entre 21.5 Ma y 19.5 Ma (TABLA 2).

Integración de los resultados quimioestratigráficos al marco geológico

La Formación Toluviejo presenta una composición anómala de 87Sr/86Sr con respecto a los valores globales para el agua del mar en el Eoceno Tardío-Oligoceno temprano (FIGURA 5). Como se mencionó anteriormente, una de las posibles explicaciones de esta anomalía es la diagénesis, situación que fue descartada a partir de análisis multielementales e isotópicos (FIGURA 6) y que indica que las composiciones isotópicas de Sr son las originales. Otra posibilidad es que los valores anómalos de 87Sr/86Sr sean el resultado de la precipitación de carbonatos a partir de aguas marinas con una composición diferente a la del agua del mar. Generalmente, las aguas meteóricas son enriquecidas en estroncio radiogénico (⁸⁷Sr), mientras que las aguas meteóricas que están en contacto con rocas volcánicas básicas están enriquecidas de estroncio no radiogénico ⁸⁶Sr (Topper et al., 2011; Vasilev et al., 2011). Para probar la procedencia de esta señal isotópica los análisis de isótopos de Sr en la Formación Toluviejo son complementados con isótopos de Nd

(143Nd/144Nd expresados como ENd) que son indicativos principalmente de la geología del área fuente (e.g. Scher and Martin, 2004). El valor ENd obtenido para la muestra P8-193.06 es de -2.65. Estos valores sumados a las a ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr indican una fuente de aporte con bajo contenido de estroncio radiogénico, muy posiblemente una roca máfica. Las áreas fuente tradicionalmente referidas para el CPSJ incluyen la Cordillera Central y algunos segmentos de la Sierra Nevada de Santa Marta (e.g. Universidad de Caldas-ANH, 2009; 2011), cuyas composiciones no son comparables con las determinadas en este estudio (Restrepo-Pace et al., 1997, Ordóñez and Pimentel, 2002; Vinasco et al., 2006; FIGURA 6). Los valores de Sr y Nd se asemejan, en cambio, a una fuente tipo Cordillera Occidental (Kerr et al., 1997) o algún otro elemento con afinidad caribeña (e.g. Cardona et al., 2010; FIGURA 7) como el basamento que se ha postulado para la cuenca del CPSJ (Duque-Caro, 1984). Por lo tanto se sugiere que la composición isotópica de los carbonatos de la Formación Toluviejo puede ser el resultado de ríos drenando el basamento básico de la cuenca y otras fuentes con composiciones isotópicas similares; enriquecidas en 86Sr.



FIGURA 7. 87 Sr/86 Sr vs ENd. Se grafican los valores de las posibles áreas fuentes y los obtenidos para la Formación Toluviejo.

Las edades quimioestratigráficas obtenidas para las formaciones Ciénaga de Oro y Porquera muestran una estrecha covariación (FIGURA 5) y sugieren la contemporaneidad en la depositación (FIGURA 8, TABLA 2). Estos nuevos datos sirven para mejorar el cuadro cronoestratigráfico para estas dos formaciones que tradicionalmente han sido asignadas a diferentes temporalidades (Dueñas y Duque-Caro, 1981; Guzmán *et al.*, 2004; Guzmán, 2007). Adicionalmente, se sugiere que los picos negativos en los valores de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr son correlativos y podrían marcar una anomalía isotópica a escala de regional. Esta se encuentra además acompañada por una excursión negativa de δ^{18} O (FIGURA 8) similar a las presentadas en los registros caribeños para partes profundas del océano (Mutti, 2001). Estas anomalías negativas marcan un límite de secuencia para la Formación Porquera y regionalmente podrían representar un marcador quimioestratigráfico para la cuenca del Valle Inferior del Magdalena.



FIGURA 8. Correlación quimioestratigráfica de las formaciones Ciénaga de Oro y Porquera.

CONCLUSIONES

Las muestras de la Formación Toluviejo a pesar de presentar una relación ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr anómala no muestran mayores rasgos de alteración diagenética. La correlación de estos valores con ENd sugiere que los carbonatos algaicos se depositaron en una zona con comunicación restringida donde no ocurrió una mezcla efectiva con aguas de mar abierto. Adicionalmente, se propone una afinidad de esta señal isotópica con elementos caribeños como los encontrados en la Cordillera Occidental colombiana.

Las señales isotópicas de las formaciones Ciénaga de Oro y Porquera son correlativas y permiten definir la contemporaneidad en su depositación. Adicionalmente, se sugiere el posible significado regional de las excursiones negativas de Sr y O, lo cual podría ser una parámetro de correlación.

