

**Caracterización de las arcillas del departamento del Atlántico como posibles adsorbentes
de metales pesados en soluciones acuosas**

Andrés Juan Bolaños Chaparro



Universidad del Norte
Área de Ciencias Básicas,
Departamento de Física y Geo-Ciencias
Barranquilla, Colombia

2023

**Caracterización de las arcillas del departamento del Atlántico como posibles adsorbentes
de metales pesados en soluciones acuosas**

Andrés Juan Bolaños Chaparro

Trabajo de Grado para optar el título de geólogo

Director

MSc. Carolina Martínez Mendoza

Co-director:

MSc. María Margarita Vecino Mantilla



Universidad del Norte
Área de Ciencias Básicas,
Departamento de Física y Geo-Ciencias
Barranquilla, Colombia

2023

*A Dios ya mi fantástica familia
cuyos integrantes me apoyaron en todo el transcurso de mi carrera
y me motivaron para culminar de mejor forma esta gran etapa de mi vida.*

Agradecimientos

A mi directora, Carolina Martínez y a mi codirectora, Margarita Vecino por ser parte fundamental para mi desarrollo profesional, por su acompañamiento y orientación. Gracias de corazón por tomarse el tiempo y espacio para guiarme durante el transcurso del trabajo.

A todo el equipo de investigación “Combating heavy metal pollution in wáter inexpensive funcional nanostructured materials”, mi más sincera gratitud por su atención y apoyo. En especial el profesor Carlos Pinilla cuyos conocimientos, colaboración y aporte fueron parte fundamental del desarrollo de mi trabajo.

A los docentes del departamento de Física y Geociencias de la Universidad del Norte, quienes me formaron profesionalmente a lo largo de mi carrera universitaria, y al profesor Mario Conde por su acompañamiento en la salida de campo.

A la Universidad de Quindío, por su importante colaboración y aporte para la finalización del proyecto.

A Sebastián Martíz y Diego Escandón, por sus orientaciones y enseñanzas.

A mis amigos y colegas Marco Cuentas y Jorge de Castro por su apoyo, orientación y acompañamiento a las salidas de campo del proyecto. A Valentina López, Tahisnury Mercado y Camila Simanca por su valiosa colaboración y acompañamiento durante el desarrollo del trabajo. A Valeria Álvarez, Karla Casadiegos, Camilo Ojeda y Gabriela Ricardo por ser de las amistades más sinceras que me deja mi carrera universitaria.

A mi novia, Marcia Mendoza por ser mi fiel apoyo y genuina compañía durante toda mi vida universitaria, a ella infinitas gracias.

A mi amada madre Yacqueline Chaparro, mi padre Arnoldo Bolaños y mi hermana Clara Bolaños. Agradezco el tiempo, esfuerzo y sacrificio que me han brindado durante mi carrera. A ellos mi amor, por siempre y para siempre.

Resumen

El presente trabajo trata la problemática ambiental relacionada con la contaminación por metales pesados de cuerpos de agua en Colombia. El enfoque principal de la investigación consiste en la caracterización de las arcillas del departamento del Atlántico como potenciales adsorbentes de metales pesados en soluciones acuosas. Las arcillas además de ser caracterizadas por su geología, se estudiaron por sus propiedades cristalográficas y microtexturales mediante análisis mineralógicos con técnicas de difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Se identificó que la fase de mineral arcilla predominante en todas las muestras es la illita, acompañada de montmorillonita y caolinita, además de presencia de cuarzo, albita y calcita. Con base en la caracterización e investigaciones reportados se determinó que las arcillas son potenciales adsorbentes de metales pesados, lo que permite tener en cuenta este tipo de material para el tratamiento y mitigación de aguas contaminadas. Por último, el estudio no solo establece fundamentos para futuras investigaciones relacionadas con la adsorción de metales pesados con arcillas en cuanto a la adsorción de metales pesados en arcillas, sino que también promueve el desarrollo e innovación de tecnologías de tratamiento de agua contaminadas basadas en arcillas, lo que abre nuevas perspectivas en la preservación de los recursos hídricos en Colombia.

Palabras clave: Contaminación, metales pesados, arcillas, adsorbente, caracterización, tratamiento de aguas

Abstract

The present work deals with the environmental problems related to heavy metal contamination of water bodies in Colombia. The main focus of the research is the characterisation of clays from the department of Atlántico as potential adsorbents of heavy metals in aqueous solutions. The clays were not only characterised by their geology, but also by their crystallographic and microtextural properties through mineralogical analysis using X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electronic Microscopy (SEM) techniques. The predominant clay mineral phase in all samples was identified as illite, accompanied by montmorillonite and kaolinite, as well as quartz, albite and calcite. Based on the characterisation and research reported, clays have been identified as potential adsorbents for heavy metals, allowing this type of material to be considered for the treatment and mitigation of contaminated water. Finally, the study not only provides a basis for future research on heavy metal adsorption in clays, but also promotes the development and innovation of technologies for the treatment of contaminated water based on clays, opening new perspectives for the conservation of water resources in Colombia.

Keywords: Contamination, heavy metals, clays, adsorbent, characterisation, water treatment.

Contenido

1. Introducción.....	11
1.1 Arcillas y minerales arcillosos.....	13
1.2 Método de adsorción.....	15
2. Planteamiento problema.....	15
3. Objetivos.....	17
3.1 Objetivo General.....	17
3.2 Objetivos específicos.....	17
4. Marco Geológico.....	17
5. Zona de estudio.....	20
6. Metodología.....	21
6.1 Recopilación bibliográfica.....	21
6.2 Selección de puntos de muestreo y trabajo de campo.....	21
6.3 Preparación de muestras.....	23
6.4 Caracterización.....	26
7. Resultados.....	30
7.1 Geología y caracterización macroscópica de las muestras de campo.....	30
7.2 Patrones de difracción de rayos X.....	36
7.3 Resultados del método de Rietveld.....	41
7.4 Imágenes de las muestras en microscopio de barrido electrónico (SEM).....	42
8. Discusiones.....	48
8.1 Fases minerales no arcillosos en las distintas fracciones.....	48
8.2 Fases minerales arcillosos en las distintas fracciones.....	50
8.3 Potencial adsorción de minerales de arcilla.....	55

Lista de Figuras

- Figura 1.** Estructura cristalina interna para: a) Montmorillonita hinchable. b) Illita con incorporación de moléculas de agua en los bordes. c) Caolinita no hinchable. 14
- Figura 2.** Mapa de unidades cronoestratigráficas del CPSJ, el recuadro naranja señala la zona de estudio. El mapa de elevación en la parte inferior derecha se aprecia la ubicación del CPSJ al noroccidente de Colombia. FDSC: Frente de deformación del Sur del Caribe. FS: Falla del Sinú. FR: Falla Romeral. (Unidades cronoestratigráficas proporcionada por SGC; SRTM 30 por USGS.) 18
- Figura 3.** Mapa de unidades cronoestratigráficas de la zona de estudio, el recuadro naranja señala la zona de estudio al noroccidente Colombia. Las estrellas significan los puntos de muestreos (Unidades cronoestratigráficas proporcionada por SGC; SRTM 30 por USGS). 20
- Figura 4.** a) Muestras tratadas con peróxido de hidrógeno. b) tratamiento con calor..... 24
- Figura 5.** a) centrifuga Hettich Rotofix 32 con muestras. b) Separación entre FA y FLA 24

Figura 6.	a) DENTSPLY Vulcan 3-550. b) Muestras en la mufla.....	25
Figura 7.	Representación de las condiciones geométricas de la difracción de rayos X en los electrones de un plano atómico según la ley de Bragg (Tomada de Mitchell y Soga, 2005).....	27
Figura 8.	a) Difractómetro Bruker D8 Discover. b) Implementos para el montaje de las muestras. c) Muestras preparadas.....	28
Figura 9.	a) Equipo SEM JEOL JSM-5600. b) Implementos para el montaje de las muestras.	30
Figura 10.	a) Estratos en los que fueron tomadas las muestras. b) Nódulos de calcita.....	31
Figura 11.	Imágenes identificación de litologías asociadas para ‘CD’. a) Litología inferior erosionada. b) Capa de arenisca fosilífera suprayaciendo las arcillas y arenisca-limosa. c) Litología de extracción de muestra. ArC: Areniscas masivas y fosilíferas; ArF areniscas fosilíferas(Bivalvos); Lm-Ar: Heterolita.	32
Figura 12.	Imágenes identificación de litologías asociadas para ‘CF’. a) Secuencia del frente del afloramiento. b) Parte anterior del afloramiento. C) Secuencia de la parte anterior del afloramiento. Ar: arenisca; Cly: arcilla; M-Clay; arcilla con alta meteorización y disecación; Ca: cárcavas	33
Figura 13.	Imágenes identificación de litologías asociadas para ‘TB’. a) Secuencia litológica de afloramiento. b) y c) diferentes muestras tomadas en distintos puntos del afloramiento para homogenizar. Ar: arenisca; M-Cly: arcilla meteorizada	34
Figura 14.	. Arcilla recolectada en Piojó.	35
Figura 15.	Arcilla recolectada Chorro de San Luis.	36
Figura 16.	Patrones de difracción para las distintas fracciones de las muestras de bentonita y Chorro de San Luis. a) ALA_1; b) ALA_2; FA: Fracción arcilla; FLA: Fracción Limo-arcilla; FLA 550 °C: Fracción arcilla a 550°C.....	37
Figura 17.	Patrones de difracción para las distintas fracciones de las muestras de la Formación Las Perdices, en Barranquilla. a) ALA_1; b) ALA_2; FA: Fracción arcilla; FLA: Fracción Limo-arcilla; FLA 550 °C: Fracción arcilla a 550°C	38
Figura 18.	Patrones de difracción para las distintas fracciones de las muestras de la Formación Hibácharo. a) ALA_1; b) ALA_2; FA: Fracción arcilla; FLA: Fracción Limo-arcilla; FLA 550 °C: Fracción arcilla a 550°C.....	40
Figura 19.	Porcentajes en peso en la fracción limo-arcilla (FLA), arcilla (FA) y a 550 °C (FA_550 °C) para los minerales arcillosos (MA) y no arcillosos (MN) presentes en todas las muestras. a) FLA para MN; b) FLA para MA; c) FA para MN; d) FA para MA; e) FA 550 °C para MN; f) FA 550 °C para MA.	42
Figura 20.	Imágenes de SEM Bentonita. (a) FA. (b) FA 550°C. (c) Mineral en FA. Qz: Cuarzo Fdp: Feldespato; Cly: arcilla; aCly: aglutinamiento de minerales arcillosos	43
Figura 21.	Imágenes de SEM ALA_1. (a) FA. (b) FA 550°C. (c) Mineral en FA 550 °C. Qz: Cuarzo; C: Calcite; Cly: arcilla; aCly: aglutinamiento de minerales arcillosos; M: Moscovita Fdp: Feldespato.....	44
Figura 22.	Imágenes de SEM ALA_2. (a) FA. (b) FA 550°C. (c) Mineral en FA 550 °C. Qz: Cuarzo; C: Calcite; Cly: arcilla; aCly: aglutinamiento de minerales arcillosos; Fdp: Feldespato.....	44
Figura 23.	Imágenes de SEM Tubará. (a) FA. (b) FA 550°C. (c) Mineral en FA. Qz: Cuarzo; Cly: arcilla; aCly: aglutinamiento de minerales arcillosos; M: Moscovita.	45
Figura 24.	Imágenes de SEM Piojó. (a) FA. (b) FA 550°C. (c) Mineral en FA. Cly: arcilla; aCly: aglutinamiento de minerales arcillosos; M: Moscovita Fdp: Feldespato; K: Caolinita.....	45
Figura 25.	Imágenes de SEM Chorro de san Luis. (a) FA. (b) FA 550°C. (c) Minerales en FA. Qz: Cuarzo; C: Calcite; Cly: arcilla; aCly: aglutinamiento de minerales arcillosos; K: Caolinita; I: Illita.....	46

Figura 26. Imágenes de SEM Caño Dulce. (a) FA. (b) FA 550°C. (c) Mineral en FA. Qz: Cuarzo; Cly: arcilla; aCly: aglutinamiento de minerales arcillosos; Fdp: Feldespato; K: Caolinita; I: Illita. 47

Figura 27. Imágenes de SEM Cero del Furú. (a) FA. (b) FA 550°C. (c) Minerales en FA. Qz: Cuarzo; Cly: arcilla; aCly: aglutinamiento de minerales arcillosos; M: Moscovita Fdp: Feldespato. K: Caolinita; I: Illita 47

Figura 28. Promedio de Wt% para los minerales no arcillosos de las muestras recolectadas en campo. 50

Figura 29. Promedio de Wt% para los minerales arcillosos de las muestras recolectadas en campo... 54

Lista de Tablas.

Tabla 1.	Características geológicas de las Formaciones del norte del CPDJ	19
Tabla 2.	Recopilación bibliográfica de la geología de las zonas de muestreo.	22
Tabla 3.	Caracterización y análisis de resultados para minerales no arcillosos	49

Lista de Anexos

Figura 1, Anexos.	Porcentajes de rietveld (Wt%) para cada una de las muestras tomadas en campo. 70	
Figura 2, Anexos. muestras analizadas	Porcentajes de índice de cristalinidad para cada una de las fraaciones de todas las muestras analizadas 70	
Tabla 1, Anexos.	Resultados de parámetros de red y Wt% Ritveld en muestra de bentonita	71
Tabla 2, Anexos.	Resultados de parámetros de red y Wt% Ritveld en la muestra ALA_2.....	71
Tabla 3, Anexos.	Resultados de parámetros de red y Wt% Ritveld en muestra ALA_1.....	72
Tabla 4, Anexos.	Resultados de parámetros de red y Wt% Ritvel en la muestra Tubará.....	73
Tabla 5, Anexos.	Resultados de parámetros de red y Wt% Ritveld en la muestra Piojó.....	73
Tabla 6, Anexos.	Resultados de parámetros de red y Wt% Ritveld en muestra del Chorro de San Luis. 75	
Tabla 7, Anexos.	Resultados de parámetros de red y Wt% Ritveld en muestra de Caño dulce	76
Tabla 8, Anexos.	Resultados de parámetros de red y Wt% Ritveld en muestra del Cerro del Furú.....	77

1. Introducción

Los metales pesados se destacan por sus propiedades fisicoquímicas inherentes a los metales, como su conductividad de electricidad y su capacidad de formar de óxidos básicos (Duffus, 2003). Además, se definen como elementos con un número atómico mayor 20, una densidad superior a 5g/cm^3 y un peso atómico que excede los 50,95 g/mol. Estos incluyen elementos como Plomo (Pb), Mercurio (Hg), Cadmio (Cd), Hierro (Fe), Níquel (Ni), Zinc (Zn), Cobre (Cu), Vanadio (V) y Cromo (Cr). (Ali, H., & Khan, E., 2018; Huertos et al., 2018).

En un mundo de constante crecimiento poblacional e industrial, la búsqueda y producción de elementos metálicos se ha incrementado para impulsar el desarrollo tecnológico, productivo y de la construcción de las naciones. Sin embargo, este aumento en la producción ha dado lugar a uno de los mayores desafíos ambientales: la contaminación de fuentes hídricas con metales pesados (Pabón et al., 2020). Esta contaminación se origina de diversas fuentes, como la industria minera, la combustión de combustibles fósiles y la liberación de aguas residuales, lo que resulta en la dispersión de elementos como plomo, cadmio y mercurio en el entorno (Mohammad et al., 2017; Al Hamouz et al., 2017).

Cuando la concentración de metales pesados supera los umbrales permitidos, estos elementos se vuelven tóxicos para los ecosistemas y los seres vivos, amenazando el crecimiento, desarrollo y supervivencia de plantas y animales (Huertos et al., 2018). Por ejemplo, en el embalse El Guájaro (EG) y la Ciénaga de Mallorquín (CM) en Atlántico han presentado concentraciones que exceden los límites permitidos, como en el caso del plomo (0,84 mg/L en CM) y el zinc (0,80-1,30 mg/L en EG) (Buchar, 2022; Sampayo y Ariza, 2017). Lo anterior genera un riesgo para la salud pública puesto que en primer lugar el plomo afecta el sistema

nervioso central y respiratorio, y en segundo lugar la exposición a Zinc puede causar la supresión del sistema inmunológico (Kristiansen et al., 2000).

Considerando los efectos nocivos de los metales pesados en el ecosistema y salud humana, se han estudiado e implementado métodos para la remoción de estos elementos de las fuentes hídricas. Los métodos incluyen precipitación química, oxido-reducción, tecnologías de membrana, extracción de solvente, electrolisis y adsorción (Pabón et al, 2020). Sin embargo, algunos de los métodos anteriormente mencionados son costosos para la gran mayoría de países en desarrollo, lo que ha llevado a que empresas evadan el control de los contaminantes por los sobrecostos que conlleva (Unuabonah et al., 2013). No obstante, métodos como el de adsorción ha tomado fuerza recientemente puesto que, en comparación con las demás técnicas, este se caracteriza por su simplicidad, rentabilidad, fácil operación, pero sobre todo por su alta eficiencia en la remoción y tratado de metales pesados en soluciones acuosas (Pabón et al., 2020).

Los adsorbentes más utilizados en el método de adsorción son los geles de sílice, carbones activados, zeolitas, biopolímeros son los más utilizados para la remoción de materiales radioactivos, colorantes iónicos y metales pesados generados por las diferentes fuentes de contaminación industrial (Saad, 2016). Sin embargo, algunos de los adsorbentes mencionados son relativamente costosos, por esta razón las arcillas bentónicas han sido estudiadas, utilizadas y/o modificadas con diversas técnicas que permitan la remoción de metales pesados (Uddin, 2017). Por ejemplo, Macías-Quiroga (2018) menciona que la adición de cationes de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA^+) en el espaciado interlaminar de la arcilla tipo montmorilloníticas de Armero-Guayabal logra la remoción de Cr (III) en una concentración de 50 mg/L con un $85,05 \pm 2,04\%$ (pH 3-4) de efectividad.

Lo anterior demuestra que el uso de arcillas como potencial adsorbente es una buena alternativa por su abundancia en la corteza terrestre, superficie específica, Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC), hinchamiento, plasticidad, bajo costo y eficiencia en la captura de metales pesados (Unuabonah et al., 2013; Reyes et al, 2006).

Según la British Geological Survey, en 2014 la explotación de bentonita en Colombia se registró en 9×10^3 Tn y se calcula que el país tiene alrededor de 1.10×10^9 Tn en depósitos (Macías-Quiroga, 2018; Idoine et al., 2016). En departamentos como el Valle del Cauca, Tolima y Caldas se han identificado y caracterizado yacimientos con este tipo de arcillas (Camacho-Gómez, 2004). En el departamento del Atlántico se han hecho reportes de presencia de litologías arcillosas, sin embargo, la mayoría de estas no cuentan con los estudios suficientes para determinar qué tipo de arcilla y minerales arcillosos las conforman.

Por consiguiente, el presente estudio se centra en la caracterización de las propiedades cristalográficas y composicionales de distintas arcillas del departamento del Atlántico y en su potencial como adsorbentes para la eliminación de metales pesados como Pb y Zn en soluciones acuosas. Lo anterior tiene la finalidad de garantizar la preservación tanto de los ecosistemas y la salud humana al mitigar los efectos tóxicos de estos metales. En este contexto, resulta fundamental abordar ciertos conceptos esenciales que permitan identificar el material arcilloso y sus características para participar en el proceso de adsorción.

1.1 Arcillas y minerales arcillosos.

Las arcillas sedimentológicamente se definen mayoritariamente en términos de granulometría como partículas inferiores a $2 \mu\text{m}$ (Pulido, 2019). En mineralogía, se conocen a las arcillas por sus constituyentes, como los filosilicatos hidratados, (moscovita, clorita, sericita) minerales arcillosos, (illita, caolinita, bentonita). Incluyendo otros silicatos (cuarzo, piroxeno,

feldespato), metales, compuestos orgánicos y minerales opacos (Thorez, 2005). Los minerales de arcilla se clasifican en tres tipos (1:1, 2:1 y 2:1:1) dependiendo del número y disposición que tengan las capas tetraédricas de sílice y octaédricas constituidas por dos láminas de iones de hidroxilo compactos con iones de Mg^{2+} , Al^{3+} o Fe^{2+} en su estructura básica (Eby, 2004).

La bentonita es una palabra utilizada para nombrar a minerales filosilicatos, donde destaca la montmorillonita por su dominancia (>70%) (Barton, C.D., Karathanasis, A.D., 2002). La montmorillonita es un aluminosilicato 2:1, constituido por una capa octaédrica de Al_2O_3 entre dos capas tetraédricas de SiO_2 . El intercambio de Si^{4+} por Al^{3+} en las capas tetraédricas y del Al^{3+} por Mg^{2+} o Zn^{2+} en la capa octaédrica resulta en una carga neta negativa sobre la superficie de la arcilla, balanceada por cationes como H^+ , Na^+ o Ca^{2+} (Reyes et al., 2006; Marques et al., 2002). Los cationes al ser fácilmente intercambiables en la capa intermedia de la montmorillonita generan una alta capacidad de intercambio catiónico (80-150 meq/100 g) e indica la capacidad general de la arcilla para adsorber cationes de una solución (Eby, G.N., 2004).

