



Caracterización geoquímica y mineralógica de esmeraldas del Cinturón Esmeraldífero Oriental y Occidental como base para su diferenciación. Caso de estudio: Chivor y Muzo (Colombia).

Geochemical and mineralogical characterization of emeralds from the Eastern and Western Emerald Belt as a basis for their differentiation. Case study: Chivor and Muzo (Colombia).

Camila Botero Soto

Trabajo de grado para optar por el título de geóloga

Asesor

Ph.D Diego Felipe Gómez Gutiérrez

UNIVERSIDAD EAFIT
ESCUELA DE CIENCIAS
GEOLOGÍA
MEDELLÍN

2023

AGRADECIMIENTOS

Agradezco sinceramente a las siguientes personas e instituciones por su apoyo, orientación y contribuciones a lo largo de mi investigación y la realización de esta tesis:

A mi familia, en particular a Manu, Juli, Lita y Milu. Pero especialmente a mi amada mamá, Sandra. Su amor incondicional y apoyo constante han sido una fuente inagotable de fortaleza en mi vida. Siempre me han inspirado a seguir mis sueños, incluso en los momentos más desafiantes. Su amor y apoyo son tesoros que valoro profundamente. Estoy agradecida por tenerlas en mi vida, las amo. Agradezco a la familia Arianfar, en particular a Fari, cuya solidaridad y acogida en su cálido hogar durante mi tiempo lejos de casa han sido un regalo especial. Estoy profundamente agradecida por su generosidad y apoyo, que han marcado una diferencia significativa en mi vida.

A mis amigos, Camila Yepes, Vane, Iván, Facnory, Michi, Juan, Sol, Angie, Brayan por su compañía y apoyo emocional en estos maravillosos cinco años. Gracias por tanto Cami.

Al Profesor Tobias Häger, cuya orientación experta y paciencia han sido invaluable en mi camino de aprendizaje. No sólo me compartió su conocimiento, sino también su pasión por este campo, lo que me ha inspirado profundamente. Espero continuar aprendiendo de su sabiduría y dedicación.

Al Profesor Diego Felipe Gómez por sus valiosos aportes y asesoramiento que han iluminado mi camino y me han ayudado a crecer como estudiante. Estoy profundamente agradecida por su orientación experta y su apoyo inquebrantable.

A la Universidad Johannes Gutenberg en Maguncia por proporcionarme los recursos y el entorno idóneo para llevar a cabo esta investigación. Mi gratitud se extiende a los profesores Roman Botcharnikov y Stephen Bühre, quienes me brindaron la valiosa oportunidad de aprender y adentrarme en los laboratorios del Instituto de Geociencias durante mi período de prácticas. Esta experiencia ha enriquecido mi conocimiento y contribuido significativamente a mi formación académica. Finalmente, quiero expresar mi sincero agradecimiento a los profesores de la Universidad EAFIT, así como a todas las personas que, de diversas maneras, contribuyeron a la realización de esta tesis. Agradezco profundamente la confianza y el apoyo que todos ustedes me brindaron en este importante recorrido.

CONTENIDO

1. Introducción	7
2. Generalidades	7
2.1. Pregunta de investigación	7
2.2 Hipótesis	8
2.3. Objetivos	8
2.3.1. Objetivo general	8
2.3.2. Objetivos específicos	8
3. Zona de estudio	8
3.1. Localización geográfica	8
4. Marco teórico	9
4.1. Geología Regional	9
4.2. Geología del Cinturón Esmeraldífero Occidental (CEOC)	10
4.3. Geología del Cinturón Esmeraldífero Oriental (CEOR)	11
4.4. Generalidades de la esmeralda	12
4.5. Tipos de depósitos de esmeraldas	13
4.6. Depósitos colombianos	13
5. Metodología	14
5.1. Fase 1: Revisión bibliográfica	14
5.1.1. Fase 2: Caracterización geoquímica y mineralógica	14
5.2. Preparación de las muestras	15
5.3. Espectroscopía Raman confocal microscópica	15
5.4. Espectroscopía UV-Vis-NIR	15
5.5. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	16
5.6. Microsonda electrónica (EPMA)	16
5.7. Espectrometría LA-ICP-MS	17
6. Resultados	17
6.1. Inclusiones	17
6.2. Espectroscopía confocal Raman microscópica	18
6.2.1. Espectro Raman en el rango (300 - 1600 cm⁻¹)	18
6.2.2. Espectro Raman en el rango (3500-3700 cm⁻¹)	19
6.3. Espectroscopía UV-Vis-NIR	19
6.3.1. Espectro en la región Ultravioleta-Visible (300-780 nm)	19