Este estudio muestra la utilidad de los estudios quimiestratigráficos en carbonatos como una herramienta cronoestratigráfica complementaria e independiente de la bioestratigrafia, la cual tiene un alto potencial para ser utilizada en cuencas con marcadores bioestratigráficos problemáticos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado gracias a los aportes de la Vicerrectoría de Investigaciones y Posgrados de la Universidad de Caldas. Los autores agradecen a la Asociación Colombiana de Geólogos y Geofísicos del Petróleo y al fondo Ares-Corrigan por financiar parte de los análisis quimioestratigráficos, así como a J.M. McArthur por gentilmente proporcionarnos la "Look-Up Table".

REFERENCIAS

Arminio, J. F., Yoris, F., Porras, L., García, E., and Diluca, M. 2011. Lower Magdalena Basin. In: F. Petroleum Geology of Colombia (Cediel. Ed.), 216p.

Brand, U., and Veizer, J. 1980. Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system-1: Trace elements. Journal of sedimentary petrology, 50 (4): 1219-1236.

Burke, W.H., Denison, R.E., Hetherington, E.A., Koepnick, R.B., Nelson, H.F., and Otto, J.B.1982. Variation of seawater ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr throughout Phanerozoic time. Geology, 10: 516–519.

Cardona, A., Valencia, V., Garzón, A., Montes, C., Ojeda, G., Ruiz, J., and Weber, M. 2010. Permian to Triassic I to S-type magmatic switch in the northeast Sierra Nevada de Santa Marta and adjacent regions, Colombian Caribbean: tectonic setting and implications within Pangea paleogeography. Journal of South American Earth Sciences, 29: 772-783.

Cardona, A., Montes, C., Ayala, C., Bustamante, C., Hoyos, N., Montenegro, O., Ojeda, C., Niño, H., Ramírez, V., Valencia, V., Rincón, D., Vervoot, J., and Zapata, S. 2012. From arc-continent collision to continuous convergence, clues from Paleogene conglomerates along the southern Caribbean-South America plate boundary. Tectonophysics, 580: 58-87.

Craig, H. 1957. Isotope standard for carbon and oxygen and correlation factor mass spectrometry analysis of carbon dioxide. Geochimica et Cosmochimica Acta, 12: 133-149.

Denison, R.E., Koepnick, R.B., Fletcher, A., Dahl, D.A., and Baker, M.C. 1993. Reevaluation of the Early Oligocene, Eocene, and Paleocene seawater strontium isotope ratios using outcrop samples from the U.S. Gulf Coast. Paleoceanography, 8(1): 101-126.

Denison, R.E., Koepnick, R.B., Fletcher, A., Howell, M.W., and Calloway, W.S. 1994. Criteria for the retention of original seawater ⁸⁷Srr⁸⁶Sr in ancient shelf limestones. Chem. Geol. 112: 131–143.

De Paolo, D.J., and Ingram, B.L., 1985. High-resolution stratigraphy with strontium isotopes. Science, 227: 938–941.

Dueñas, H., y Duque-Caro, H. 1981.Geología del cuadrángulo F-8. Boletín Geológico, Instituto Nacional de Investigaciones geológico-Mineras, 24(1): 1-35.

Duque-Caro, H. 1984. Structural style, diapirism and accretionary episodes of the Sinú-San Jacinto terrane, southwestern Caribbean borderland. GSA Memoir, 162: 303-316.

Guzmán, G. 2007. Stratigraphy and Sedimentary Environment and Implications in the Plato Basin and the San Jacinto Belt, Northwestern Colombia. Ph.D. Thesis, University of Liége, Belgium, 275p

Guzmán, G., Gómez, E., y Serrano, B. 2004. Geología de los cinturones del Sinú, San Jacinto y borde Occidental del Valle Inferior del Magdalena, Caribe Colombiano. Instituto Colombiano de Geología y Minería, Bogotá, 134p.

Hodell, D. A., Mueller, P. A., and Garrido, J. R. 1991. Variations in the strontium isotopic composition of seawater during the Neogene. Geology, 19: 24-27.

Hodell, D. A., and Woodruff, F. 1994. Variations in the strontium isotopic ratio of seawater during the Miocene: Stratigraphic and geochemical implications, Paleoceanography, 9: 405-426.

Jacobsen, S. B., and Kauffman, A.J. 1999. The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater. Chemical Geology, 161: 37-51.

Kerr, A. C., Marriner, G. F., Tarney, J., Nivia, A., Saunders, A. D., Thirlwall, M. F., and Sinton, W. 1997. Cretaceous basaltic terranes in western Colombia: Elemental, chronological and Sr-Nd isotopic constrains on petrogenesis. Journal of petrology, 38 (6): 677-702.

Mantilla, A., Jentzsch, G., Kley, J., and Alfonso-Pava, C. 2009. Configuration of the Colombian Caribbean margin: constrains from 2D seismic reflection and potential fields interpretation. In: Subduction Zone Geodynamics. (Lallemand, S., and Funicello, F. Eds). Springer. Berlin, pp. 247-272.

McArthur, J. M., and Howarth, R. J. 2004. Sr-isotope stratigraphy: the Phanerozoic ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-curve and explanatory notes. In: A Geological Time Scale (Gradstein, F., Ogg, J. and Smith, A. G. Eds.). CUP. Chapter 7, 589p.