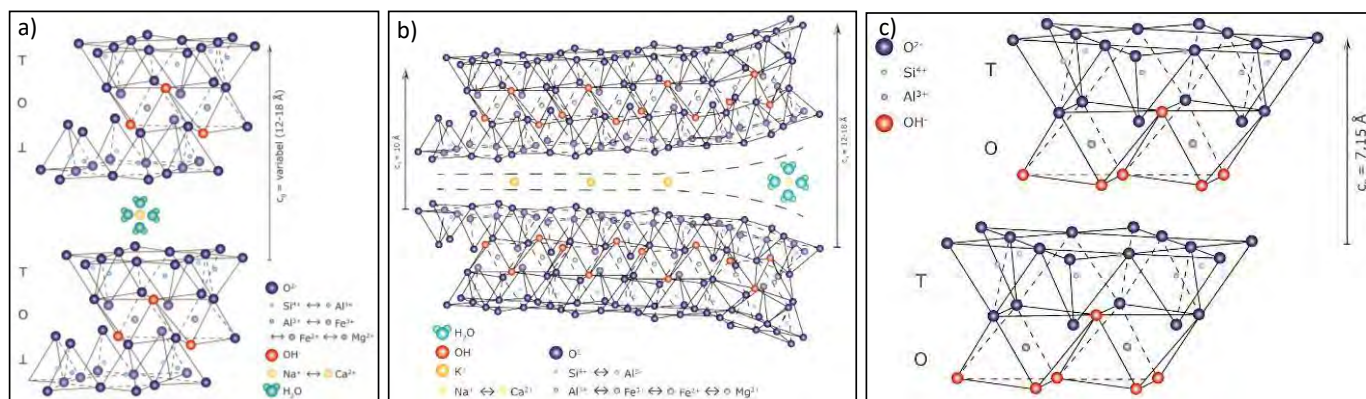


Figura 1. Estructura cristalina interna para: a) Montmorillonita hinchable. b) Illita con incorporación de moléculas de agua en los bordes. c) Caolinita no hinchable. (Tomado de Geoceramic laboratorrt/Clay mineralogy).

1.2 Método de adsorción.

La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material (Mitchell, J. & Soga, K., 2005). La adsorción de cationes metálicos varía en función del potencial iónico. La adsorción de cationes metálicos varía en función del potencial iónico, configuración electrónica y radio iónico (Eby, 2004).

A pH bajo la superficie del material adsorbente se carga positivamente y a pH más alto, por encima del PZNPC (Change of the point zero net proton charge) (Para las arcillas $\text{pH} > 2-3$), la superficie se carga negativamente y de esta manera los metales son adsorbidos. Por lo tanto, los cambios de pH pueden provocar la adsorción o desorción de cationes de las partículas (Morgan, 1996).

La capacidad de adsorción también depende de la superficie específica (S_e) la cual es inversamente proporcional al tamaño de partícula de los minerales arcillosos. Por ejemplo, la montmorillonita tiene un tamaño menor a la colinita (100-1000 y 300-4000 nm respectivamente), pero una superficie específica mayor (S_e) (700-840 m^2/g y 10-20 m^2/g respectivamente), lo que facilita su interacción con los iones del entorno (Eby, 2004).

2. Planteamiento problema.

Los metales pesados, componentes esenciales en diversas industrias como minería, metalurgia y manufactura, generan vertidos de aguas residuales contaminadas que amenazan los ecosistemas debido a su naturaleza no degradable, tóxica y acumulativa (Castro, 2019). El crecimiento poblacional e industrial ha incrementado la contaminación hídrica global con metales pesados, poniendo en riesgo tanto el ecosistema como la salud de las poblaciones cercanas a cuerpos de agua (Pabón et al., 2020). En este contexto, la contaminación de sistemas

acuáticos por metales pesados es un problema de relevancia mundial (Uddin, 2017)

En Colombia, se han identificado elevadas concentraciones de metales pesados en fuentes hídricas debido a descargas de aguas residuales industriales, agrícolas y mineras. Por ejemplo, se han reportado concentraciones alarmantes de mercurio en lagunas de Boyacá y Antioquia, así como de plomo en ríos de Chocó (Gutiérrez, 2005; Llano, 2022). Además, el embalse El Guájaro (EG) y la Ciénaga de Mallorquín (CM) en Atlántico han presentado concentraciones que exceden los límites permitidos, como en el caso del plomo (0,84 mg/L en CM) y el zinc (0,80-1,30 mg/L en EG) (Buchar, 2022; Sampayo y Ariza, 2017).

En respuesta a la evidente contaminación y sus efectos perjudiciales en el ecosistema y la salud humana, la adsorción se ha propuesto como una técnica de remoción de metales pesados de bajo costo. Esta técnica emplea diversos tipos de adsorbentes, caracterizados por su

disponibilidad, facilidad de operación y alta eficiencia (Pabón et al., 2020). Las arcillas, por ejemplo, resultan prometedoras como adsorbentes debido a su abundancia en la corteza terrestre, alta superficie específica, propiedades de adsorción sobresalientes, naturaleza no tóxica y alta Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) (Uddin, 2017).

Considerando lo expuesto, el presente trabajo se enfoca en la caracterización de las propiedades cristalográficas y composicional de las arcillas del norte del departamento del Atlántico con el fin de evaluar su potencial como adsorbentes para la eliminación de metales pesados en fuentes hídricas de la región. Esta investigación contribuirá a la preservación del ecosistema y la salud de las poblaciones cercanas a cuerpos de agua afectados.

Por consiguiente, la pregunta de investigación que se plantea es: ¿Poseen las arcillas del norte del Atlántico las características necesarias para ser consideradas adsorbentes potenciales de metales pesados en soluciones acuosas?

3. Objetivos.

3.1 Objetivo General.

Caracterizar propiedades cristalográficas y composicionales de las arcillas del norte del departamento del Atlántico para evaluar su capacidad como adsorbente de metales pesados en soluciones acuosas.

3.2 Objetivos específicos.

- Caracterizar propiedades cristalográficas de las arcillas mediante técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo (FTIR).
- Identificar propiedades microtexturales de las arcillas mediante microscopía electrónica de barrido electrónico (SEM).

4. Marco Geológico.

Al noroccidente de Colombia se encuentra la zona de convergencia entre la placa suramericana y del Caribe (Totto & Kellogg, 1992; Flinch 2003). La interacción entre estas placas en el Cenozoico dio lugar a una deformación continental y posterior formación de dos provincias geológicas: El cinturón plegado del Sinú y de San Jacinto (Duque-Caro 1979; Flinch, 2003) (Figura 2).

El departamento del Atlántico se ve fuertemente influenciado por la geología del norte del cinturón plegado de San Jacinto (CPSJ), el cual consiste en una serie de serranías discontinuas y cerros alargados conformadas por secuencias sedimentarias del Cenozoico con un rumbo preferencial SW-NE (Duque-Caro, 1984). Este comportamiento y sucesiones litológicas del CPSJ son atribuidas a un prisma acrecional formado desde el Cretácico Tardío y deformado en el Paleógeno (Mora et al., 2017). El CPSJ tiene un basamento oceánico donde descansan rocas pelágicas del cretácico Superior, y una espesa secuencia litológica de origen marino

y transicional continental del Neógeno y sedimentos fluviolacustrinos del Cuaternario (Duque.Caro 1979; Flinch, 2003). Las litologías Neógenas del norte del departamento del Atlántico asociadas pertenecen a 3 principales Formaciones: Formación Hibácharo, Las Perdices y Tubará (Figura 1).

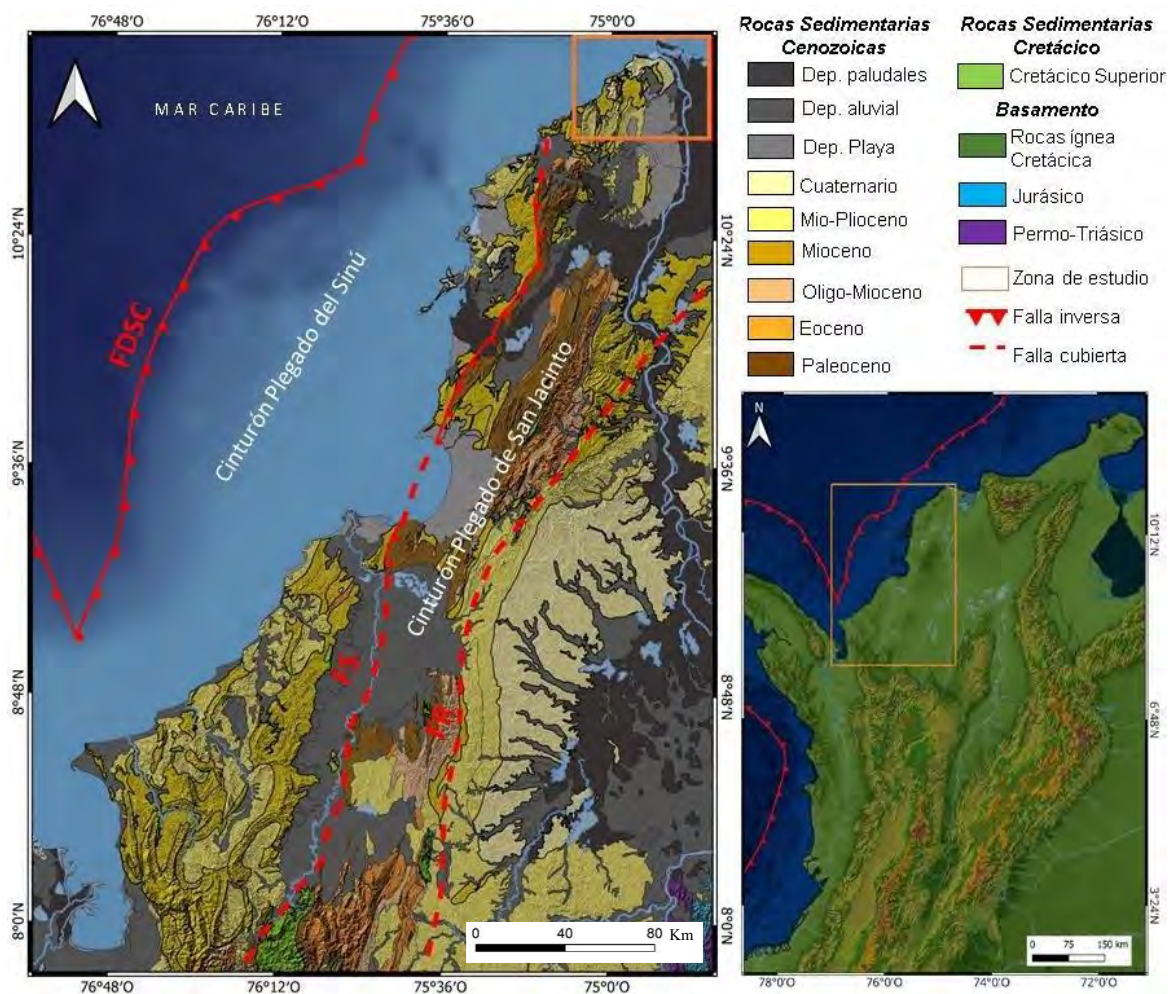


Figura 2. Mapa de unidades cronoestratigráficas del CPSJ, el recuadro naranja señala la zona de estudio. El mapa de elevación en la parte inferior derecha se aprecia la ubicación del CPSJ al noroccidente de Colombia. FDSC: Frente de deformación del Sur del Caribe. FS: Falla del Sinú. FR: Falla Romeral. (Unidades cronoestratigráficas proporcionada por SGC; SRTM 30 por USGS).

Tabla 1. Características geológicas de las Formaciones del norte del CPDJ.

Formación	Edad	Litología	Ambiente asociado	Posición estratigráfica
La Popa	Pleistoceno (Barrera, 2001)	Compuesta principalmente por grainstones y calizas arrecifales. Además, areniscas gruesas, fosilíferas y limolitas arcillosas. Así mismo se presentan abundantes microfósiles de algas, fragmentos de equínidos y moluscos. (Barrera, 2001).	Ambiente marino muy somero con influencia de sedimento continental (Barrera, 2001)	Estratigráficamente se encuentra por encima de la Formación Las Perdices y por debajo de depósitos recientes (Barrera, 2001)
Tubará	Mioceno tardío y el Plioceno (Barrera, 2001).	conformada por grainstones, lodolitas y areniscas de grano fino con presencia cemento calcáreo, fósiles de bivalvos y fragmentos líticos. Hacia la base de la Formación se encuentran litologías de conglomerados polimícticos con matriz arenácea con intercalaciones de capas de areniscas, arcillolitas y lodolitas (Lozano, 2014).	Ambiente marino somero (Ortiz, 2020).	Estratigráficamente la base de la Formación se encuentra discordante con la Formación Hibácharo, mientras que al tope infrayace discordantemente Formaciones, sedimentos coluviales y eólicos del Cuaternario (Barrera, 2001)
Hibácharo	Mioceno medio-Mioceno Tardío (Bermudez, 2016)	evento transgresivo mediante una secuencia de lodolitas y limolitas negra-grises carbonosas intercaladas con coquinas y areniscas cuarzosas de grano fino con presencia de cemento calcáreo (Raasveldt, 1953; Ortiz, 2020).	Ambiente transgresivo (Bermudez, 2016).	Estratigráficamente la formación es suprayacida discordantemente por la Formación Tubará y el contacto inferior es concordante con la Formación Las Perdices (Barrera, 2001).
Las Perdices	La edad de la formación es del Oligoceno Superior hasta Mioceno Medio (Barrera, 2001).	una unidad compuesta principalmente de lodolitas, arcillolitas fisiles y areniscas cuarzosas con presencia de cemento calcáreo. Así mismo, hay gran presencia de microfauna de foraminíferos y radiolarios a lo largo de la secuencia (INGEOMINAS, 2011; Rodríguez, 2014).	ambiente marino en una cuenca restringida de profundidades batiales (Barrera, 2001; Rodríguez, 2014).	Estratigráficamente la base de la Formación se encuentra discordante con la Formación El Doce y hacia el tope se encuentra suprayacida concordantemente con la Formación Hibácharo (Barrera, 2001)

5. Zona de estudio.

La zona de estudio abarca seis puntos de muestreo en el norte del departamento del Atlántico, Colombia (Figura 3). El departamento del Atlántico se caracteriza por sus variaciones topográficas y geomorfológicas. Relieves montañosos al occidente, dónde afloran las Formaciones de Tubará e Hibácharo en las serranías de Capiro, Pajuancho (Piojó) y Tubará; Las planicies en la margen occidental de Barranquilla, donde se ubica la Formación Las Perdices; Los acantilados costeros al norte del departamento, como en caño dulce y el Cerro del Furú en Santa Verónica ((Rodríguez, 2014; Barrera, 2001).

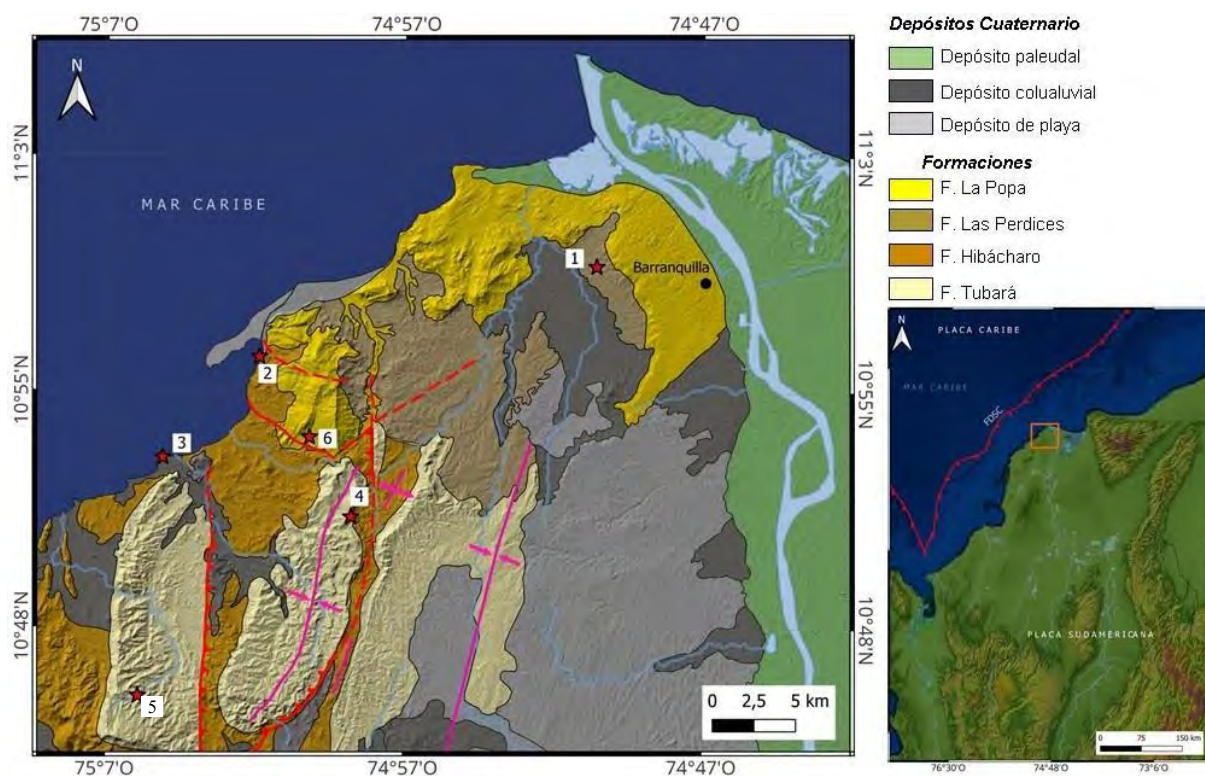


Figura 3. Mapa de unidades cronoestratigráficas de la zona de estudio, el recuadro naranja señala la zona de estudio al noroccidente Colombia. Las estrellas significan los puntos de muestreo. (1) Barranquilla; (2) Caño dulce; (3) Cerro del Furú; (4) Tubará; (5) Piojó; (6) CSL. (Unidades cronoestratigráficas proporcionada por SGC; SRTM 30 por USGS).

El clima del departamento es árido a semiárido, presentando temperaturas promedio del orden de 27.4 °C. Aunque la precipitación media varía entre 800-1000 mm/año, la región experimenta un déficit de agua debido a que la tasa de evaporación anual es de 2579 mm/año

(CIOH, 2010). Lo anterior favorece la presencia de suelos desecados con meteorización química, minerales evaporíticos y acumulación de partículas arcillosas (Montero et al., 2012).

6. Metodología.

6.1 Recopilación bibliográfica.

Para la realización de este proyecto, inicialmente se hizo una revisión de la literatura que respaldara el uso de arcillas como adsorbentes de metales pesados. Por esta razón la revisión consistía en una sucesión de etapas. La primera etapa consistía en la recopilación de artículos que definen los metales pesados y las características necesarias que se deben considerar al evaluar un material como un buen adsorbente de metales pesados. La segunda consistió en la revisión de artículos que respaldaron la consideración de las características de las arcillas como un factor importante para su utilización como adsorbentes de metales pesados. Por último, se realizó una revisión artículos geológicos donde discriminaran litologías arcillosas en el departamento del atlántico para poder realizar salidas de campo y posterior recolección de muestras.

6.2 Selección de puntos de muestreo y trabajo de campo.

Para seleccionar los lugares de toma de muestras se realizó una revisión de la literatura geológica del departamento del Atlántico que especificaran litologías de limo-arcillosas de fácil acceso para la posterior realización de trabajo de campo. Esta revisión permitió seleccionar seis lugares de muestreo, las cuales varían en geografía, topografía y geología (Tabla 2). Posterior a la selección de los lugares de muestreo, se procede a realizar las salidas de campo para la recolección de muestras. siguiendo el protocolo para muestreo de arcillas del Servicio Geológico Colombiano (2018). Los campos se realizaron en temporada de lluvia entre los días 13 y 15 de julio del 2023. Durante la recolección de cada arcilla se caracterizaron macroscópicamente observando características texturales de cada muestra. Así mismo se tuvieron en cuenta las litologías asociadas al estrato arcilloso para posteriormente dar un contexto geológico a cada arcilla.

Tabla 2. Recopilación bibliográfica de la geología de las zonas de muestreo.