6.3.2. Espectro en la región de Infrarrojo cercano NIR (780-1600 nm)	19
6.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	20
6.4.1. Espectro infrarrojo en el rango (3900-6500 cm^{-1})	20
6.5. Microsonda electrónica (EPMA).....	21
6.6. Espectrometría LA-ICP-MS	24
7. Discusión	27
8. Conclusiones y recomendaciones	30
9. Referencias bibliográficas.....	32

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mapa geológico simplificado de la Cordillera Oriental y los principales yacimientos de los cinturones esmeraldíferos occidental y oriental. Tomado de Fortaleche et al. (2017).....	9
Figura 2. Canales longitudinales con moléculas de agua tipo I y tipo II según su orientación con respecto a la estructura del berilo (Le Huong et al., 2010).....	13
Figura 3. A) Inclusiones tipo “Hollow Tubes” para Chivor. B) Inclusiones bifásicas para Chivor. C) Fracturas en esmeraldas de Chivor. D) y E) Inclusiones multifase en Muzo. F) Inclusiones bifásicas en Muzo.....	18
Figura 4. a) Espectros Raman en dirección paralela y perpendicular al eje c. b) Espectros UV-Vis-NIR en dirección paralela y perpendicular al eje c. c) Espectros IR perpendicular y paralelo al eje c.....	20
Figura 5. Relaciones geoquímicas entre el Al_2O_3 (Eje x) y los óxidos mayores obtenidos en los análisis EPMA (Eje y) para las esmeraldas de Chivor y Muzo.	22
Figura 6. Relaciones geoquímicas entre el Al_2O_3 (Eje x) y los elementos traza obtenidos en los análisis LA-ICP-MS (Eje y) para las esmeraldas de Chivor y Muzo.	25

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición química promedio de las muestras de berilo analizadas de Chivor [4] y Muzo[3] obtenida por EPMA. Los valores representan el promedio de 5 puntos analizados en cada cristal y en paréntesis se muestran las desviaciones estándar. El formato estándar para reportar el contenido de Fe del instrumento utilizado es (Fe_2O_3). Los valores recalculados de (FeO) son Ch1: 0.02 wt.%, Ch2: 0.05 wt.%, Ch3: 0.03 wt.%, Ch4: 0.05 wt.%, M1: 0.02 wt.%, M2: 0.02 wt.% y M3: 0.03 wt.%. Los contenidos de (BeO) y (H_2O) mostrados son valores fijos del contenido típico presente en berilos. Abreviaciones: nd (no detectado).....	23
Tabla 2. Concentraciones químicas promedio de las muestras de berilo analizadas de Chivor [4] y de Muzo [3], obtenidas por LA-ICP-MS. Los valores representan el promedio de 5 puntos analizados en cada cristal y en paréntesis se muestran las desviaciones estándar. Abreviaciones: bdl = Beyond dection limit.	26

Tabla 3. Resumen Comparativo de las Características Geoquímicas y Mineralógicas entre el Cinturón Esmeraldífero Occidental y Oriental. 30

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1. Metodología y resultados.

Anexo 2. Basic guide for the use of analytical spectroscopy techniques applied to emerald crystals.

RESUMEN

Las esmeraldas colombianas, reconocidas a nivel mundial por su calidad como gema, se encuentran en la Cordillera Oriental y se distribuyen a lo largo de dos franjas paralelas prominentes: el Cinturón Esmeraldífero Occidental y el Cinturón Esmeraldífero Oriental, representados por los distritos mineros de Muzo y Chivor, respectivamente. Estos corredores esmeraldíferos formaron parte de la cuenca sedimentaria Cretácica colombiana, que, bajo la influencia de diversos parámetros geológicos, logró concentrar anomalías geoquímicas particulares en cada región, lo que permitió establecer criterios para diferenciar ambos cinturones a nivel geoquímico y mineralógico. Este trabajo tiene como objetivo definir criterios sólidos para diferenciar las regiones de Muzo y Chivor, aportando información para la identificación de las características distintivas de estos dos importantes distritos mineros en Colombia.

Palabras clave: Berilo verde, espectroscopía, EPMA, LA-ICP-MS, Cretácico.

ABSTRACT

Colombian emeralds, recognized worldwide for their gem quality, are found in the Eastern Cordillera, and are distributed along two prominent parallel belts: The Western Emerald Belt and the Eastern Emerald Belt, represented by the Muzo and Chivor mining districts, respectively. These emeraldiferous corridors were part of the Colombian Cretaceous sedimentary basin, which, under the influence of diverse geological parameters, managed to concentrate particular geochemical anomalies in each region, which allowed establishing criteria to differentiate both belts at a geochemical and mineralogical level. This work aims to define solid criteria to differentiate the Muzo and Chivor regions, providing information for the identification of the distinctive characteristics of these two important mining districts in Colombia.