McArthur, J.M., Rio, D., Massari, F., Castradori, D., Bailey, T.R., Thirwall, M., and Houghton, S. 2006. A revised record for marine ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr used to date an interglacial event recorded in the Cockburn Island Formation, Antarctic Peninsula. Paleoceanography, Paleoclimatology, Paleoecology, 242: 126-136.

Mejía, A., Flores, J.A., Torres, V., and Sierro, F. J. 2010. Distribution of calcareous nannofossils in Upper Eocene- Upper Miocene deposits from northern Colombia and the Caribbean sea. Revista española de Micropaleontología, 42(3): 279-300.

Mutti, M. 2001. Bulk d18O and d13C records from site 999, Colombian basin, and site 1000, Nicaraguan Rise (latest Oligocene to middle Miocene): diagenesis link to sediment parameters, and paleoceanography. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 165: 275-283.

Ordóñez, O., and Pimentel, M. M. 2002. Rb-Sr and Sm-Nd isotopic study of the Puquí complex, Colombian Andes. Journal of South American Earth Sciences, 15: 173-182.

Oslick, J., Miller, K. G., Feigenson, J. D., and Wright, J. D. 1994. Oligocene-Miocene strontium isotopes: stratigraphic revisions and correlations to an inferred glacioeustatic record. Paleoceanography, 9(3): 427-443.

Restrepo-Pace, P., Ruiz, J., Gehrels, G., and Cosca, M. 1997. Geochronology and Nd isotopic data of Grenvilleage rocks in the Colombian Andes: new constrains for late Proterozoic-early Paleozoic paleocontinental reconstructions of the Americas. Earth and Planetary Science Letters, 150: 427-441.

Rincón, D., Arenas, J.E., Cuartas, C.H., Cárdenas, A.L., Molinares, C.E., Caicedo, C., and Jaramillo, C. 2007. Eocene–Pliocene planktonic foraminifera biostratigraphy from the continental margin of the southwest Caribbean. Stratigraphy, 4: 261–311.

Scher, H.D., and Martin, E. 2004. Circulation in the southern ocean during the Paleogene inferred from neodymium isotopes. Earth and Planetary Science Letters, 228: 391-405.

Silva, J. C., Sial, A., Ferreira, V., and Pimentel, M. 2005. C and Sr isotope stratigraphy of the Sao Caetano Complex, Northeastern Brazil: a contribution to the study of the Meso- Neoproterozoic seawater geochemistry. Brazilian Academia of Science, 77: 137-155.

Topper, R.P.M., Flecker, R., Meijer, P.Th., and Wortel, M.J.R. 2011. A box model of the Late Miocene Mediterranean Sea: Implications from combined ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr and salinity data. Paleoceanography, 26, PA 3223: 1-16.

Toto, El. A., and Kellog, J. N. 1992. Structure of the Sinu-San Jacinto fold belt- An active accretionary prism in northern Colombia. Journal of South American Earth Sciences. 5 (2): 211-222.

Universidad de Caldas-ANH, 2009. Estudio integrado de los núcleos y registros obtenidos de los pozos someros tipo "slim holes" en la cuenca del Sinu. Tomo I. Informe ANH-U. Caldas, 71p.

Universidad de Caldas-ANH, 2011. Estudio integrado de los núcleos y registros obtenidos de los pozos someros (Slim Holes) perforados por la ANH. Informe final. Manizales-Caldas, 316p.

Vasilev, I., Reichart, G.J., Davies, G.R., Krijgsman, W., and Stoica, M. 2011. Strontium isotope ratios of the Eastern Paratethys during the Mio-Pliocene transition: Implications for interbasinal connectivity. Earth and Planetary Science Letters, 292: 123-131.

Veizer, J., and Compston, W. 1974. 87Sr/86Sr composition of seawater during the Phanerozoic. Geochimica et Cosmochimica Acta, 38: 1461-1484.

Veizer, J., Buhl, D., Diener, A., Ebneth, S., Podlaha, O. G., Bruckschen, P., Jasper, T., Korte, C., Schaaf,

M., Ala, D., and Azmy, K. 1997. Strontium isotope stratigraphy: potential resolution and event correlation. Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology, 123: 65-77.

Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G., Diener, A., Ebneth, S., Goddeirs, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O., and Strauss, H. 1999. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, δ¹³C, δ¹⁸O evolution of phanerozoic sea water. Chemical Geology. 161: 59-88.

Vinasco, C. J., Cordani, U., Gónzalez, H., Weber, M., and Peláez, C. 2006. Geochronological, isotopic, and geochemical data from Permo-Triassic granitic gneisses and granitoids of the Colombian Central Andes. Journal of South American Earth Sciences, 21: 355-371.

> Trabajo recibido: noviembre 21 de 2013 Trabajo aceptado: febrero 28 de 2014