Lugar de muestreo	Recopilación bibliografica
Barranquilla	<p>En laderas occidentales de Barranquilla afloran rocas de la Formación Las Perdices y La Popa separadas por areniscas friables de edad Plioceno. En el sector del barrio campo alegre y alameda se han encontrado litologías lodolitas y arcillolitas que pertenecen a la Formación Las perdices. Las arcillas se han descrito como fisiles, plásticas y de carácter expansivo, de color gris, verde oliva y amarillas. Las arcillolitas pueden tener ocurrencia de yeso y material calcáreo (Daza, 1970; Rodriguez, 2014).</p>
Tubará	<p>El municipio de Tubará cuenta con varias secciones tipo como la de Arroyo Tubará y la sección del flanco oriental del sinclinal. Ambas secciones contienen litologías arcillosas las cuales presentan variaciones de composición y textura (Barrera, 2001; Porta, 2003). Las arcillas que están en la sección del arroyo cuentan con un mayor contenido de materia orgánica y están más hacia la base de la formación. Por otro lado, las arcillas del flanco oriental están intercaladas y en ocasiones cubiertas por capas de areniscas de grano fino a grueso las cuales ocupan una posición estratigráfica más alta que correspondería al Plioceno medio (Bordine, 1974).</p>
Piojó	<p>En sector arroyo Piojó, más específicamente en la reserva natural “Los charcones” afloran cerca de 300 metros estratigráficos de la Formación Tubará. En este sector afloran areniscas subarcosicas de grano fino en capas gruesas de color amarillo y ocasionalmente bioturbadas. Así mismo, se presentan intercalaciones de calizas, concreciones de areniscas calcáreas, lodolitas y arcillolitas que pueden ser fosilíferas. Las arcillas son de color gris-negro con gran contenido de materia orgánica (Barrera, 2001; Ortiz, 2020)</p>
Chorro de San Luis	<p>Es una localidad en el corregimiento de Tubará donde afloran estrato arenosos y arcillosos levemente inclinados intercaladas con grainstones y calizas fosilíferas. Los estratos presentan una erosión diferencial producto del canal fluvial. Así mismo se menciona que la secuencia estratigráfica ubica la sección dentro de la Formación La Popa (Ibarguen, 2020).</p>
Caño Dulce	<p>Caño dulce es un depósito de playa que se encuentra al frente de un afloramiento de la Formación Hibácharo. Esta está ubicada estratigráficamente por encima de la Formación Las Perdices y está constituida por capas de arenita de grano fino a grueso de coloración café amarillentas con intercalaciones de arcillitas café amarillentas, con intercalaciones de arcillolita gris verde oliva en la base (Barrero, 2001; Bordine, 1974).</p>
Cerro del Furú	<p>Es un acantilado que se encuentra en el corregimiento de Santa Verónica. El afloramiento hace parte de la Formación Hibácharo en donde afloran hacia la base limos, limoarcillas y arcillolitas fisiles (Ortiz, 2020). Las capas son de muy delgadas, de color gris verde oliva con materia orgánica y fragmentos de moluscos. Para la sección de Cerro Furú se le asigna una edad de Mioceno Medio a Superior (Barrero, 2001).</p>

6.3 Preparación de muestras

La mayoría de muestras de arcilla tenían contenido de materia orgánica e impurezas que pueden ocasionar que las mediciones consiguientes no fueran concisas ni confiables. Por lo tanto, las arcillas pasaron por un proceso de limpieza y purificación para mejorar la precisión de los análisis posteriores. El proceso por el cual fueron sometidas las muestras consistió en las siguientes etapas:

- **Macerado y secado inicial:** debido al tamaño de las muestras, las muestras fueron maceradas y disgregadas para obtener un tamaño de grano menor a la inicial. Luego la muestra “Bulk” es secada en un horno a 105 °C durante 24 horas con el fin de evaporar el contenido de agua de las muestras (Macias-Quiroga, 2018).
- **Triturado y tamizado:** Parte de las muestras son pasadas por un triturado en un mortero de agata y luego pasada por un tamiz No° 230 (63 micras) con la finalidad de tener un sedimento de fracción limo-arcillosa (Rodriguez, 2014; Perales et al, 2013).
- **Extracción de óxidos de hierro:** Para identificar en análisis posteriores la mayor cantidad de minerales que componen las litologías arcillosas se evitó la descomposición de carbonatos con ácidos. Por lo cual se optó mediante un imán de neodimio la extracción de los óxidos de hierro.
- **Tratamiento con peróxido de hidrogeno (H₂O₂) y lavado con agua desionizada:** Una vez obtenida todas las fracciones limo-arcillosas no tratadas, se evaluó si el contenido de materia orgánica de las muestras era alto. Por lo tanto, para la oxidación de la materia orgánica a cuatro (SL, CD, P y CF) de las ocho muestras se les aplicó un tratamiento con 250 ml de H₂O₂ al 30% calentándose a 50 °C durante 24 horas para luego ser lavadas 5 veces con agua desionizada (Figura 4). Las otras 4 muestras fueron sometidas a un lavado con agua desionizada en un agitador magnético durante 2 horas, esto con el fin de

arrastrar cualquier contaminante soluble en agua (Ha Thuc et al, 2010; Gong et al, 2015; Perales et al, 2013).

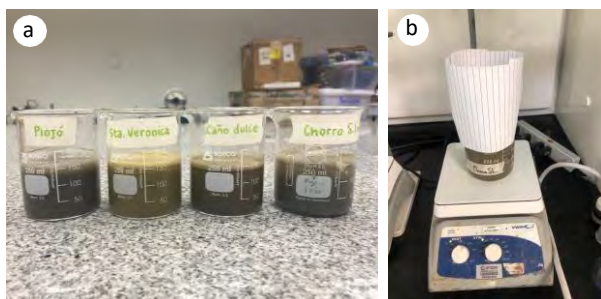


Figura 4. a) Muestras tratadas con peróxido de hidrogeno. b) tratamiento con calor.

- **Centrifugado y extracción de la fracción arcilla:** Mediante una centrifuga Hettich Rotofix 32 las muestras se proceden a centrifugar (Figura 5). Para este proceso se siguió la metodología propuesta por Ha Thuc et al (2010). Se toma de cada muestra 10 gr de arcilla con 20 ml de agua desionizada y se someten a un proceso de centrifugado de 1500-2000 rpm durante 10 minutos. Por último, se extrae la fracción arcilla que al ser partículas más finas su tiempo de caída al fondo del tubo de centrífuga es más lenta y por lo tanto quedan por encima de partículas más gruesas. Este proceso se realizó 3 veces para tener una muestra representativa de cada lugar.

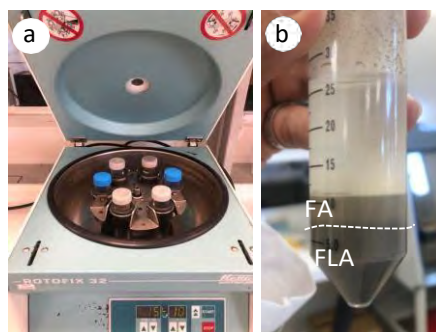
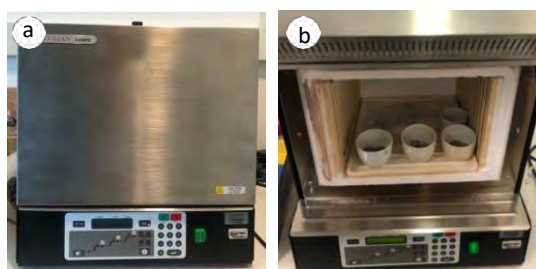


Figura 5. a) centrifuga Hettich Rotofix 32 con muestras. b) Separación entre FA y FLA.

- **Separación y secado de la fracción arcilla y limoarcillosa purificadas:** Luego de la extracción de la fracción fina y gruesa se procede a ponerlas en un secado a 70 °C durante 12 horas. Posterior a esto nuevamente se tritura en un mortero de ágata y se pasa

por el tamiz No° 230 (63 micras) con el fin de tener en los dos casos tamaños de partículas lo más homogéneos pos posibles.

- **Calcinación:** Se toman 10 gramos de cada fracción arcilla y se colocan en crisoles de 30 ml para posteriormente colocarlas en un proceso de calentamiento en una mufla DENTSPLY Vulcan 3-550 (Figura 6). Para la calcinación se utilizó una rampa de calentamiento de 3 °C/min desde 24 °C hasta 550 °C, temperatura que se mantuvo constante por 3 horas y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. El proceso de calcinación se realizó con 3 intenciones específicas: La primera, para la eliminación de materia orgánica que no se haya perdido con el tratamiento de peróxido (Ha Thuc, 2010). La segunda para identificar los minerales arcillosos junto a sus cambios de fases e intensidades de cristalización de los minerales presentes (Rodriguez, 2014). La tercera para analizar el desplazamiento de la señal correspondiente al plano (d_{001}) con el fin de calcular el aumento de la misma para medir cambios en los espaciamientos de las arcillas (Perales et al, 2013). El proceso de calcinación se repitió 3 veces y luego se homogenizaron las muestras con el fin de tener valores promedio que garanticen unos



valore más precisos y confiables.

Figura 6. a) DENTSPLY Vulcan 3-550. b) Muestras en la mufla.

Una vez finalizada la preparación de muestras se obtiene para cada lugar de muestreo una fracción arcilla, una fracción limo-arcillosa y una fracción calcinada a 550°C. Cabe recalcar que el uso de las dos fracciones sin calcinar fue para analizar los minerales presentes en cada una de

las dos muestras y determinar si la extracción de la fracción de tamaño arcilla es necesaria para el estudio de los minerales arcillosos.

6.4 Caracterización.

Las muestras purificadas pasaron por un proceso de caracterización para poder tener información acerca de las propiedades composicionales, cristalográficas y microestructurales de los minerales que las componen. Para la caracterización se usaron las siguientes técnicas:

➤ **Difracción de rayos X (DRX):** Para identificar la mineralogía y estructura cristalina de minerales arcillosos se usó un Difractómetro de rayos X (DRX) Bruker D8 Discover con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54060 \text{ \AA}$) (Figura 8). El difractómetro utiliza rayos X los cuales tienen la misma longitud de onda (orden de 1 \AA) que el espaciamiento de los planos atómicos de los cristales. Para la determinación de la orientación de los planos atómicos depende tanto de la longitud de onda de los rayos X como del espaciamiento entre los planos atómicos del cristal. Es por eso que el DRX es utilizado para el estudio de estructuras cristalinas, así como las fases mineralógicas que componen las muestras.

La máquina proporciona un haz de rayos X a una determinada longitud de onda (λ) que atraviesa varios planos cristalinos y si son de una misma fase mineral el espaciado es constante (d); En cada plano atómico una parte del haz es adsorbida por átomos individuales que irradian ondas en varias direcciones, este proceso se le conoce como difracción; Algunas de estas ondas están completamente en fase (n) y pueden ser interpretadas como una onda resultante de la reflexión del haz incidente (θ) (Figura 7) (Mitchell y Soga, 2005). La anterior relación se le conoce como la Ley de Bragg y se representa como:

$$n\lambda = 2\text{sen}\theta \qquad \text{Ecuación (1)}$$

La ley de Bragg menciona que como no existen dos minerales que tengan un mismo espaciamiento entre planos interatómicos que estén en tres dimensiones, los ángulos a los que ocurre la difracción pueden ser utilizados para la identificación de minerales. Por tal motivo el DRX sirve para la identificación de minerales arcillosos debido a que el espaciamiento d_{001} es característico para cada grupo mineral (Mitchell y Soga, 2005).

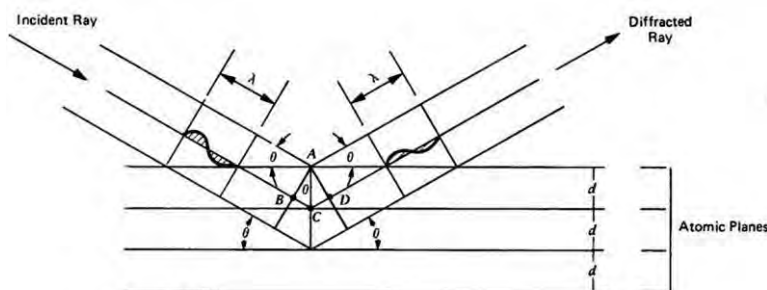


Figura 7. Representación de las condiciones geométricas de la difracción de rayos X en los electrones de un plano atómico según la ley de Bragg (Tomada de Mitchell y Soga, 2005).

Los ensayos de DRX se realizaron mediante una preparación de montaje con 1.5 gramos por cada muestra. En donde cada fracción se trituraba con un mortero de ágata durante 5 minutos, para luego ser colocada en un portamuestra de 25 mm de diámetro y ser aplanado lo más posible para por último remover el exceso de sedimento de la superficie con una lámina de vidrio. Los análisis se realizaron siguiendo las siguientes condiciones: 1) un rango de medición 2θ entre 5° - 90° . 2) Un tamaño de paso de $0.03^\circ/2$ seg.

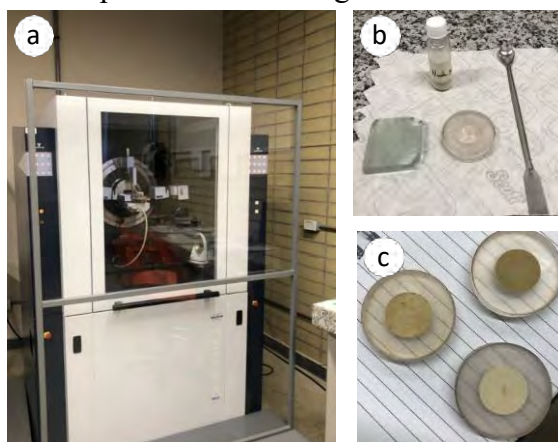


Figura 8. a) Difractómetro Bruker D8 Discover. b) Implementos para el montaje de las muestras. c) Muestras preparadas.

Los difractogramas resultantes se analizaron por medio de programas de software, Diffrac EVA, TOPAS y Origin2023b:

El programa de software Diffrac.EVA permite identificar cualitativamente posibles fases cristalográficas presentes en el material arcilloso mediante la correlación del patrón de difracción experimental obtenido y los patrones de difracción ya existentes que se encuentran en bases de datos. En este caso se utilizó la base de datos PDF (Powder Diffraction File). El programa permite comparar y determinar que estructuras y fases de la base de datos se emparejan y relacionan mejor con el difractograma experimental. Una vez encontradas las fases minerales se procede a extraer los CIF (Crystallographic Information File) en la base de datos ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) con el fin de tener la información cristalográfica de los minerales presentes en las muestras.

Por otro lado, mediante TOPAS se realiza el refinamiento Rietveld al difractograma experimental. Este refinamiento permite determinar de manera semicuantitativa que tanto se puede correlacionar la cristalografía de las fases identificadas en Diffrac.EVA con el patrón de difracción obtenido, mediante índices de ajuste denominados R-factors. El refinamiento de Rietveld permite tener con mayor exactitud los parámetros cristalográficos de una fase mineral por medio de un modelo teórico que se ajusta al patrón experimental mediante el método de mínimos cuadrados (Toby, 2006). Para la comprobar la calidad del refinamiento se verifican los índices de ajuste (R_{exp} : Expected R-factor; R_{wp} : Weighted profile R-factor; GOF: Goodness Of Fite). En donde $R_{exp} < R_{wp}$ pero ambos por debajo del 10% y $1 \leq GOF^2 \leq 4$, lo cual indicaría que el refinamiento realizado es un modelo (Toby, 2006).

Por ultimo mediante el programa Origin2023b se calcula el índice de cristalinidad (CI) de las distintas muestras arcillosas. EL índice de cristalinidad denota que cuan cristalina es la muestra mediante el difractograma obtenido en el DRX. El “CI” es un análisis cuantitativo basado en áreas de picos del difractograma experimental en donde relaciona el área bajo la curva de las distintas fases cristalinas y el área bajo la curva de las fases cristalinas y amorfas del difractograma.

➤ **Microscopio Electrónico de Barrido (SEM):** Para esta caracterización se utilizó un microscopio de barrido JEOL JSM-5600 (Figura 9). El SEM opera mediante la generación de un haz de electrones a partir de una fuente de emisión, con un filamento de tungsteno. Estos electrones son enfocados y controlados mediante lentes electromagnéticas para impactar las muestras de arcilla de manera precisa (Renau-Piqueres et al, 1994). Luego, se realiza un barrido del haz de electrones sobre la muestra, generando electrones secundarios y retrodispersados que son detectados y utilizados para crear imágenes de alta resolución de la superficie de la muestra (Ipohorski et al, 2013). Estas imágenes proporcionan detalles a nivel nanometrico que permite estudiar la microestructura, textura y hábitos que tengan los minerales que compongan la muestra. Para el estudio se montaron las muestras en portamuestras cilíndricos de cobre a los cuales se les adecuó en su superficie una cinta de magnetita doble cara. Luego, los portamuestras se colocan en el SEM a 20Kv y un amperaje entre 50-55 A. Por último, se utiliza el lente de

zoom ajustable a X1000 para vista general de las muestras y X2000 para observar estructuras mucho más definidas.

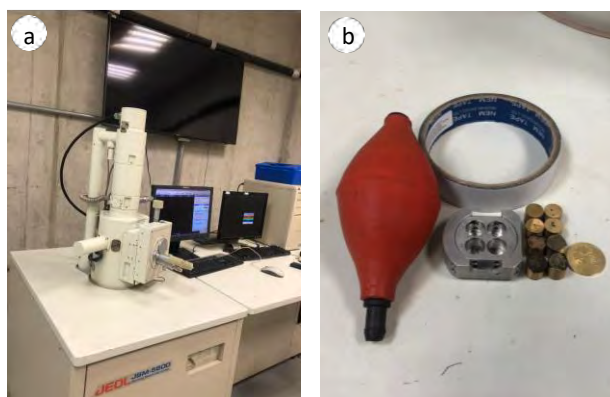


Figura 9. a) Equipo SEM JEOL JSM-5600. b) Implementos para el montaje de las muestras.

7. Resultados.

7.1 Geología y caracterización macroscópica de las muestras de campo.

Barranquilla: En este punto se tomaron dos muestras identificadas como ALA_1 y ALA_2 en una cantera ubicada en el sector alameda ($10^{\circ}59'27.28''N$; $-74^{\circ}50'5033.55''W$). En este sector se encontró un afloramiento con 3 estratos principales los cuales se encontraban con una meteorización moderada a alta. El estrato “A” es suelo con resto de materia orgánica. El estrato “ALA_2” y “ALA_1” presentan una laminación paralela característico de los minerales arcillosos y limosos generados por procesos de decantación (Bridge, 1978). Los estratos presentan grietas de disecación rellenas por carbonato de calcio ($CaCO_3$) y posible yeso. Ambos estratos presentan un tamaño de grano limo-arcilloso. El estrato B tiene un mayor enriquecimiento de carbonato con respecto al estrato A, lo anterior se puso comprobar con la cantidad de efervescencia de la roca con el ácido clorhídrico. Así mismo, el estrato “ALA_1” presenta menos contenido de agua, mayor nivel de agrietamiento y menor plasticidad con respecto al estrato “ALA_1”. En el estrato “ALA_2” se presentan organismos (Figura 10 b) que

han perdido su estructura interna intercambiada por iones disueltos, por lo cual se presentan en nódulos de carbonato de calcio.

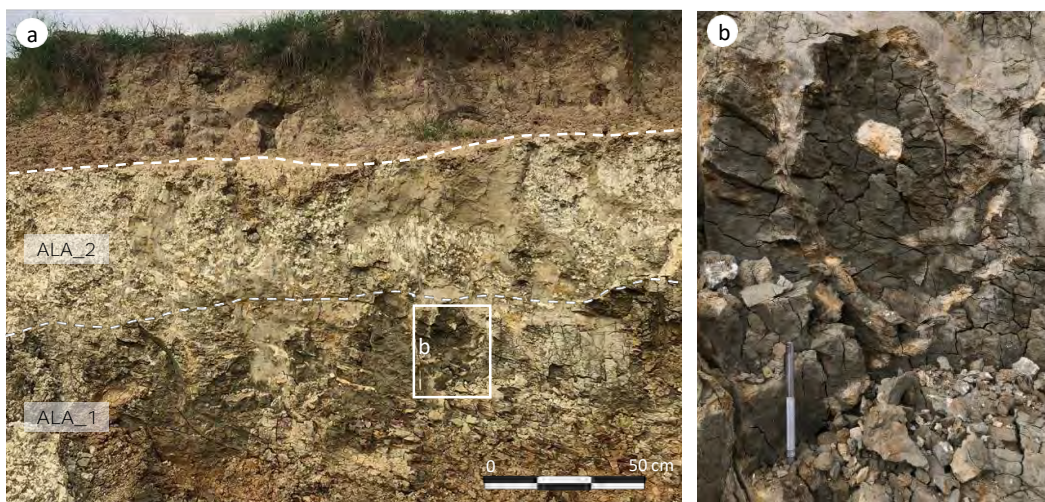


Figura 10. a) Estratos en los que fueron tomadas las muestras. b) Nódulos de calcita.

Caño dulce (CD): En este lugar aflora una secuencia inclinada que presenta una erosión diferencial entre las arcillas y areniscas. En la base del afloramiento aparecen una capa de areniscas de grano fino a medio con una selección buena a moderada, con granos subangulares a subredondeados. La roca reacciona al ácido clorhídrico esto por la presencia de carbonato por una matriz con contenido de bioclastos de tamaño fino y un posible cemento calcáreo. Las areniscas presentan una laminación entrecruzada en artesa puesto que las caras de avalancha parecen cortar transversalmente la corriente.

Por encima de las areniscas aparece la litología arcillosa. En esta capa se tomó la muestra de arcilla “CD” ($10^{\circ}56'28.77''N$; $-75^{\circ}1'40.53''W$). La capa de presenta una estratificación mixta (heterolítica) tipo flaser y ondulosa (Figura 11). En donde se presenta una alternancia simétrica y regular entre unas areniscas finas a medias de color amarillo y unas arcillas laminadas de color gris. Lo anterior ocurre en antiguos depósitos de playa en donde ocurrieron procesos de difusión mareal. La movilización de las arenas con generación de ondulas ocurre en las condiciones de mayor energía, mientras que en las condiciones de baja energía las arenas son

cubiertas por unas delgadas capas de arcilla acumulada por procesos de floculación y/o decantación (Reineck y Wunderlinch, 1968).

Por encima de las arcillas aparece una delgada capa de arenisca calcárea estratificada, moderadamente seleccionadas con un armazón compuesto por valvas desarticuladas y algunos fragmentos de bioclastos que tienen una matriz de arena media a gruesa subangular.

Hacia el tope se presenta una intercalación entre areniscas calcáreas y areniscas masivas que presentan una erosión diferencial muy marcada en las partes donde queda expuesta a una antigua acción del oleaje y viento.

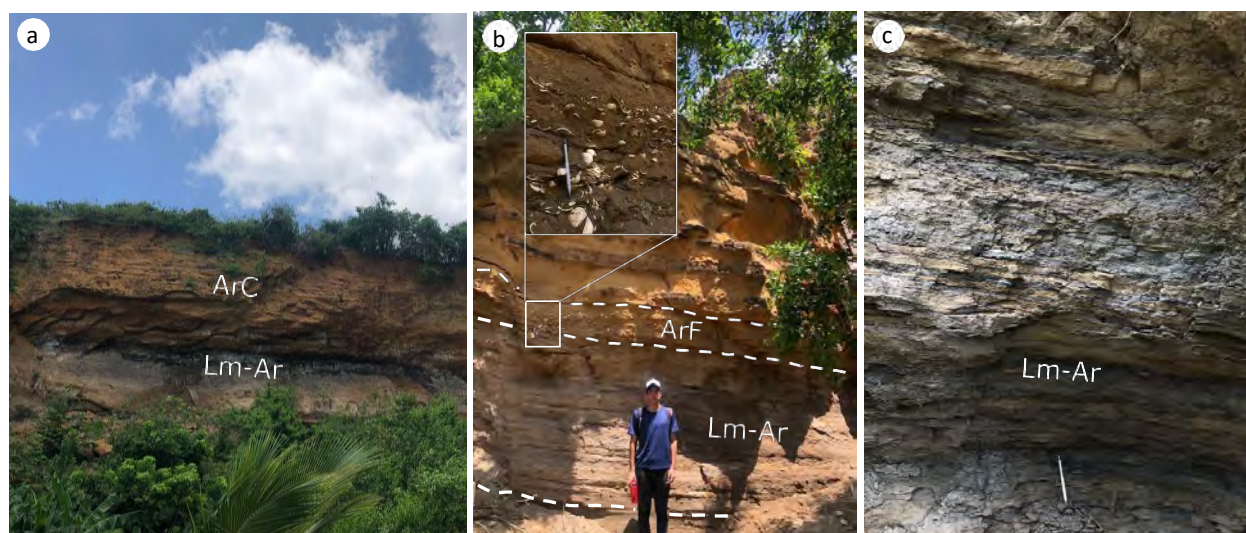


Figura 11. Imágenes identificación de litologías asociadas para ‘CD’. a) Litología inferior erosionada. b) Capa de arenisca fosilífera suprayaciendo las arcillas y arenisca-limosa. c) Litología de extracción de muestra. ArC: Areniscas masivas y fosilíferas; ArF areniscas fosilíferas(Bivalvos); Lm-Ar: Heterolita.

Cerro del Furú (CF): En este lugar se tomó la muestra de arcilla “CF” ($10^{\circ}53'11.09''N$; $-75^{\circ}4'51.25''W$). CF es una muestra homogenizada entre dos litologías arcillosas que representan distintos ambientes de depositación (Ortiz, 2020). La primera se tomó donde se presentan intercalaciones entre capas de areniscas y limo-arcillas (Figura 12 b-c). Las areniscas

son laminadas de color amarillo y granos subredondeados con una moderada selección. Las capas limo-arcillosas de color gris oscuras presentan una laminación plano paralela regular y presentan agrietamiento por desecación a causa de la motorización al estar expuesta a la acción del viento. Las litologías asociadas podrían representar a un depósito de prodelta proximal a frente deltaico (Ortiz,2020; Bhattacharya,2020).

La segunda se tomó en capas arcillosas grises oscuros (Figura 12 a), las cuales presentan bioturbación baja a moderada con contenido de detritos vegetales. Las capas aparecen en sets tabulares y con gradación grano creciente. Estas características se dan por procesos de decantación y/o floculación los cuales fueron depositados por disminución en la corriente de densidad hacia el lecho (Branney y Kokelaar, 1992). Así mismo, este tipo de laminación sepudo dar por un proceso de deformación en litologías finas por escape de fluidos en periodos de sequía. Las litologías asociadas podrían representar un ambiente deposicional característico de los prodelta (Ortiz,2020; Collinson y Thomson, 1989).

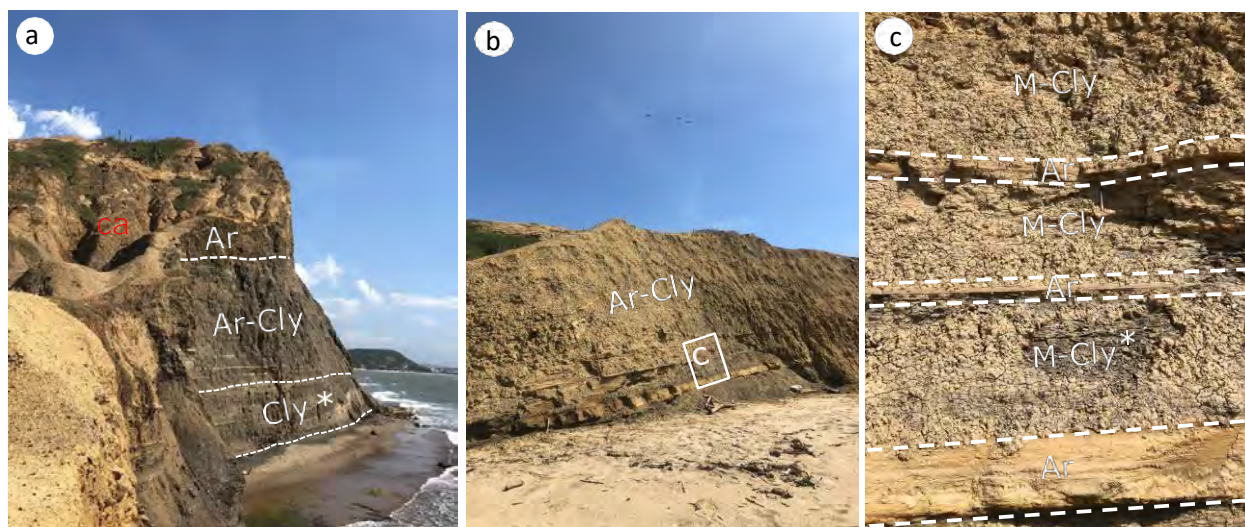


Figura 12. Imágenes identificación de litologías asociadas para 'CF'. a) Secuencia del frente del afloramiento. b) Parte anterior del afloramiento. C) Secuencia de la parte anterior del afloramiento. Ar: arenisca; Clay: arcilla; M-Clay; arcilla con alta meteorización y disecación; Ca: cárcavas.

Tubará (TB): La muestra “TB” ($10^{\circ}52'15.62''N$; $-74^{\circ}58'38.46''W$) se tomó en un estrato arcilloso de color gris verde oliva, con contenido de carbonato y con laminación ondulosa continua (Figura 13). El estrato presenta bioturbación de baja a moderada y con abundantes fragmentos de hojas. La arcilla presenta una textura clástica con una fractura concoidea y una plasticidad moderada. En el mismo estrato arcilloso se presenta un precipitado de carbonato de calcio que se aprecia como en una capa blanca superficial. Así mismo, el estrato arcilloso se encuentra cubierto por una espesa capa de cuarzo arenita de color amarillo de bien a moderada selección de grano fino-medio. La asociación litológica podría representar un ambiente transicional de laguna costera a un depósito de frente de playa superior (Molinares, 2007)



Figura 13. Imágenes identificación de litologías asociadas para ‘TB’. a) Secuencia litológica de afloramiento. b) y c) diferentes muestras tomadas en distintos puntos del afloramiento para homogenizar. Ar: arenisca; M-Cly: arcilla meteorizada.

Piojo (P): La muestra “P” ($10^{\circ}45'23.56''N$; $-75^{\circ}5'38.51''W$) se tomó en una litología arcillosa gris-oscuro con gran contenido de materia orgánica, la cual presenta una laminación plano-paralela regular (Figura 14). Esta capa se encuentra infrayaciendo una espesa capa de arenisca calcárea que se presenta como concreciones elípticas aplanadas bien compactadas de color gris-oscuro azulado. Hacia al tope se encuentran unas calizas clasto soportadas con gran contenido de bioclastos (conchas) que tienen un tamaño mayor a 2mm por esto se clasifica la

roca como rudstone (Dunham,1962). La litología de arcillas podría representar un frente playa inferior donde dominan los procesos de decantación y floculación de sedimentos en suspensión. Las areniscas calcáreas de laminación plano-paralela podrían sugerir un frente de playa superior donde se depositan por corrientes de alto régimen de flujo característico de la zona de swash (Ortiz, 2020; Clifton, 2007). Mientras que las calizas fosilíferas representarían depósitos de tormenta donde el arrastre de bioclastos costa adentro necesita corrientes de mayor energía (Sarkar y Koner,2020). Sin embargo, el contacto entre las areniscas y calizas podría representar una superficie transgresiva.

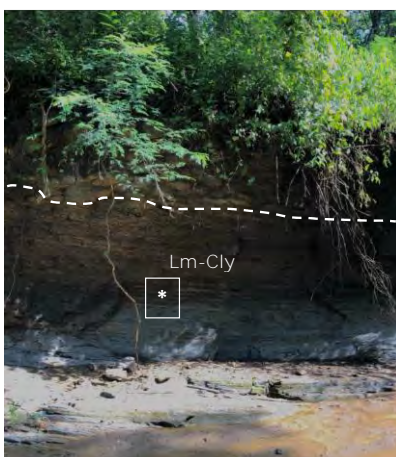


Figura 14. . Arcilla recolectada en Piojó.

Chorro de san Luis (SL): Se tomó la muestra “SL” ($10^{\circ}53'51.69''N$; $-75^{\circ}0'0.90''W$) en donde se encontraba una litología de lecho arcillosa de color gris-oscuro (Figura 15). La arcilla tiene gran contenido de materia orgánica, con reacción al ácido y alta plasticidad. Esta litología se encuentra infrayaciendo unas intercalaciones de capas levemente inclinadas y estratificadas de grainstones y areniscas fosilíferas. Las calizas terrígenas de color amarillo tienen dominancia de fragmentos líticos de tamaño fino a medio bien consolidada. Mientras que las calizas fosilíferas de color amarillo con contenido de valvas desarticuladas tienen una matriz arenosa poco consolidada. Las capas están expuestas en un canal de arroyo, lo que causa que se erosionen

progresivamente los estratos menos consolidados y genere una apariencia de erosión diferencial. Lo anterior condiciona la composición de las arcillas al tener un remanente de las capas suprayacentes.



Figura 15. Arcilla recolectada Chorro de San Luis.

7.2 Patrones de difracción de rayos X.

En primer lugar, previo a llevar a cabo el análisis de los patrones, se obtuvo una muestra de bentonita pura, suministrada por CALCAREOS S.A. Esto con el propósito de contar con una muestra de referencia que facilitara la identificación de las fases minerales presentes en las muestras recolectadas en campo. A continuación, se presentan los patrones de difracción de rayos X de cada una de las muestras tomadas donde se comparan las muestras en fracción limo-arcilla, fracción arcilla y fracción arcilla calcinada a 550 °C. Además, a partir de los patrones se identificaron las fases cristalinas, incluyendo su porcentaje en peso (Wt%) y los parámetros como el factor R esperado (R_{exp}), R calculado (R_{wp}) y el índice de bondad (GOF) de cada una de las muestras. Por otro lado, se determinan los parámetros de red (a, b, c) de las estructuras cristalinas reconocidas, esto con el fin de examinar la disposición tridimensional de los átomos en las fases minerales de cada una de las muestras (Tabla 1-8, Anexos).

➤ **Muestras de bentonita y de la Formación La Popa (B y SL)**

En la Figura 16, se comparan los difractogramas de las distintas fracciones de bentonita y se comparan con la muestra del Chorro de San Luis perteneciente a la Formación La Popa. Lo anterior con el fin de identificar mediante el patrón de difracción de la bentonita ciertas fases minerales presentes en las demás muestras. Siguiendo esto, se identificaron minerales similares, tales como cuarzo, albita montmorillonita. Sin embargo, ‘SL’ al ser una muestra natural, presentaba otras fases minerales como illita, pirita, calcita, caolinita. Aun así, las intensidades siguen el mismo patrón, en donde los minerales no arcillosos tienen más intensidades en los picos de la ‘FLA’. Mientras los minerales arcillosos tienen mayores intensidades en la ‘FA’, pero disminuyen en la ‘FA 550 °C’. Por último, en la ‘FA 550 °C’ los minerales no arcillosos aumentan las intensidades de sus picos, mientras que en las arcillas disminuyen, en especial la caolinita.

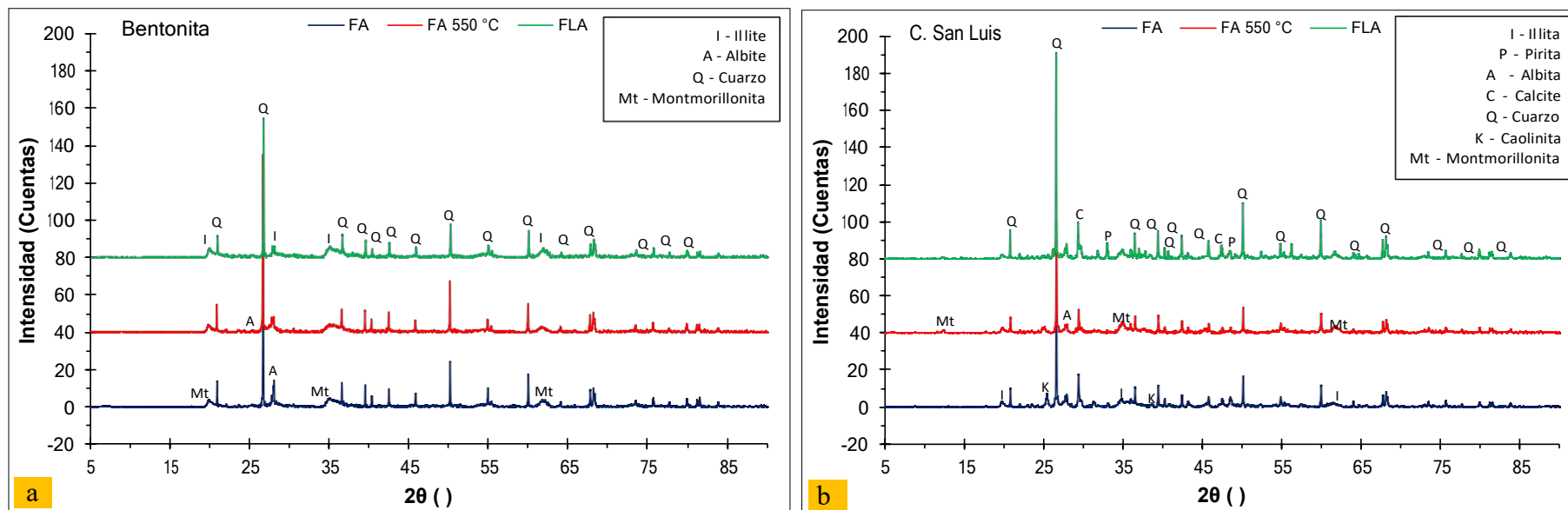


Figura 16. Patrones de difracción para las distintas fracciones de las muestras de bentonita y Chorro de San Luis. a) ALA_1; b) ALA_2; FA: Fracción arcilla; FLA: Fracción Limo-arcilla; FLA 550 °C: Fracción arcilla a 550°C.

➤ **Muestras de la Formación Las Perdices (ALA_1 y ALA_2)**

En la Figura 17, se comparan los difractogramas de las distintas fracciones en la zona de alameda pertenecientes a la Formación Las Perdices. En primer lugar, las muestras tienen una composición similar, exceptuando que ALA_2 tiene presencia de yeso y de picos mucho más intensos para la calcita. En segundo lugar, ambas muestras presentan picos mucho más intensos para minerales no arcillosos en la 'FLA'. Por otro lado, los minerales arcillosos son los que presentan un aumento de picos en la 'FA'. Por último, en la 'FA 550 °C' los minerales no arcillosos tienden a aumentar la intensidad de sus picos, mientras que en las arcillas tiende a disminuir, en es especial la caolinita. Además, en ALA_2 los picos de yeso desaparecen por completo a esta misma temperatura.

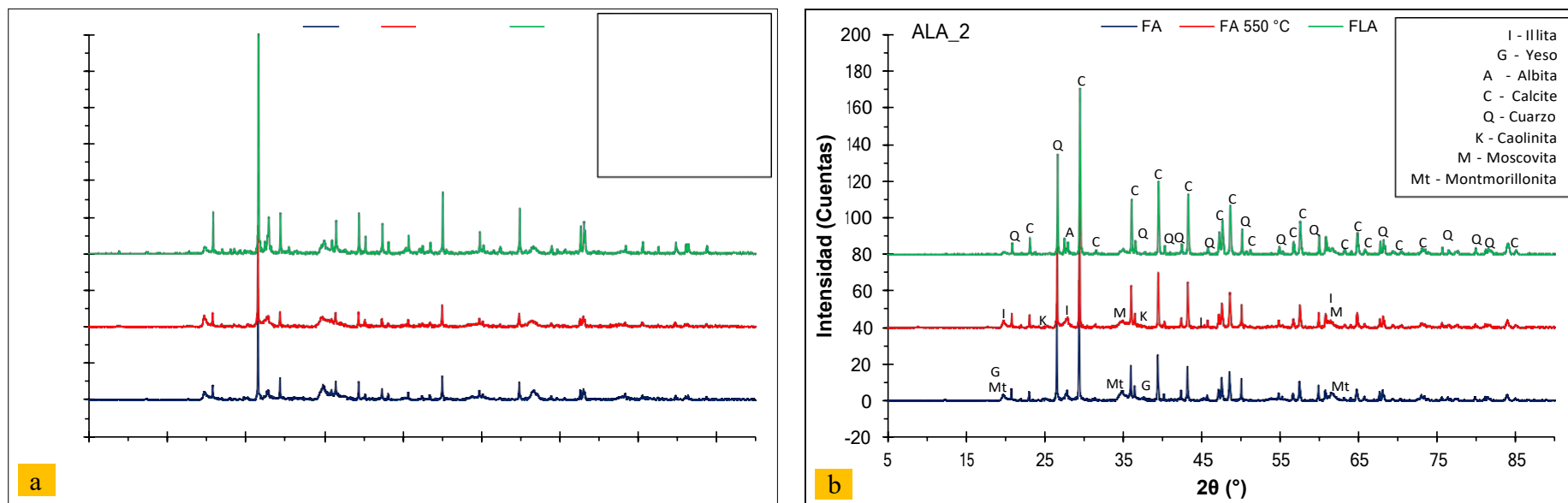


Figura 17. Patrones de difracción para las distintas fracciones de las muestras de la Formación Las Perdices, en Barranquilla. a) ALA_1; b)

ALA_2; FA: Fracción arcilla; FLA: Fracción Limo-arcilla; FLA 550 °C: Fracción arcilla a 550°C.

➤ **Muestras de la Formación Tubará (TB y Piojó)**

En la figura 18 se comparan los difractogramas de las distintas fracciones de las muestras tomadas en Tubará y Piojó, pertenecientes a la Formación Tubará. En primer lugar, las muestras tienen fases minerales similares, pero divergen en que 'TB' tiene presencia de moscovita y 'P' de ortoclasa. Además, difieren en intensidades de picos que podrían indicar cambios en los porcentajes de cristalinidad y posiblemente en porcentajes en peso de los minerales. Por ejemplo, con respecto a la illita, 'TB' presenta unas mayores intensidades que 'P' en todas las fracciones. Mientras que 'P' presenta mayores intensidades en sus picos para el cuarzo, albita y caolinita. Por último, en ambas 'FA 550 °C' los minerales no arcillosos tienden a aumentar la intensidad de sus picos, mientras que en las arcillas tiende a disminuirlos, en es especial la caolinita.

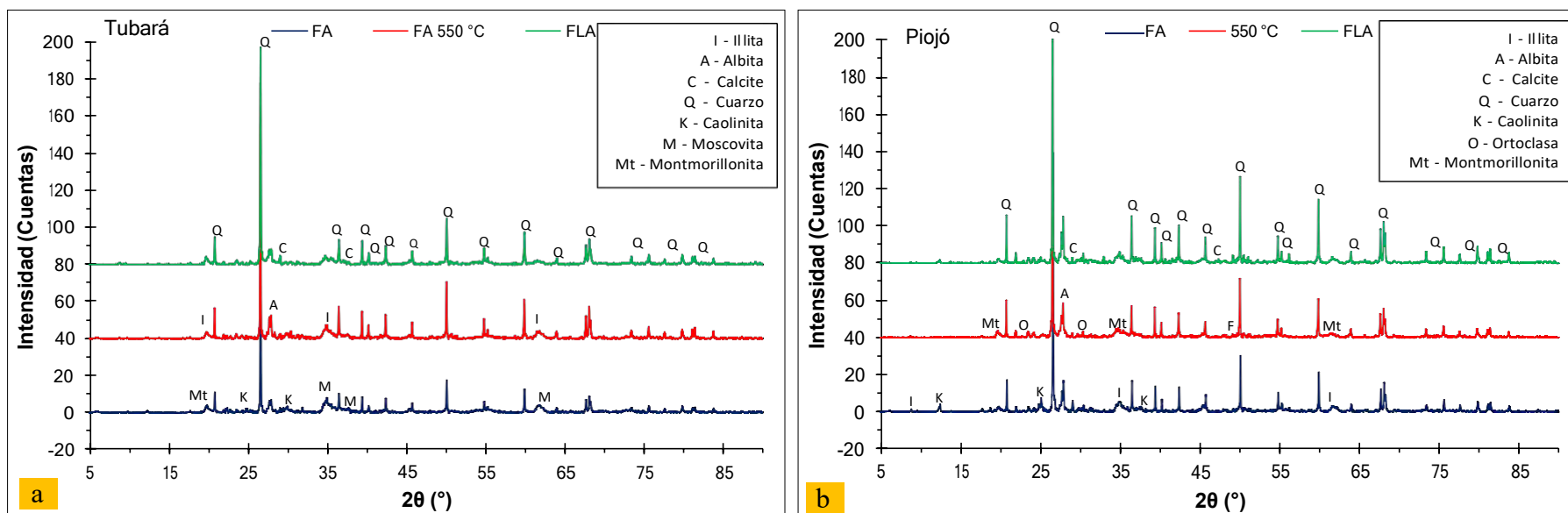


Figura 18. Patrones de difracción para las distintas fracciones de las muestras de la Formación Tubará. a) ALA_1; b) ALA_2; FA: Fracción arcilla; FLA: Fracción Limo-arcilla; FLA 550 °C: Fracción arcilla a 550°C

➤ **Muestras de la Formación Hibácharo (CF y CD).**

En la Figura 19, se comparan los difractogramas de las distintas fracciones de las muestras tomadas en Cerro del Furú y Caño Dulce, pertenecientes a la Formación Hibácharo. En primer lugar, las muestras tienen fases e intensidades de minerales similares. Sin embargo, por un lado 'CF' tiene presencia de moscovita, mientras que 'CF' presenta pirita que solo es reconocida en su 'FA'. Además de que 'CF' presenta picos más intensos de caolinita, illita y moscovita en 'FLA'. Aun así, las diferencias más notables es que 'CF' presenta más intensidades en picos de albita y 'CD' en calcita. Por último, en ambas 'FA 550 °C' los minerales no arcillosos tienden a aumentar la intensidad de sus picos, mientras que en las arcillas tiende a disminuirlos, en es especial la caolinita.

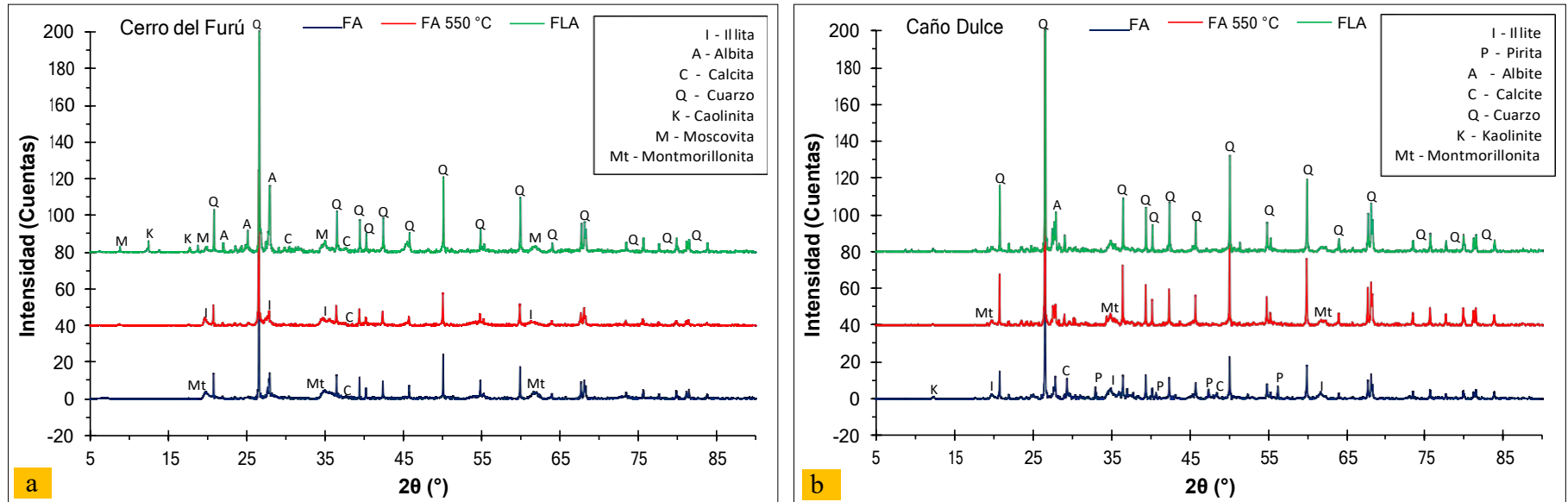


Figura 19. Patrones de difracción para las distintas fracciones de las muestras de la Formación Hibácharo. a) ALA_1; b) ALA_2; FA: Fracción arcilla; FLA: Fracción Limo-arcilla; FLA 550 °C: Fracción arcilla a 550°C

7.3 Resultados del método de Rietveld.

En la Figura 20, se presentan los porcentajes de peso (Wt% Rietveld) de los distintos minerales que hacen presencia en todas las muestras, tanto los arcillosos (b, d, f) como los no arcillosos (a, c, e). Los porcentajes de los minerales en las distintas fracciones siguen un patrón similar, en donde: Los minerales arcillosos (montmorillonita, caolinita e illita) tienen unos mayores porcentajes en peso con respecto a sí mismos en la fracción arcilla y disminuye en la misma fracción a 550 °C. Por otro lado, los minerales no arcillosos (cuarzo, albita y calcita) tienen unos mayores porcentajes en pesos con respecto a si mismo en la fracción limo-arcilla y fracción arcilla a 550 °C. Esto se debe a que los minerales arcillosos se presentan en una fracción menor y además en forma de alteración de minerales como el feldespato y algunas micas presentes en la muestra (Tabla 1-8, Anexos). Del mismo modo, en 'FA 550 °C' los minerales no arcillosos aumentan su porcentaje en peso posiblemente porque a estas temperaturas se encuentra más estables que las arcillas.

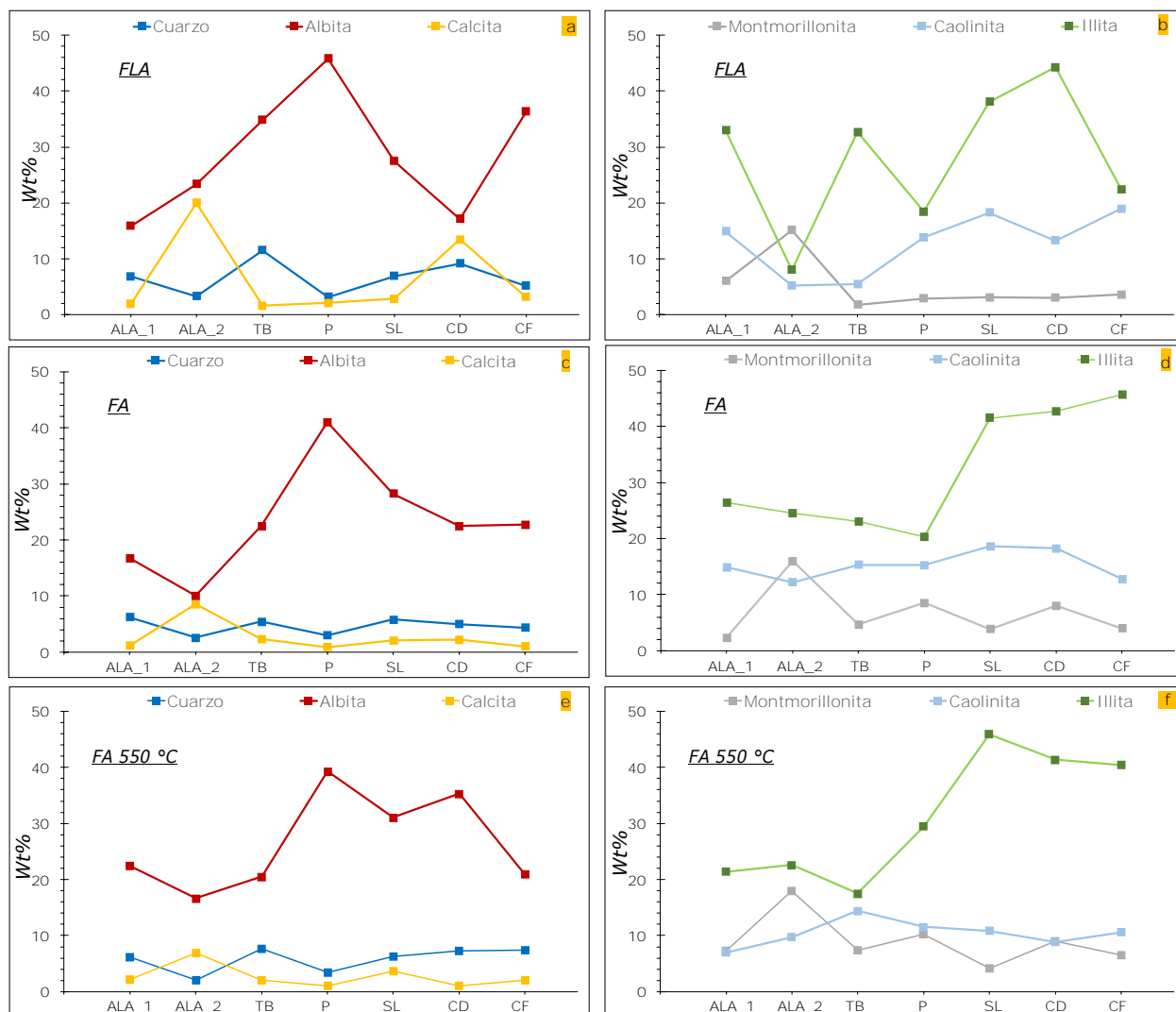


Figura 20. Porcentajes en peso en la fracción limo-arcilla (FLA), arcilla (FA) y a 550 °C (FA_550 °C) para los minerales arcillosos (MA) y no arcillosos (MN) presentes en todas las muestras. a) FLA para MN; b) FLA para MA; c) FA para MN; d) FA para MA; e) FA 550 °C para MN; f) FA 550 °C para MA.

7.4 Imágenes de las muestras en microscopio de barrido electrónico (SEM).

En esta sección se presentan las imágenes de SEM de la fracción arcilla (a), fracción calcinada a 550 °C (b) y minerales característicos (c) para cada una de las muestras recolectadas en campo y la muestra de control.

➤ Bentonita.

En la Figura 21, se comparan las distintas fracciones (FA-FA 500 °C) de la bentonita. En (a) se muestran una estructura tabular sub-anhedral y estructuras de láminas apiladas característico de los feldespatos y arcillas respectivamente. En (b) se aprecia el aglutinamiento de las arcillas (aCly) en hábito laminar subhedrales juntos a cuarzos (Qz) de grano más pequeño. Por último, en (c) se muestra un feldespato con hábito tabular con un agregado en su superficie.

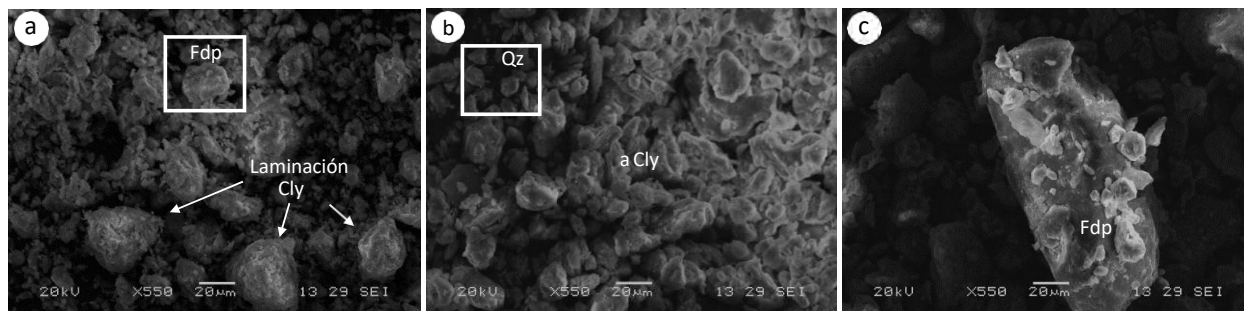


Figura 21. Imágenes de SEM Bentonita. (a) FA. (b) FA 550°C. (c) Mineral en FA. Qz: Cuarzo Fdp: Feldespato; Cly: arcilla; aCly: aglutinamiento de minerales arcillosos.

➤ ALA_1

Para la muestra ALA_1, se comparan las microtexturas de las distintas fracciones (FA-FA 500 °C) (Figura 22). En (a) se muestra una estructura bipiramidal hexagonal del cuarzo (Qz) y un cristal con hábito escaloendricos de calcita (C). Además de laminadas xenofórmicas escalonadas representativas de las arcillas (Cly) y láminas subhedrales de la moscovita (M). En (b) se aprecia un aglutinamiento masivo de los minerales arcillosos. Por último, en (c) se muestra como partículas de arcillas, que varían entre 2-10 µm, se organizan para formar una estructura de láminas apiladas mucho más grande, de tipo edge-face.

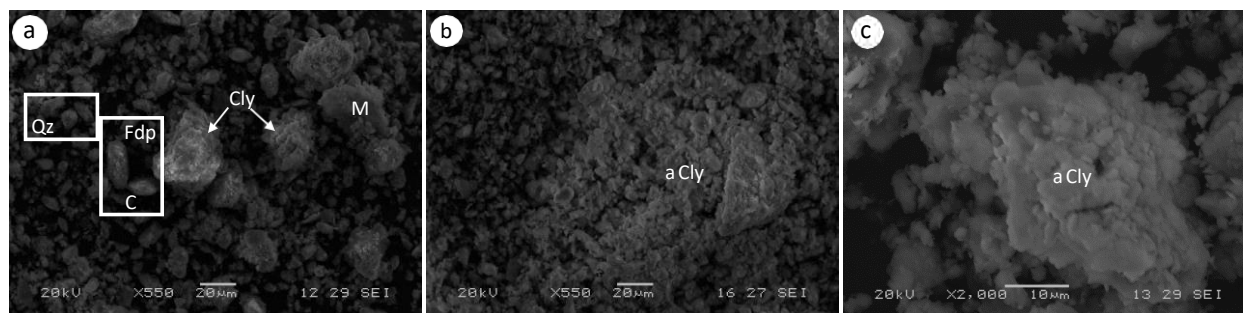


Figura 22. Imágenes de SEM ALA_1. (a) FA. (b) FA 550°C. (c) Mineral en FA 550 °C. Qz: Cuarzo; C: Calcite; Cly: arcilla; aCly: aglutinamiento de minerales arcillosos; M: Moscovita Fdp: Feldespato.

➤ ALA_2

En la Figura 23, se comparan las distintas fracciones (FA-FA 500 °C) de la muestra ALA_2 de barranquilla. En (a) se muestran estructuras de láminas apiladas en arcillas (Cly) y una estructura de feldespato (Fdp) granular xenofórmica. En (b) se aprecia un aglutinamiento masivo de los minerales arcillosos. Por último, en (c) se muestran estructuras romboédricas de la calcita (C), hábitos prismáticos del cuarzo (Qz) y pequeñas láminas sub-anhedrales de minerales de arcilla (Cly).

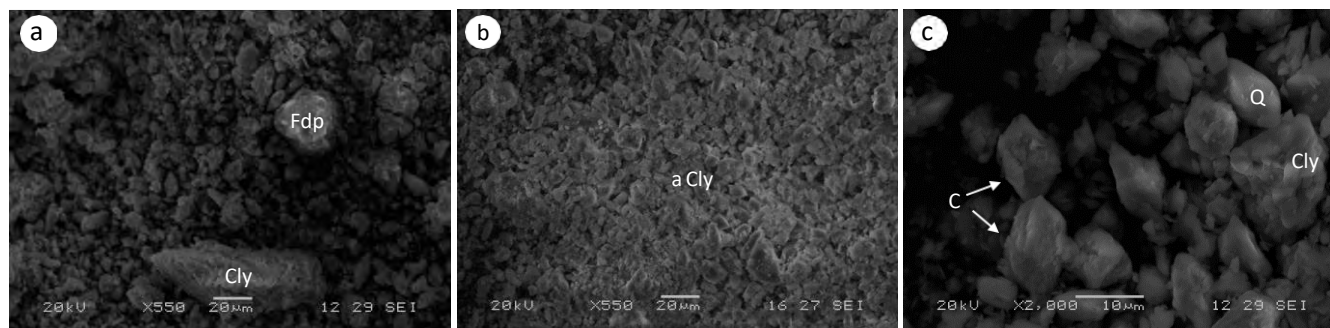


Figura 23. Imágenes de SEM ALA_2. (a) FA. (b) FA 550°C. (c) Mineral en FA 550 °C. Qz: Cuarzo; C: Calcite; Cly: arcilla; aCly: aglutinamiento de minerales arcillosos; Fdp: Feldespato.

➤ Tubará (TB).

La comparación entre las diferentes fracciones (FA-FA 500 °C) de Tubará se ilustra en la Figura 24. En (a) Se evidencian partículas de láminas sub-euhedrales individuales de moscovita y subhedrales apilados de caolinita e illita, junto con una estructura prismática de cuarzo (Qz).

En (b) se muestra un aglutinamiento masivo de minerales arcillosos, Por último, en (c) se exponen estructuras de habito laminares asociadas a moscovita (M).

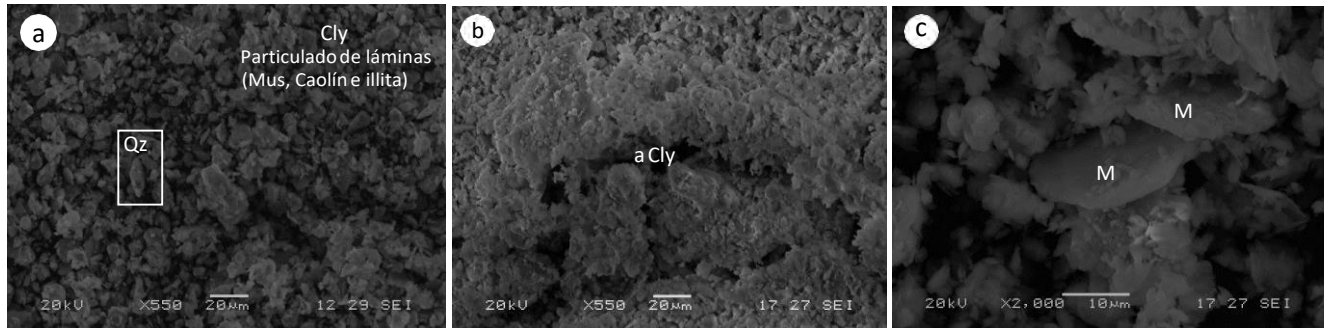


Figura 24. Imágenes de SEM Tubará. (a) FA. (b) FA 550°C. (c) Mineral en FA. Qz: Cuarzo; Cly: arcilla; aCly: aglutinamiento de minerales arcillosos; M: Moscovita.

➤ Piojó (P).

En la Figura 25, se comparan las distintas fracciones (FA-FA 500 °C) de Piojó. En (a) se muestran estructuras laminares individuales de la moscovita (M), tabulares del feldespato (Fdp), laminares sub-anhedrales apiladas de las arcillas (Cly). En (b) se aprecia un aglutinamiento masivo de los minerales arcillosos en forma de clusters y de tipo Face-Face. Por último, en (c) se muestran laminas individuales sub-euhedrales de la caolinita

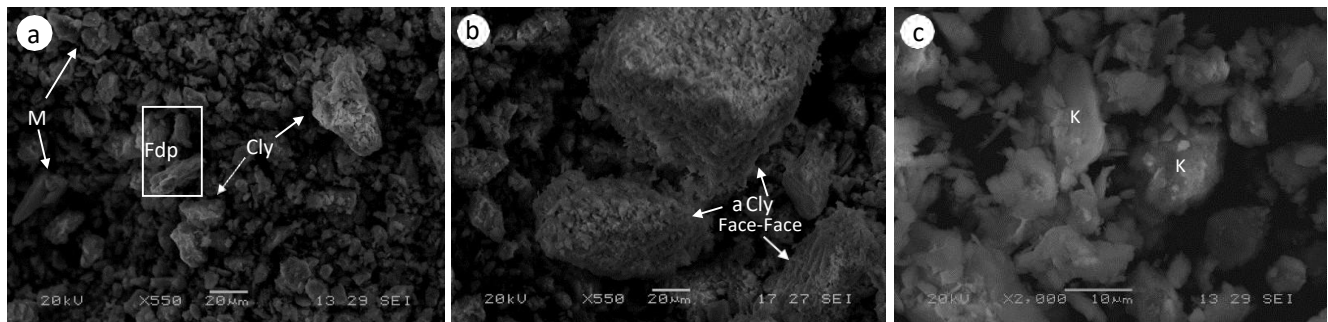


Figura 25. Imágenes de SEM Piojó. (a) FA. (b) FA 550°C. (c) Mineral en FA. Cly: arcilla; aCly: aglutinamiento de minerales arcillosos; M: Moscovita Fdp: Feldespato; K: Caolinita.

➤ Chorro de San Luis (SL).

En la Figura 26, se comparan las distintas fracciones (FA-FA 500 °C) del Chorro de San Luis. En (a) se muestran una intercalación de láminas sub-anhedrales y una estructura

fibrosa característico de la caolinita e illita respectivamente (K-I). También se aprecia una calcita (C) de habito romboédrico. En (b) se aprecia un aglutinamiento masivo de los minerales arcillosos los cuales se encuentran fracturados y/o en partículas más pequeñas. Por último, en (c) se muestran laminas individuales sub-euhedrales de la caolinita (K) acompañado de illita acicular (I).

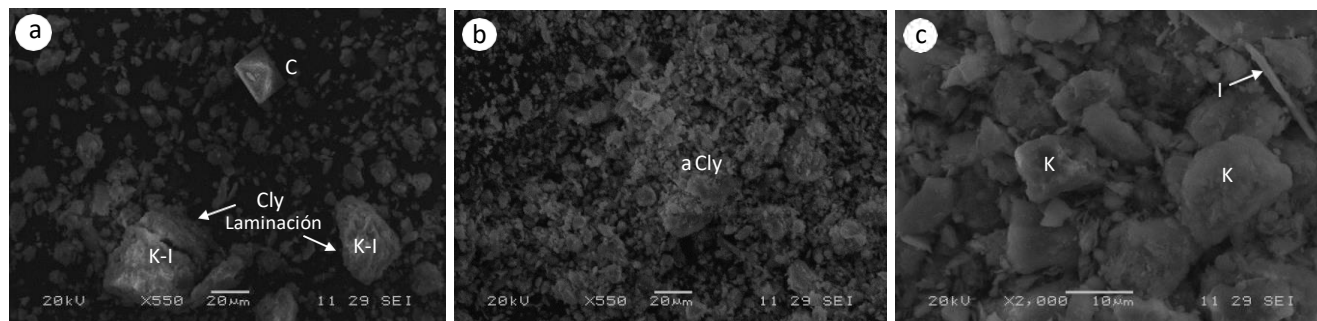


Figura 26. Imágenes de SEM Chorro de san Luis. (a) FA. (b) FA 550°C. (c) Minerales en FA. Qz: Cuarzo; C: Calcite; Cly: arcilla; aCly: aglutinamiento de minerales arcillosos; K: Caolinita; I: Illita.

➤ **Caño Dulce (CD).**

La comparación de las distintas fracciones (FA-FA 500 °C) de Caño Dulce se aprecian en la Figura 27. En (a) se muestra un feldespato sub-anhedral de habto tabular y un cuarzo bipiramidal sub-euhedral. Además se presentan unas láminas y fibras tanto individuales como juntas característico de la caolinita e illita respectivamente (K-I). En (b) se aprecia un aglutinamiento masivo de los minerales arcillosos que se postran sobre la superficie de los feldespatos (Fdp), además se presentan fibras de illita (I). Por último, en (c) se muestran laminas individuales sub-euhedrales de la caolinita (K).

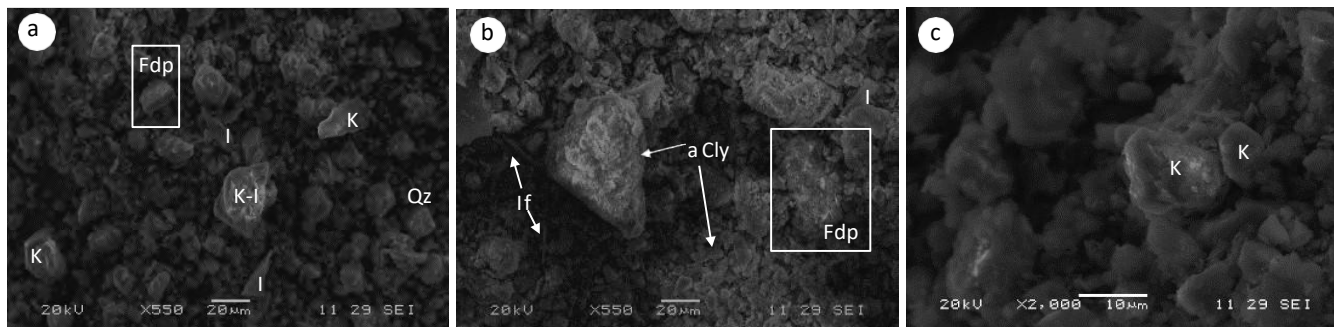


Figura 27. Imágenes de SEM Caño Dulce. (a) FA. (b) FA 550°C. (c) Mineral en FA. Qz: Cuarzo; Cly: arcilla; aCly: aglutinamiento de minerales arcillosos; Fdp: Feldespato; K: Caolinita; I: Illita.

➤ **Cerro del Furú (CF).**

La Figura 28, muestra la comparación entre la fracción arcilla (FA) y la fracción arcilla calcinada a 550 °C (FA 550 °C). En (a) se muestra un feldespato (Fdp-a) sub-anhedral de habito tabular con un agregado arcilloso en su superficie, laminas individuales de moscovita (M), un cuarzo (Qz) prismático bipiramidal sub-euhedral y láminas de caolinita (K) con agregados fibrosos de illita (I). En (b) se aprecia un aglutinamiento masivo de los minerales arcillosos. Por último, en (c) se muestran laminas individuales sub-euhedrales de moscovita (M) (10 μm), sub-anhedrales de caolinita (K) (3-5 μm) y fibras de illita (1-3 μm).

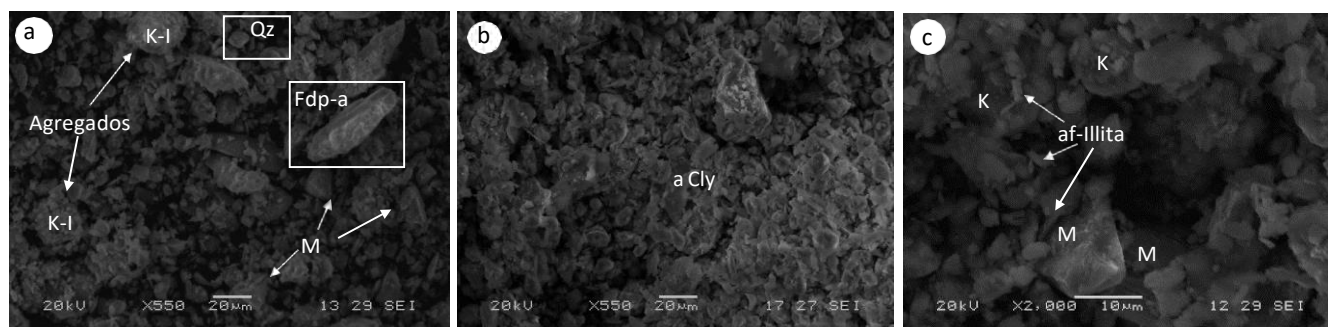


Figura 28. Imágenes de SEM Cerro del Furú. (a) FA. (b) FA 550°C. (c) Minerales en FA. Qz: Cuarzo; Cly: arcilla; aCly: aglutinamiento de minerales arcillosos; M: Moscovita Fdp: Feldespato. K: Caolinita; I: Illita

8. Discusiones

8.1 Fases minerales no arcillosos en las distintas fracciones.

Las litologías de arcilla están compuestas por distintos minerales que no necesariamente tienen que ser arcillosos. Minerales como el cuarzo, calcita, feldespato pueden estar incorporados y explicar la naturaleza de la arcilla. Lo que hace necesario identificar las fases minerales no arcillosas de las muestras tomadas en campo.

De acuerdo a lo analizado se generó un resumen con las características identificadas en cada una de las fases minerales (Tabla 3).

Tabla 3. Caracterización y análisis de resultados para minerales no arcillosos

Mineral	Sistema cristalino	Grupo espacial	Análisis
Cuarzo	Trigonal-octaédrico	P3121	<p>En las muestras se identificó la presencia de cuarzo-alfa (SiO_2) tanto en la fracción limo arcilla como a $550\text{ }^\circ\text{C}$. Esto se puede explicar a través de 2 observaciones claves, respaldadas por investigaciones previas. En primer lugar, Gotze (2009) menciona que el cuarzo-alfa es estable a temperatura ambiente hasta $573\text{ }^\circ\text{C}$, pasando a una fase de cuarzo-beta. En segundo lugar, Schmelzer (2014) destaca que el cuarzo-alfa experimenta una expansión térmica notoria en el rango de $500\text{-}573\text{ }^\circ\text{C}$, lo cual resulta en un alargamiento significativamente mayor del eje "a" en comparación con el eje "c". Este comportamiento se refleja en los resultados de los parámetros de red del cuarzo, como se aprecia en la Tabla 1-8 del anexo, donde se consta que todos los eje "a" experimentan una expansión a una tasa mayor que el eje "c", un patrón congruente con el comportamiento típico del cuarzo-alfa a las temperaturas mencionadas.</p>
Albita	Triclínico	C1	<p>En todas las muestras se identificó la ocurrencia de albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). Este mineral se presenta en mayor cantidad en la fracción arcilla, puesto que es uno de los principales acompañantes de los minerales de arcilla. Lo anterior se debe a que el mineral es fácil de alterar a minerales arcillosos en condiciones de fuerte meteorización química (Earle, 2015). Por otra parte la albita se presenta en la fracción arcilla a $550\text{ }^\circ\text{C}$ puesto que este mineral es estable hasta $590\text{ }^\circ\text{C}$ donde empieza a perder su estructura original (triclínico), perdiéndola por completo y cambiando de fase a $720\text{ }^\circ\text{C}$ (Kroll, 2020).</p>
Calcita	Romboédrica	R-3cH	<p>La calcita (CaCO_3) se presenta en todas las muestras. Esto se debe a que minerales arcillosos, en especial la esmectita, normalmente se encuentran en los mismos ambientes naturales donde ocurre la precipitación de calcita (Fodor et al, 2020). Del mismo modo, el contenido de calcita en las muestras tiene un mayor porcentaje en peso en la fracción limo arcilla (Figura 28). Esto debido a que la calcita prevalece en el proceso de calcinación a $550\text{ }^\circ\text{C}$ registrando un incremento en las intensidades de los picos de los difractogramas. Esto debido a dos razones, en primero lugar, hay una mayor de planos de la misma fase mineral orientadas a una misma dirección preferencial. segundo, la calcita pierde su estructura original en un rango de temperatura que varía entre $700\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$ (Zunino, et al.2020). Por lo tanto la temperatura utilizada prevalece la estabilidad de la calcita.</p>

El anterior análisis es congruente con el comportamiento promedio de los porcentajes en peso de los minerales no arcillosos (Figura 29). El cuarzo y calcita tienen un porcentaje mayor en la 'FLA' y menor en la 'FA', mientras que la albita tiene un comportamiento contrario. Aun así, los tres minerales aumentan su porcentaje en peso en la 'FA 550 °C' por ser más estables que las arcillas.

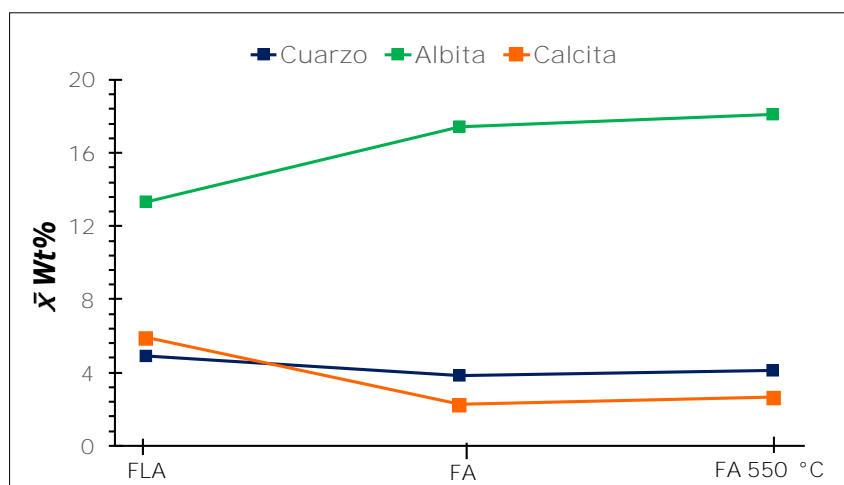


Figura 29. Promedio de Wt% para los minerales no arcillosos de las muestras recolectadas en campo.

8.2 Fases minerales arcillosos en las distintas fracciones.

➤ *Relación ente minerales identificados y ambiente de formación.*

Las litologías de las que se extrajeron las muestras son indicativas de un entorno paleomarino. En dichas muestras, se logró identificar tres fases distintas de minerales arcillosos, las cuales se presume estén profundamente vinculadas con el ambiente original de formación. Por esta razón, se espera que los porcentajes en peso de los minerales arcillosos exhiban una secuencia coherente y lógica. Para determinar cuál es la arcilla predominante en comparación con las demás, se llevó a cabo un proceso de promediación de los porcentajes en peso de estos minerales. Dicho análisis reveló una marcada predominancia de la arcilla tipo illita sobre la caolinita y la montmorillonita.

La illita se presenta como el mineral arcilloso más predominante en las rocas arcillosas, originándose a partir de la meteorización de silicatos, tales como la ortoclasa, la albita, otros minerales arcillosos e, incluso, a partir de la descomposición de la moscovita (Deer et al., 1975). La formación de illita es favorecida en condiciones alcalinas y en presencia de altas concentraciones de iones de calcio y potasio. Entre los entornos en los que suele formarse se incluyen los ambientes batiales y transicionales, como es el caso de los deltas (Hillier et al., 1995).

Por otro lado, la caolinita es una arcilla que puede originarse a través de la meteorización química de feldespatos, especialmente de la albita. Esta última sufre un proceso de hidrólisis al reaccionar con el agua, descomponiéndose en sus componentes originales. En este proceso, los iones de sodio, aluminio y silicio presentes en la albita, junto con los grupos hidroxilo disueltos, dan lugar a la formación de caolinita (Earle, 2015). A medida que la meteorización avanza, la caolinita puede ser lixiviada, transportada por vías fluviales y finalmente depositada en zonas de transición continental-oceánica (Hillier et al., 1995).

Finalmente, la montmorillonita es capaz de formarse tanto en ambientes continentales como marinos. Cuando las partículas de arcilla son transportadas por ríos, la transformación de minerales preexistentes en montmorillonita disminuye. Esto se debe a que minerales como los (K-Na)-feldespatos tienden a transformarse más rápidamente en otros tipos de arcillas. No obstante, en presencia de una acumulación de minerales feldespáticos parcialmente alterados en entornos transicionales, y donde también se encuentran iones de calcio disueltos, se produce un proceso de diagénesis que meteoriza químicamente la roca, resultando en la formación de Ca-montmorillonita (Spears & O'Brien, 1994; Inoue, 1995).

➤ ***Comportamiento de los minerales arcillosos en las distintas fracciones***

En primer lugar, en la Figura 30, se puede observar que el comportamiento de los minerales arcillosos es similar en las distintas fracciones analizadas. En particular, como el porcentaje en peso de estos minerales en la fracción limo-arcilla (FLA) es menor que en la fracción arcilla (FA). Lo anterior enfatiza en la importancia de la extracción de la 'FA' para el estudio de los minerales arcillosos en las litologías recolectadas en campo. Por lo tanto, se utilizó la 'FA' para la caracterización del comportamiento de los minerales arcillosos en un proceso de calcinación a 550 °C. Sin embargo, entender y comprender la génesis de las arcillas, se necesita caracterizar la 'FLA' que contiene valores más representativos para cada una de las fases minerales que componen la litología de campo.

En segundo lugar, en la Figura 30 se aprecia como las arcillas tienen un porcentaje en peso mayor en la fracción arcilla. Sin embargo, en el proceso de calcinación a 550 °C todas las arcillas pierden parte de ese porcentaje. Esta disminución puede deberse a que en el último proceso de secado de la fracción arcilla se realizó a 70 °C durante 12 horas. Lo que ocasiona que las moléculas de agua sigan adheridas en la superficie de la caolinita e illita. Así como adheridas e incorporadas en la superficie e intercampa de la montmorillonita. Lo anterior exhibe que las arcillas se encuentran hidratadas que al pasar por el proceso de calcinación comienzan a perder porcentaje de peso. De hecho, Gultieri (2006) establece que las arcillas presentan una pérdida de peso en el proceso de calcinación por los procesos individuales de deshidratación y deshidroxilación de cada arcilla.

En el caso de la caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), esta se identificó con un sistema triclinico y con grupo espacial P1. En la Figura 30, se aprecia como el mineral pierde más porcentaje de peso con respecto a si mismo en el proceso de calcinación. Según Gultieri (2006) la presencia de

moléculas de agua en la región de capa intermedia entre estructuras 1:1 facilita la difusión unidimensional de las moléculas en un proceso de calcinación a comparación de estructuras 2:1. Además, Bellotto et al. (1995) mediante un estudio cinético de la caolinita establece que la arcilla pasa por un proceso de deshidroxilación entre 450-650 °C. Lo anterior, apoya la idea de que probablemente la caolinita pierde porcentaje en peso debido un proceso de deshidratación entre 100 y 200°C y deshidroxilación cuando la muestra se encuentra en la isoterma de 550 °C.

Con respecto a la montmorillonita ((Na, Ca)_{0.3}Al₂Si₄O₁₀(OH)₂ • n H₂O), se identificó con un sistema monoclinico y grupo espacial C2/m. En la Figura 30, se aprecia como el mineral pierde más porcentaje de peso con respecto a si mismo en el proceso de calcinación. Sin embargo, el porcentaje promedio de descenso con respecto a la caolinita es menor. De acuerdo con Gultieri (2006), las moléculas de hidroxilo (OH) que se incorporan en las estructuras 2:1 requieren una mayor energía cinética para la difusión unidimensional a través del anillo tetraédrico agrandado por expansión térmica. Sin embargo, las moléculas de agua adheridas en la superficie y encontradas en la intercapa son más fáciles de eliminar a menor energía cinética, puesto que su posición y enlace covalente lo facilita. Lo anterior sugiere que la montmorillonita necesita una temperatura más alta que la caolinita para deshidroxilizar pero no necesariamente para deshidratarse. Esto es respaldado por Bray (2000) quien menciona que, aunque la Ca-montmorillonita comienza su proceso de deshidroxilación entre 650-700 °C, su deshidratación ocurre de forma más rápida a temperaturas más bajas como 70-130°C, con rápida pérdida de hasta el 10% de su masa. Lo anterior considera a la montmorillonita una arcilla estable con respecto a fases entre 130-650 °C, esto explicaría porque la montmorillonita en la isoterma de 550 °C no muestra un cambio significativo en su porcenta en peso.

Por último, la illita ($\text{KA}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) se identificó con un grupo espacial C2/c perteneciente al sistema monoclinico. En la Figura 30, se aprecia como el mineral pierde más porcentaje en peso con respecto a si mismo en el proceso de calcinación. Según Gultieri (2006) la presencia de iones de K^+ en la región intercapa debería actuar como una barrera para el paso de moléculas de agua. No obstante, el autor destaca que esta barrera puede ser superada por vacancias de iones de K^+ y los defectos son rellenos por moléculas de agua, las cuales se liberan durante el proceso de deshidratación. Por otra parte, Húlan et al (2016) mediante un análisis de TGA/DTG menciona que la illita pasa por un proceso rápido de deshidratación hasta 350°C y un proceso de deshidroxilación por encima de los 600°C . Lo anterior sugiere que en un proceso de calcinación a 550°C la illita pierde su porcentaje en peso por la deshidratación mas no por un proceso de deshidroxilación.

El anterior análisis es congruente con el comportamiento promedio de los porcentajes en peso de los minerales arcillosos (Figura 30). En donde las arcillas presentan una pérdida de peso en el proceso de calcinación por los procesos de deshidratación y deshidroxilación que varían de temperatura en función de la arcilla. En donde los procesos mencionados son más rápidos en la arcilla tipo caolinita, a comparación de la montmorillonita e illita.

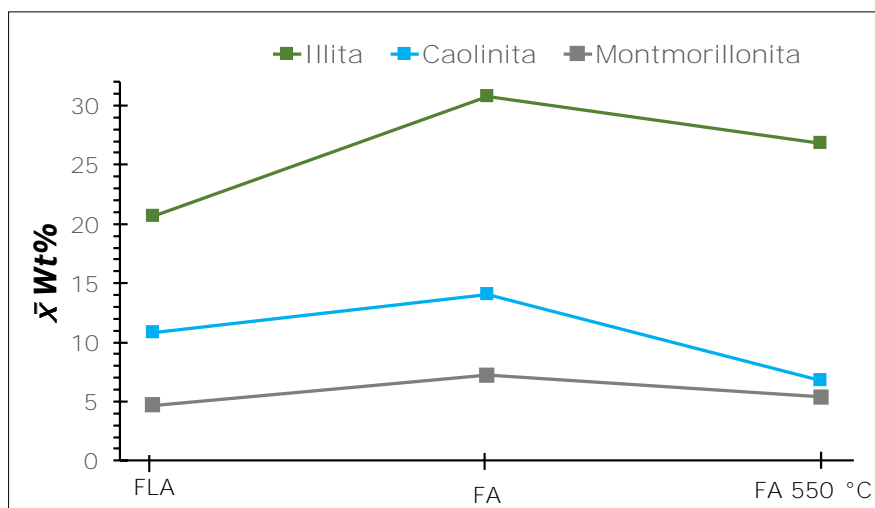


Figura 30. Promedio de Wt% para los minerales arcillosos de las muestras recolectadas en campo.

➤ ***Comportamiento físico de las arcillas en el proceso de calcinación.***

Cuando las arcillas son sometidas al proceso de calcinación a 550 °C tienden a aglutinarse y formar unas estructuras de mayor tamaño. Según Gultieri (2006) Los minerales arcillosos al ser calentados a esta temperatura se deshidratan, e incluso en ciertos casos, se deshidroxilan, esto provoca que las fuerzas electroestáticas superficiales de las arcillas intensifiquen su interacción con las demás estructuras, formando un aglutinamiento de partículas. Schulze (2002) agrega que algunos iones metálicos como hierro, aluminio, magnesio o calcio, así como la materia orgánica, propician los procesos de aglutinación entre partículas. Por otro lado, Gultieri (2006) menciona que las estructuras 2:1 al ser expuestas a calor, tienen a aumentar su tamaño y consecuentemente, los parámetros de su red cristalina. Esto se debe a un aumento en la energía cinética de las partículas, que provoca que estas “vibren” con mayor amplitud y se separen entre sí, resultando en un aumento en los parámetros de red. Lo anterior corrobora los resultados en la Tabla 1-8 de anexos, en donde los minerales 2:1 como la illita y la montmorillonita aumentan sus parámetros de red, siendo esta última la que tiene una mayor capacidad de expansión.

9. Potencial adsorción de minerales de arcilla.

Las arcillas tienen capacidad de adsorber metales pesados en las capas medias y superficiales mediante una reacción de intercambio iónico (Uddin, M,2017). Por esta razón, diversos estudios han propuesto e implementado el uso de arcillas para la eliminación de metales como el plomo, cobre, arsénico, zinc y cromo en soluciones acuosas. Por un lado, varios autores coinciden en la necesidad de un tratamiento previo para mejorar la capacidad de adsorción de las arcillas (O’Connell et al., 2008). Por otro lado, autores concuerdan en que las arcillas naturales tienen

la suficiente capacidad de adsorción de metales a variaciones de pH, temperatura y minerales en la muestra (Lukman et al., 2013; Bentahar et al., 2016; Sdiri et al., 2012; Khan et al., 2010).

En un estudio realizado por Bentahar et al. (2016), se analizó la capacidad de adsorción de cinco muestras de arcilla natural. Estos autores determinaron que a pH 5 la adsorción de As^{5+} aumentaba con las muestras que tenían mayor contenido de caolinita, illita y óxidos de hierro. Por tal razón la muestra “R-arcilla” fue el adsorbente más eficaz con un máximo de adsorción de 1.076 mg [As] /g[arcilla]. Lo anterior coherente con el estudio de Mohapatra et al (2007), quienes determinaron que, en condiciones de pH ácido, la caolinita, montmorillonita e illita adsorbieron 0.86, 0.64 y 0.52 mg [As^{5+}] /g [arcilla]. Por lo tanto, concluyen que la caolinita fue la mejor adsorbente de As^{5+} , mientras que la montmorillonita e illita tuvieron una buena capacidad de retención.

Del mismo modo Khan et al. (2010) utilizando arcilla natural menciona que el grado de adsorción aumentó de 82 al 96% para Cd^{2+} y de 88 al 97% para el Pb^{2+} con un aumento de temperatura de 20-40 °C. Sin embargo, la adsorción el Cr^{+4} es del 98% a 40 °C y pH 2.5. Los resultados mencionados indican que el proceso de adsorción es endotérmico, lo que es consistente con una adsorción controlada por difusión.

Ahora bien, los resultados de otras investigaciones permiten comprender el potencial de adsorción que tienen las arcillas del Atlántico. Por un lado, las arcillas recolectadas tienen una composición similar a las que se presentan en demás estudios (Sdiri et al., 2012; Ozdes et al., 2011; Abbou et al., 2021). En primer lugar, en un estudio de Sdiri et al. (2012) encontraron un porcentaje representativo de agregados como albita y cuarzo en las arcillas caolín-montmorilloníticas y calcáreas. En segundo lugar, en una investigación realizada por Ozdes et al (2011) encontraron una arcilla con dominancia de illita, porcentajes representativos de caolín y montmorillonita y

agregados de cuarzo. Por último, Abbou et al., (2021) menciona una arcilla con presencia de illita y caolinita como minerales arcillosos dominantes, además de cuarzo y albita como agregados de la muestra.

Estos autores mencionan que los principales minerales arcillosos podrían representar el mayor porcentaje de adsorción, pero que no descartan la importancia de las impurezas para aumentar la capacidad de adsorción metales pesados. Esta última parte es importante, puesto que hace notar que los minerales no arcillosos incluso pueden participar, potenciar y diversificar la capacidad de adsorción para distintos metales. Por esta razón para tener noción de la capacidad de adsorción de las muestras del atlántico importante conocer la capacidad individual de cada mineral.

Con respecto a los minerales arcillosos, un estudio realizado por Gupta et al., (2009) determinó la eliminación de Pb^{2+} y Cd^{2+} mediante adsorción con montmorillonitas cálcicas. En donde el Pb^{2+} se adsorbió exotérmicamente, mientras que el Cd^{2+} lo hizo endotérmicamente. Así

mismo De Pablo et al., (2011) demostraron que la Ca-montmorillonita es un material potencialmente útil para la adsorción de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} en soluciones acuosas por su mecanismo de intercambio catiónico. Además, los autores determinaron que el Pb^{2+} , Cr^{3+} y Cu^{2+} precipitan óxido hidróxido a un nivel de $pH < 5$. A medida que se aumentó la alcalinidad la adsorción predomina en soluciones diluidas o a pH más altos, involucrando Hg^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} y Ag^{2+} . Del mismo modo, Sdiri et al., (2011) determinó que la arcilla fue capaz de adsorber plomo y cobre en cantidades de 131.58 mg/g y 27.40 mg/g, respectivamente. Así entonces concluyó una afinidad significativa de la arcilla Ca-montmorillonita, con una secuencia de adsorción de metales que fue la siguiente: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$.

Por otro lado, diversos estudios informan que la caolinita se puede considerar un buen adsorbente de ciertos metales pesados (Jiang et al., 2010; Rao et al., 2016; Bhattacharyya., 2006).

En primer lugar, Jiang et al., (2010) determinó que la adsorción de Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} y Ni^{2+} con caolinita cruda es eficiente. En donde muestran un máximo de sorción en 30 min y una reducción de las concentraciones de Pb^{2+} de 160 a 8 mg/L. Del mismo modo Rao et al., (2016) demostró la fuerte afinidad entre la caolinita y el Cd^{2+} , en donde la sorción fue máxima a un pH 6 y 100% de adsorción de 50 mg/L de cadmio. No obstante, Bhattacharyya et al., (2006) menciona que el uso de arcillas tipo caolinita naturales para la eliminación de Cr^{6+} depende del pH, puesto que la adsorción aumentaba entre pH 1-2 en un tiempo de 240 min.

En cuanto a la illita, la investigación de Ozdes et al., (2000) determinó que la capacidad de adsorción de la arcilla era de 53.76 mg/g y 13.09 mg/g para Pb^{2+} y Cd^{2+} respectivamente. Con lo anterior, pudo concluir que la arcilla tipo illita tuvo la capacidad de remover a pH 4 el 100% y 78% de Pb^{2+} y Cd^{2+} respectivamente. Por otro lado, Dumant et al., 19 mencionan que la arcilla compuesta predominantemente de illita en presencia de pequeña cantidad de materia orgánica y óxidos de hierro tiene la capacidad de adsorber Cs a pH 8 y temperatura ambiente, Por último, Abbou et al., (2021) menciona una arcilla con dominancia de illita y caolinita e impurezas de cuarzo y albita. Los autores que esta arcilla tuvo la capacidad de adsorber endotérmicamente 5.25, 13.41 y 15.90 mg/g respectivamente para Cd^{2+} , Cu^{2+} y Pb^{2+} .

De esta manera se ha mencionado los estudios previos aportan evidencia sólida de la capacidad que tienen las arcillas para adsorber metales pesados en soluciones acuosas. La adsorción se logra principalmente a través de un mecanismo de intercambio iónico en metales como el plomo, cobre, arsénico, zinc y cromo. La afinidad de las arcillas varía según su composición mineral y se ha mencionado que minerales como la montmorillonita, caolinita e illita tienen una influencia significativa en la capacidad de adsorción. Además, la presencia de impurezas como la calcita y albita parece que pueden tener también un factor clave en la capacidad

de adsorción de estos minerales arcillosos. Así mismo se ha evidenciado que las arcillas son selectivas y que su capacidad de adsorción está determinada por regímenes de pH, temperatura y el tipo de metal pesado. Por último, se menciona que, aunque las impurezas tuvieran una capacidad de adsorción, esta es mínima y que por lo tanto las arcillas con un mayor contenido de minerales arcillosos favorecerían la adsorción. Por lo tanto, las arcillas del Atlántico que presenten mayor cantidad de minerales arcillosos, menos impurezas y menor grado de cristalinidad probablemente sean mejores adsorbentes de metales pesados en soluciones acuosas. Las arcillas con mayor cantidad de estos minerales representarían un particulado que tiene más áreas de interacción con el medio con lo que permitiría una mayor área específica comparación de los demás minerales que tienen un tamaño teórico mayor. Por otro lado, las impurezas pueden representar una mala selectividad en cuanto a metales pesados se refiere por lo cual podría considerarse evitar el contenido de esta misma en las muestras. Por último, un menor grado de cristalinidad podría indicar que las muestras podrían llegar ser un poco más amorfas en sus estructuras cristalinas, teniendo espacios faltantes que pueden ser rellenados con cationes metálicos, es por esta razón que podrían ser una mejor opción las arcillas con mayor amorfisidad.

10. Conclusiones

En conclusión, los resultados y análisis de este estudio revelan un posible potencial de las arcillas del Atlántico para llevar a cabo una efectiva adsorción de metales pesados en soluciones acuosas. La composición primaria de estas arcillas, que abarca minerales como Ca-montmorillonita, colinita, illita, desempeña el papel crucial en la capacidad de adsorción. Mientras que agregados en las muestras como el cuarzo, albita y calcita posiblemente desempeñan un papel secundario al incorporar nuevos mecanismos individuales de adsorción. Debido a la versatilidad y eficiencia de los minerales identificados en la muestra como adsorbentes, se consideran las arcillas posible adsorbentes.

Por otro lado, se menciona que la 'FLA' sirvió para la identificación de minerales en la litología y poder relacionar la muestra con un ambiente geológico. Mientras que la 'FA' sirvió para estudiar los minerales arcillosos. Además, se menciona que posiblemente las arcillas con mayor contenido de minerales arcilloso y mayor grado de amorfisidad, como 'ALA_2' y 'TB', podrían tener una mayor capacidad de adsorción de metales. Esto debido a que en las capas de las arcillas amorfas probablemente haya más sitios activos para la retención de metales pesados. Estos hallazgos no solo resaltan el potencial de las arcillas del departamento para la remoción de metales, sino también para enfatizar en la importancia de comprender como la composición, la cristalinidad y temperatura pueden influir en la capacidad de adsorción. Ofreciendo consigo oportunidades significativas para mitigar la contaminación causada por metales pesados en los cuerpos de agua.

Por otra parte, como a forma de recomendación para trabajos posteriores: En primer lugar, se recomienda que para el estudio y análisis de minerales arcillosos se traten las muestras con peróxido de hidrogeno y ácido (HCl o HNO₃) para remover la materia orgánica y carbonatos.

En segundo lugar, tratar las arcillas con más isothermas mejor análisis del comportamiento de los parámetros de red cristalina. Por último, se recomienda realizar pruebas de adsorción las arcillas para comprobar si las arcillas son adsorbentes de metales pesados como Pb

Referencias.

- Abbou B, Lebkiri I, Ouaddari H, Kadiri L, Ouass A, Habsaoui A, Lebkiri A, Rifi EH. Removal of Cd(II), Cu(II), and Pb(II) by adsorption onto natural clay: a kinetic and thermodynamic study. *Turk J Chem.* 2021 Apr 28;45(2):362-376. doi: 10.3906/kim-2004-82. PMID: 34104050; PMCID: PMC8164196.
- Assefa, T, (2020). The Effect of Mechanical Treatment and Calcination Temperature of Ethiopian Kaolin on Amorphous Metakaolin Product
- B. E. Saad, “Chapter 3 PRINCIPLES OF ADSORPTION,” pp. 41–65, 2016
- Bamidele I. Olu-Owolabi; Emmanuel I. Unuabonah (2011). Adsorption of Zn²⁺ and Cu²⁺ onto sulphate and phosphate-modified bentonite. , 51(1-2), 0–173. doi: 10.1016/j.clay.2010.10.022
- Barrera, R. (2001) Geología de las planchas 16-17 (Galerazamba-Barranquilla), INGEOMINAS, Cartagena, 60 p.
- Bentahar, Y., Hurel, C., Draoui, K., Khairoun, S., & Marmier, N. (2016). Adsorptive properties of Moroccan clays for the removal of arsenic(V) from aqueous solution. *Applied Clay Science*, 119, 385–392. doi:10.1016/j.clay.2015.11.008
- Bhattacharyya KG, Gupta SS. Adsorption of chromium (VI) from water by clays. *Industrial and Engineering Chemistry Research.* 2006; 45(45):7232-724
- Bordine. (1974). Neogene Biostratigraphy and Paleoenvironments, Lower Magdalena Basin.
- Buchar, C. (2023). Estudio de metales pesados en agua y sedimentos de la ciénaga de mallorquín, Atlántico. Universidad del Norte.
- C. D. Barton and A. D. Karathanasis, “Clay minerals,” in *Encyclopedia of Soil Science*,

- Castro, J. (2019). Estudio de la remoción de cromo sobre una arcilla tipo bentonita
- Duffus, J. H. 2003. "Toxicology of Metals—Science Confused by Poor Use of Characterization of Colombian Clay and Its Potential Use as Adsorbent. *The Scientific World Journal*, 2018, 11. doi:10.1155/2018/5969178
- D.W. O’Connell, C. Birkinshaw, T.F. O’Dwyer, Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 6709–6724.
- De Pablo, L., Chávez, M. L., & Abatal, M. (2011). Adsorption of heavy metals in acid toalkaline environments by montmorillonite and Ca-montmorillonite. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 1276–1286. doi:10.1016/j.cej.2011.05.055
- Dumat C, Cheshire MV, Fraser AR, Shand CA, Staunton S. The effect of removal of soilorganic matter and iron on the adsorption of radiocaesium. *European Journal of Soil Science*. 1997; 48(4):675-683
- Earle, s. (2020) *Physical Geology*
- Rodriguez, E. (2014). Evaluación del Comportamiento geomecánico de arcillas en el sector de campo alegre.
- Fodor, M. A., Ható, Z., Kristóf, T., & Pósfai, M. (2020). The role of clay surfaces in the heterogeneous nucleation of calcite: Molecular dynamics simulations of cluster formation and attachment. *Chemical Geology*, 119497. doi: 10.1016/j.chemgeo.2020.119497
- Eby, N. (2004). *Principles of Environmental Geochemistry*-Waveland Press, Inc.
- Gutiérrez Trujillo, G. (2005). *Metales pesados en los sedimentos del lago deTota*. Uniandes.
- Galeano, J. (2020). *Cartografía geológica de las unidades Neógenas del Noreste del cinturón plegado de San Jacinto, Colombia*.

- Gotze, J. (2009). Chemistry, textures and physical properties of quartz-geological interpretation and technical application
- Grim, R. E. (1962). Applied clay mineralogy.
- Gualtieri, A. F., & Ferrari, S. (2006). Kinetics of illite dehydroxylation. *Physics and Chemistry of Minerals*, 33(7), 490–501. doi:10.1007/s00269-006-0092-z
- Gultieri, A. Ferrari, S. (2006) Kinetics of illite dehydroxylation.
- Hazrat Ali & Ezzat Khan (2017): What are heavy metals? long-standing controversy over the scientific use of the term ‘heavy metals’—proposal of a comprehensive definition, *Toxicological & Environmental Chemistry*, DOI: 10.1080/02772248.2017.1413652
- Herrera, Q. S., Guijarro, C. G. y Duque, T. (2018). PROTOCOLO PARA EL MUESTREO DE ARCILLAS. Bogotá. Servicio Geológico Colombiano.
- Herrera, Q. S., Guijarro, C. G. y Duque, T. (2018). PROTOCOLO PARA EL MUESTREO DE ARCILLAS. Bogotá. Servicio Geológico Colombiano.
- Huertos, E. G., & Baena, A. R. (2008). Contaminación de suelos por metales pesados.
- Húlan, T., Trník, A., & Medved', I. (2016). Kinetics of thermal expansion of illite-based ceramics in the dehydroxylation region during heating. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 127(1), 291–298. doi:10.1007/s10973-016-5873-0
- Ibarguen, M. (2020). Mapa geológico de las unidades litoestratigráficas Neógenas expuestas en la parte norte del Departamento del Atlántico, Colombia.
- Barrero, C. (2011). ZONIFICACIÓN DE AMENAZA POR MOVIMIENTOS EN MASA DE LAS LADERAS OCCIDENTALES DE BARRANQUILLA, DEPARTAMENTO DEL ATLÁNTICO

- Inoue, A. 1995. Formation of clay minerals in hydrothermal environments. In: VELDE, B. (ed.) Origin and Mineralogy of Clays. Springer, Berlin.
- Jiang MQ, Jin XY, Lu XQ, Chen ZL. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) on natural kaolinite clay. Desalination. 2010;252(1-3):33-39
- Khan, T. A., & Singh, V. V. (2010). Removal of cadmium(II), lead(II), and chromium(VI) ions from aqueous solution using clay. Toxicological & Environmental Chemistry, 92(8), 1435-1446. doi:10.1080/02772241003592930
- Kristiansen, J.; Christensen, J. M.; Henriksen, T.; Nielsen, N. H.; Menne, T. Anal. Chim. (2000). pp 265-272.
- Kroll, H. Ulrich, H. Pentinghaus, H. (2020). Na-feldspar: temperature, pressure and the state of order.
- Llano Vásquez, J. (2022). Metales pesados en suelos bajo la influencia de la minería aurífera en los departamentos de Antioquia, Bolívar y Chocó.
- Lukman S, Essa MH, Nuthu D, Mu'azu N, Bukhari A, Basheer C. Adsorption and desorption of heavy metals onto natural clay material: Influence of initial pH. Journal of Environmental Science and Technology. 2013;6:1-15
- M. Mohammad, T. A. Salah Eldin, M. A. Hassan, and B. E. ElAnadouli. (2017)
- Macías-Quiroga, I. F., Giraldo-Gómez, G. I., & Sanabria-González, N. R. (2018). MACLA, revista de la Sociedad Española de Mineralogía (10), 48-60.
- MARQUES, M. et. al. (2002). Removal of heavy metals from wastewaters by aluminosilicate. Universidad de Rio de Janeiro.

Mary Ugwu, I., & Anthony Igbokwe, O. (2019). Sorption of Heavy Metals on Clay Minerals and Oxides: A Review. *Advanced Sorption Process Applications*. doi:10.5772/intechopen.80989

Mitchell, J. y Soga, K. (2005). *Fundamentals of soil behavior*. John Wiley & Sons, INC. New Jersey, USA

Mitchell, J. y Soga, K. (2005). *Fundamentals of soil behavior*. John Wiley & Sons, INC. New Jersey, USA

Mohammad, A. (2014). "Efficient treatment of lead-containing wastewater by hydroxyapatite/chitosan nanostructures," *Arab. J. Chem.*, vol. 10, no. 5, pp. 683–690.

Mohapatra, D., Mishra, D., Chaudhury, G., Das, R., (2007). Arsenic adsorption mechanism on clay minerals and its dependence on temperature. *Korean J. Chem. Eng.* 24, 426–430

Molina. A., Molina, M. C., Giraldo. O. L. y Barrera. O. R. (1999). *Características estratigráficas y morfodinámicas de la franja litoral Caribe colombiana (Sector Barranquilla (Bocas de Ceniza) - Flecha de Galerazamba)*.

O. C. S. Al Hamouz, M. Estatie, and T. A. Saleh. (2017). "Removal of cadmium ions from wastewater by dithiocarbamate functionalized pyrrole based terpolymers," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 177, pp. 101–109.

O. C. S. Al Hamouz, M. Estatie, and T. A. Saleh. (2017). "Removal of cadmium ions from wastewater by dithiocarbamate functionalized pyrrole based terpolymers," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 177, pp. 101–109.

Ortiz Barrios, C. A. (2020). *Cambios en los ambientes de depositación de las unidades neógenas expuestas en el sector de Piojó, Atlántico, Colombia*.

Ozdes, D., Duran, C., & Senturk, H. B. (2011). Adsorptive removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay. *Journal of Environmental Management*, 92(12), 3082–3090. doi:10.1016/j.jenvman.2011.07.022

Pabón, S. E., Benitez, R., Sarria-Villa R. A., Gallo, J. A (2020). Contaminación del agua por metales pesados, métodos de análisis y tecnologías de remoción. Una revisión, *Entre Ciencia e Ingeniería*, vol. 14, no. 27, pp. 9-18.

Perales, J. (2013). ANÁLISIS ESTRUCTURAL POR DRX DE UNA ARCILLA NATURAL COLOMBIANA MODIFICADA POR PILARIZACIÓN.

Pulido, O. (2019). Arcillas. En: *Recursos minerales de Colombia*, vol. 1. Bogotá: Servicio Geológico Colombiano

Rao RAK, Kashifuddin M. Adsorption studies of Cd(II) on ball clay: Comparison with other natural clays. *Arabian Journal of Chemistry*, (2009);9: S1233-S1S41

Reyes, J.; Escalante, H.; Neira, G. (2006). Arcillas Colombianas tipo montmorillonitas modificadas con dodecil-sulfato de sodio para la adsorción de cationes de Ni²⁺. *Revista ION*, vol. 20, núm. 1, pp. 11-17 Universidad Industrial de Santander Bucaramanga, Colombia

Reyes, J.; Escalante, H.; Neira, G. (2006). Arcillas Colombianas tipo montmorillonitas modificadas con dodecil-sulfato de sodio para la adsorción de cationes de Ni²⁺+Revista ION, vol. 20, núm. 1, pp. 11-17 Universidad Industrial de Santander Bucaramanga, Colombia

S.S. Gupta, K.G. Bhattacharya, Treatment of water contaminated with Pb(II) and Cd(II) by adsorption on Kaolinite and Montmorillonite and their acid activated forms, Ind. J. Chem. Technol. 16 (2009) 457–470.

Sampayo Campo, L y Ariza Blanco, A. (2017). Determinación de la contaminación por metales pesados en el embalse el Guájaro, Departamento del Atlántico. Universidad de la Costa.

Schulze, D.G. (2002) An introduction to soil clay mineralogy. En: J.B. Dixon and D. G. Shulze (Eds.). En: Soil Mineralogy with Environmental Applications. Soil Science Society of America, Madison, WI. 1-35.

Sdiri A, Higashi T, Chaabouni R, Jamoussi F.(2012) Competitive removal of heavy metals from aqueous solutions by montmorillonitic and calcareous clays. Water Air and Soil Pollution. 2012;223 (3):1191-1204

SPEARS, D. A. & O'BRIEN, P, J. 1994. Origin of British Tonsteins and tectonomagmatic implications. Zbl Geol Paläont. Teil I, 5/6, 491-497

T. J. Brown, N. E. Idoine, E. R. Raycraft (2014)., “World Mineral Production 2008–2012,” in British Geological Survey Nottingham, UK.

T. J. Brown, N. E. Idoine, E. R. Raycraft (2014)., "World Mineral Production 2008–2012," in British Geological Survey Nottingham, UK.

Terminology." Archives of Environmental Health: An International Journal 58(5): 263-266. doi: 10.3200/AEOH.58.5.263- 266.

Thorez, J. (2005). Practical XRD analysis of clay minerals. Bélgica: Universite de Liege.

Thorez, J. (2005). Practical XRD analysis of clay minerals. Bélgica: Universite de Liege.

Thuc, C.-N. H., Grillet, A.-C., Reinert, L., Ohashi, F., Thuc, H. H., & Duclaux, L. (2010). Separation and purification of montmorillonite and polyethylene oxide modified montmorillonite from Vietnamese bentonites. Applied Clay Science, 49(3),229–238. doi: 10.1016/j.clay.2010.05.011

Uddin, M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. Chemical Engineering Journal, 308, 438–462. doi: 10.1016/j.cej.2016.09

Uddin, M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. Chemical Engineering Journal, 308, 438–462. doi: 10.1016/j.cej.2016.09

Unuabonah, E. I., Günter, C., Weber, J., Lubahn, S., & Taubert, A. (2013). Hybrid Clay: A New Highly Efficient Adsorbent for Water Treatment. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 1(8), 966–973. doi:10.1021/sc400051y

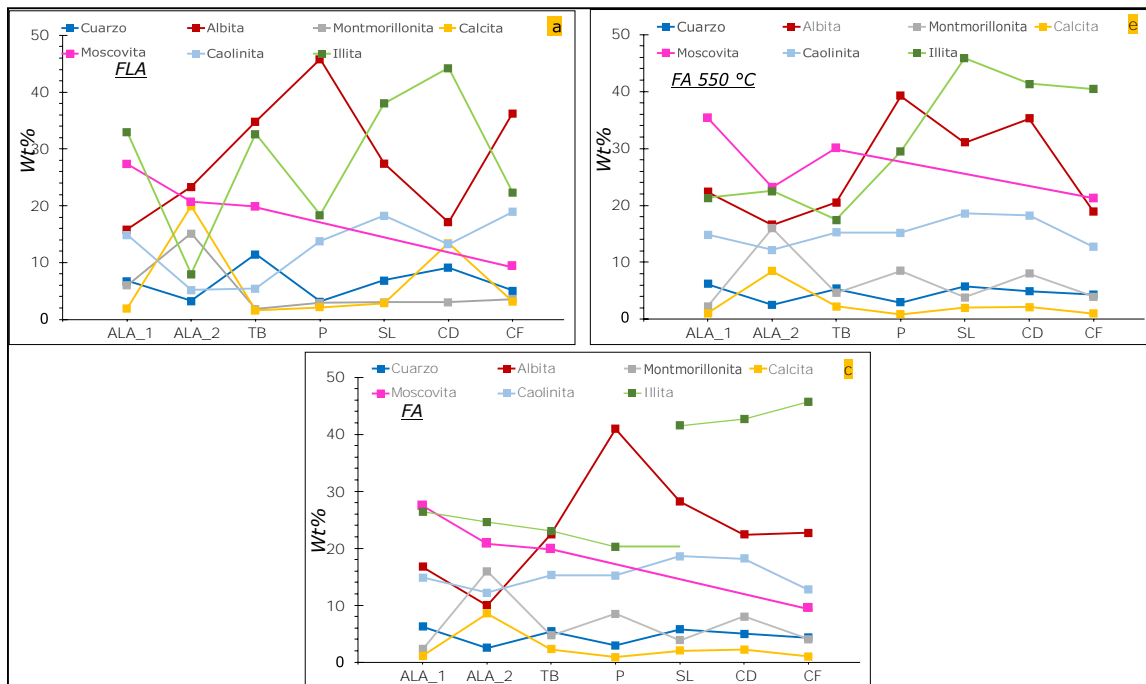
Unuabonah, E. I., Günter, C., Weber, J., Lubahn, S., & Taubert, A. (2013). Hybrid Clay: A New Highly Efficient Adsorbent for Water Treatment. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1(8), 966–973. doi:10.1021/sc400051

Yasemin Bulut; Gülten Akçay; Duygu Elma; I. Ersin Serhatlı (2009). Synthesis of clay-based superabsorbent composite and its sorption capability. , 171(1-3), 717–723. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.06.067

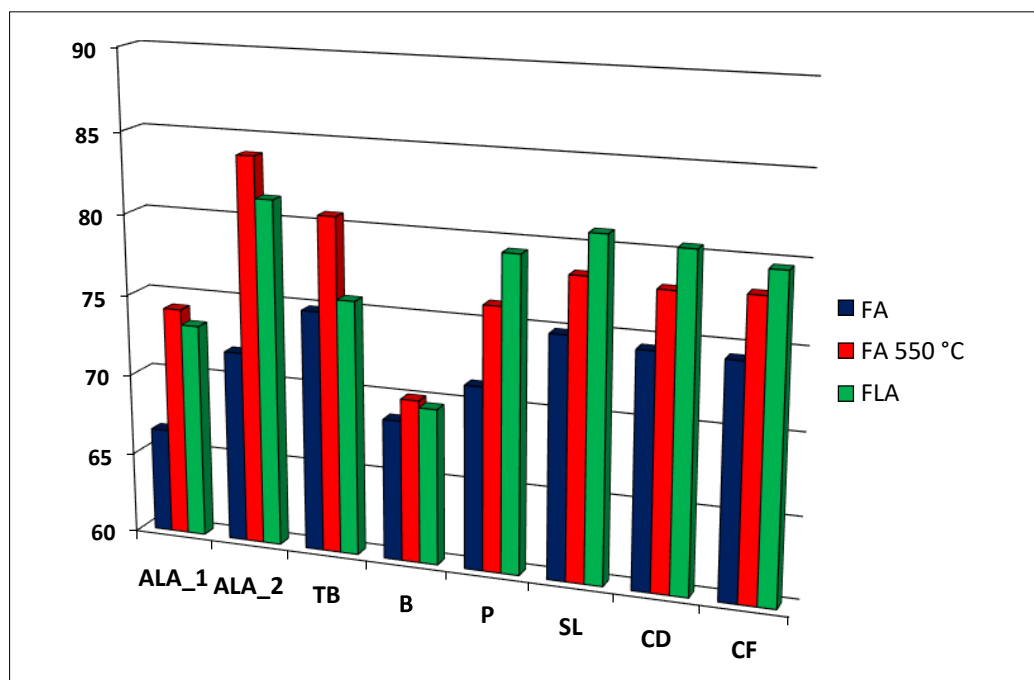
Zacaroni, L. M., Magriotis, Z. M., Cardoso, M. das G., Santiago, W. D., Mendonça, J. G., Vieira, S. S., & Nelson, D. L. (2015). Natural clay and commercial activated charcoal: Properties and application for the removal of copper from cachaça. *Food Control*, 47, 536–544. doi:10.1016/j.foodcont.2014.07.035

Zunino, F., Boehm-Courjault, E., & Scrivener, K. (2020). The impact of calcite impurities in clays containing kaolinite on their reactivity in cement after calcination. *Materials and Structures*, 53(2). doi:10.1617/s11527-020-01478-9

Anexos.



Anexo 1. Porcentajes de rietveld (Wt%) para cada una de las muestras tomadas en campo.



Anexo 2. Porcentajes de índice de cristalinidad para cada una de las fracciones de todas las muestras analizadas

Anexo 3. Resultados de parámetros de red y Wt% Ritveld en muestra de bentonita.

Muestra	Rexp	Rwp	GOF	Mineral	Grupo espacial	Parámetros de red		
						a (Å)	b (Å)	c (Å)
FLA	3.2	6.07	1.9	Cuarzo	P3121	4.9157	4.9157	5.4066
				Albita	C1	8.14	12.82	7.246
				Montmorillonita	C2/m	5.2342	8.95	13.83
				Illita	C/c	5.051	9.1752	20.0399
FA	3.16	6.36	2.02	Cuarzo	P3121	4.9154	4.9154	5.4069
				Albita	C1	8.223	12.452	7.049
				Montmorillonita	C2/m	5.115	9.032	14.26
				Illita	C2/c	5.0504	9.3677	20.2671
FA 550 °C	3.19	7.41	2.32	Cuarzo	P3121	4.91	4.91	5.4
				Albita	C1	9.096	12.82	7.31
				Montmorillonita	C2/m	5.123	9.072	14.52
				Illita	C2/c	5.233	9.3715	20.29

Anexo 4. Resultados de parámetros de red y Wt% Ritveld en la muestra ALA_2.

Muestra	Rexp	Rwp	GOF	Mineral	Grupo espacial	Parámetros de red		
						a (Å)	b (Å)	c (Å)
FLA	3.98	8.41	2.11	Cuarzo	P3121	4.9195	4.9195	5.4112
				Calcite	R-3C	4.9844	4.9844	17.0432
				Yeso	A2/a	5.915	15.093	5.6011
				Moscovita	C12/C1	5.1867	9.0239	19.9128
				Illita	C2/c	5.153	9.0852	19.9699
				Caolinita	P1	5.0725	8.8548	7.4254
				Montmorillonita	C2/m	5.1715	8.8774	14.9774
				Albita	C1	8.0074	12.805	7.2541
FA	3.53	10.46	2.96	Cuarzo	P3121	4.9353	4.9353	5.4474
				Calcite	R-3C	4.9884	4.9884	17.1521
				Yeso	A2/a	5.895	14.986	5.5411
				Moscovita	C12/C1	5.1465	8.8203	20.0037
				Illita	C2/c	5.2504	9.0677	20.0378
				Caolinita	P1	5.1288	8.5902	7.4409
				Montmorillonita	C2/m	5.1622	8.8866	15.0005
				Albita	C1	8.1457	12.7295	8.002
FA 550 °C	3.51	6.99	5.18	Cuarzo	P3121	4.95	4.95	5.39
				Calcite	R-3C	5.0039	5.0039	17.251
				Anhidrita	Amma	5.911	15.054	5.533
				Moscovita	C12/C1	5.2065	9.076	20.058
				Illita	C2/c	5.273	9.1515	20.15
				Caolinita	P1	5.0239	8.888	7.304
				Montmorillonita	C2/m	5.1674	8.9358	15.0494
				Albita	C1	8.2894	13.1645	7.58

Anexos 5. Resultados de parámetros de red y Wt% Ritveld en muestra ALA_1.

Muestra	Rexp	Rwp	GOF	Mineral	Grupo espacial	Parámetros de red		
						a (Å)	b (Å)	c (Å)
FLA	3.26	10.01	3.5	Cuarzo	P3121	4.9250	4.9250	5.4167
				Calcita	R-3C	4.9000	4.9000	17.0000
				Moscovita	C12/C1	5.138	8.8520	20.0320
				Caolinita	P1	5.1380	8.9520	20.032
				Illita	C2/C	5.1424	9.0977	20.083
				Albita	C1	8.2560	12.7370	7.4390
				Montmorillonita	C2/m	5.1904	9.0310	14.803
FA	3.18	6.87	2.16	Cuarzo	P3121	4.9184	4.9184	5.4122
				Calcita	R-3C	4.9800	4.9800	17.1000
				Moscovita	C12/C1	5.1300	8.9200	20.0003
				Caolinita	P1	5.0660	8.9780	7.3510
				Illita	C2/C	5.2472	9.0330	20.1250
				Albita	C1	8.0620	12.8700	7.2400
				Montmorillonita	C2/m	5.1820	8.8780	14.5200
FA 550 °C	3.19	4.27	1.34	Cuarzo	P3121	4.9155	4.9155	5.4070
				Calcita	R-3C	4.9780	4.9785	17.0500
				Moscovita	C12/C1	5.1213	8.8319	20.0284
				Caolinita	P1	5.0715	8.8192	7.3289
				Illita	C2/C	5.2364	9.0117	20.1069
				Albita	C1	8.1736	12.8344	7.0965
				Montmorillonita	C2/m	5.1067	8.9526	14.9700

Anexo 6. Resultados de parámetros de red y Wt% Ritvel en la muestra Tubará.

Muestra	Rexp	Rwp	GOF	Mineral	Grupo espacial	Parámetros de red		
						a (Å)	b (Å)	c (Å)
FLA	3.22	4.97	3.62	Cuarzo	P3121	4.9148	4.9148	5.4054
				Calcite	R-3C	5.0499	5.0499	17.1960
				Feldespato	C1	8.1620	13.1360	7.1610
				Moscovita	C12/C1	5.1600	9.5000	19.8000
				Illita	C2/C	5.2490	9.0520	20.2100
				Caolinita	P1	5.1800	8.9900	14.4300
				Montmorillonita	C2/m	5.2037	8.9388	13.8790
FA	3.20	7.71	2.41	Cuarzo	P3121	4.9234	4.9234	5.4342
				Calcite	R-3C	4.9775	4.9775	17.1560
				Feldespato	C1	7.7800	12.8890	7.1100
				Moscovita	C12/C1	5.1030	9.0320	20.1900
				Illita	C2/m	5.2080	9.0650	20.1100
				Caolinita	P1	5.1760	9.0100	14.6700
				Montmorillonita	C2/m	5.1446	8.9475	15.1540
FA 550 °C	3.30	5.75	1.74	Cuarzo	P3121	4.9148	4.9148	5.4059
				Calcite	R-3C	5.1340	5.1340	16.9490
				Feldespato	C1	8.1800	13.0000	7.3300
				Moscovita	C12/C1	5.1390	9.0500	20.0100
				Illita	C2/m	5.2336	8.9920	20.091
				Caolinita	P1	5.1350	8.9690	14.5050
				Montmorillonita	C2/m	5.1478	8.8674	15.2777

Anexo 7. Resultados de parámetros de red y Wt% Ritvel en la muestra Piojó.

Muestra	Rexp	Rwp	GOF	Mineral	Grupo espacial	Parámetros de red		
						a (Å)	b (Å)	c (Å)
FLA	3.26	10.41	3.19	Cuarzo	P3121	4.8754	4.8754	5.4162
				Calcite	R-3C	4.8913	4.8913	17.529
				Albita	C-1	8.1720	12.7070	7.1970
				Ortoclase	C-1	8.6059	13.0180	7.2360
				Illita	C2	5.1510	8.9840	20.1180
				Caolinita	P1	5.1880	8.8757	7.3819
				Montmorillonita	P1	5.2343	9.0638	13.7500
FA	3.09	9.71	3.14	Cuarzo	P3121	4.8568	4.8568	5.0656
				Calcite	R-3C	4.9675	4.9675	17.523
				Albita	C-1	8.0400	12.7447	7.1579
				Ortoclase	C-1	8.6302	12.8813	7.2398
				Illita	C2/C	5.2179	8.9528	20.1188
				Caolinita	P1	5.1581	9.0302	7.3816
				Montmorillonita	P1	5.2139	8.9968	14.9077
FA 550 °C	3.33	7.92	2.38	Cuarzo	P3121	4.9150	4.9150	5.383
				Calcite	R-3C	4.999	4.999	17.2800
				Albita	C-1	8.2970	12.922	7.078
				Ortoclase	C-1	8.6105	12.7650	7.1435
				Illita	C2	5.2797	9.0710	20.318
				Caolinita	P1	5.1609	8.8890	7.4689
				Montmorillonita	P1	5.1462	8.9558	16.0900

Anexo 8. Resultados de parámetros de red y Wt% Ritveld en muestra del Chorro de San Luis.

Muestra	Rexp	Rwp	GOF	Mineral	Grupo espacial	Parámetros de red		
						a (Å)	b (Å)	c (Å)
FLA	3.46	5.03	2.03	Cuarzo	P3121	4.9142	4.9142	5.4062
				Calcite	R-3C	4.9849	4.9849	17.0673
				Albita	C-1	8.1505	12.8049	7.1596
				Pirita	Pa-3	5.4178	5.4178	5.4178
				Illita	C2/c	5.2252	9.0464	20.2962
				Caolinita	P1	5.1378	8.9742	7.382
FA	3.19	6.18	1.94	Montmorillonita	C2/m	5.1779	9.0252	14.9373
				Cuarzo	P3121	4.9191	4.9191	5.4110
				Calcita	R-3C	4.996	4.996	17.072
				Albita	C-1	8.1600	12.7100	7.1930
				Illita	C2/c	5.161	9.04	20.102
				Caolinita	P1	5.154	8.9869	7.3555
FA	3.34	5.33	1.59	Montmorillonita	C2/m	5.1485	9.042	14.368
				Cuarzo	P3121	4.9213	4.9213	5.4168
				Calcita	R-3C	4.9841	4.9841	17.07
				Albita	C-1	8.189	13.035	7.067
				Illita	C2/c	5.204	9.12	20.115
				Caolinita	P1	5.2693	8.9957	7.569
				Montmorillonita	C2/m	5.203	9.126	15.645

Anexo 9. Resultados de parámetros de red y Wt% Ritveld en muestra de Caño dulce

Muestra	Rexp	Rwp	GOF	Mineral	Grupo espacial	Parámetros de red		
						a (Å)	b (Å)	c (Å)
FLA	3.29	6.39	1.94	Cuarzo	P3121	4.9148	4.9148	5.4065
				Calcita	R-3C	5.03	5.03	17.24
				Albite	C1	8.141	12.802	7.365
				Caolinita	P1	5.245	9.002	7.52
				Illita	C2/C	5.173	8.94	20.21
				Montmorillonita	C2/m	5.362	9.186	15.043
FA	3.16	3.87	1.22	Cuarzo	P3121	4.9148	4.9148	5.4065
				Calcita	R-3C	4.994	4.994	16.85
				Albite	C1	8.165	12.777	7.105
				Caolinita	P1	5.25	8.98	7.523
				Illita	C2/C	5.1	9.08	19.99
				Montmorillonita	C2/m	5.1618	8.994	13.633
FA	3.23	4.74	1.47	Cuarzo	P3121	4.915	4.915	5.4064
				Calcita	R-3C	5.046	5.046	17.16
				Albite	C1	8.185	12.807	7.012
				Caolinita	P1	5.244	8.993	7.559
				Illita	C2/C	5.16	9.076	20.08
				Montmorillonita	C2/m	5.1785	9.1333	15.1675

Anexo 10. Resultados de parámetros de red y Wt% Ritveld en muestra del Cerro del Furú.

Muestra	Rexp	Rwp	GOF	Mineral	Grupo espacial	Parámetros de red		
						a (Å)	b (Å)	c (Å)
FLA	3.17	10.34	3.26	Cuarzo	P3121	4.9251	4.9251	5.4152
				Calcite	R-3C	4.9	4.9	18.001
				Albita	C-1	8.2106	12.852	7.204
				Moscovita	C12/C1	5.219	8.868	19.9798
				Illita	C2	5.1625	9.0355	20.258
				Caolinita	P1	5.107	8.812	7.416
				Montmorillonita	C2/m	5.1989	8.965	14.965
FA	3.09	9.14	6.27	Cuarzo	P3121	4.9036	4.9036	5.3928
				Calcite	R-3C	5.0391	5.0391	17.039
				Albita	C-1	8.0751	12.875	7.21
				Moscovita	C12/C1	5.079	8.998	20.0487
				Illita	C2/C	5.19	9	20.09
				Caolinita	P1	5.023	9.315	14.303
				Montmorillonita	C2/m	5.0961	8.8489	14.8108
FA 550°C	3.08	4.53	1.47	Cuarzo	P3121	4.9135	4.9135	5.4046
				Calcite	R-3C	5.035	5.035	17.15
				Albita	C-1	8.274	12.771	7.17
				Moscovita	C12/C1	5.2244	9.031	20.123
				Illita	C2	5.5	8.5	20.36
				Caolinita	P1	5.16	9.07	14.1
				Montmorillonita	C2/m	5.147	8.991	14.965