Keywords: Green beryl, spectroscopy, EPMA, LA-ICP-MS, Cretaceous.

1. Introducción

La esmeralda, una variedad verde del berilo, es una de las gemas más valiosas después del diamante y el rubí (Groat et al., 2008). Generalmente, estas gemas son el producto de la interacción entre pegmatitas portadoras de Be y rocas ultramáficas o máficas portadoras de Cr. Esta génesis se comparte con algunas de las principales mineralizaciones alrededor del mundo, como las de Brasil, Zambia y Rusia.

En Colombia, se encuentran algunos de los depósitos de esmeraldas más importantes del mundo, ubicados en los departamentos de Boyacá y Cundinamarca. Estos depósitos están definidos en dos cinturones, uno al oriente y otro al occidente, sobre la Cordillera Oriental (Terraza y Montoya, 2011). Los depósitos están alojados en lutitas calcáreas del Cretácico Inferior y son el resultado de la evolución hidrotermal y la actividad tectónica. Esto los convierte en un caso excepcional, ya que no están relacionados con pegmatitas ni con fluidos magmáticos, sino que son resultado del crecimiento hidrotermal durante los movimientos tectónicos de la zona (Zwaan, 2006).

Las localidades mineras de los cinturones de esmeraldas han sido objeto de estudio por varios autores (Cheilletz y Giuliani, 1996; Romero-Ordoñez et al., 2000; Reyes et al., 2006; Terraza y Montoya, 2011; Giuliani y Groat, 2019). Estos estudios han resaltado las características mineralógicas y geoquímicas distintivas de las esmeraldas colombianas, como la deficiencia en el contenido de álcalis y hierro. Sin embargo, aún existen diferencias significativas entre las localidades principales de cada cinturón, especialmente en cuanto a elementos traza, que permiten distinguirlas y que aún no han sido completamente exploradas.

El objetivo de este trabajo es proporcionar información sobre las principales diferencias geoquímicas y mineralógicas entre ambos cinturones esmeraldíferos, lo cual es fundamental para comprender los procesos que llevaron a la formación de las esmeraldas en la cuenca sedimentaria del Cretácico.

2. Generalidades

2.1. Pregunta de investigación

¿Qué diferencias geoquímicas y mineralógicas existen entre el Cinturón Esmeraldífero Oriental y Occidental en relación con su cuenca sedimentaria de edad Cretácica, especialmente en las regiones de Chivor y Muzo?

2.2 Hipótesis

Existen características geoquímicas y mineralógicas en las esmeraldas de los sectores de Chivor y Muzo que permiten diferenciarlas por su génesis y localización en la cuenca sedimentaria de edad Cretácica.

2.3. Objetivos

2.3.1. Objetivo general

Realizar la diferenciación de esmeraldas provenientes del Cinturón Esmeraldífero Occidental (Muzo) y Oriental (Chivor), a partir de la caracterización geoquímica, mineralógica y de su localización en la cuenca sedimentaria Cretácica.

2.3.2. Objetivos específicos

1. Realizar la caracterización geoquímica mineral mediante análisis de Microsonda electrónica y LA-ICP-MS.
2. Determinar las condiciones fisicoquímicas (pH y redox), que permitieron la movilización de elementos alcalinos desde las áreas fuente en el contexto del ambiente sedimentario acuoso de la cuenca Cretácica Colombiana, a partir del análisis de las fases estables de elementos traza mediante la interpretación de diagramas Pourbaix.
3. Realizar la caracterización mineralógica de las esmeraldas de Chivor y Muzo a partir de análisis de:
 - 3.1. Inclusiones
 - 3.2. Espectroscopía Raman confocal microscópica.
 - 3.3. Espectroscopía UV-Vis-NIR.
 - 3.4. Espectroscopía FTIR.
4. Determinar las diferencias existentes a nivel geoquímico y mineralógico de las esmeraldas provenientes de Chivor y Muzo como base de su clasificación genética en la cuenca sedimentaria Cretácica.

3. Zona de estudio

3.1. Localización geográfica

Las esmeraldas colombianas se encuentran ubicadas en la parte central de la Cordillera Oriental (Figura 1). De acuerdo con Terraza et al. (2011) están distribuidas a lo largo de dos cinturones

denominados: Cinturón Esmeraldífero Occidental (CEOC) y Cinturón Esmeraldífero Oriental (CEOR).

El CEOC está ubicado en el flanco oeste de la Cordillera Oriental y de los departamentos de Boyacá, Santander y Cundinamarca. Los depósitos se encuentran en los municipios de Muzo, La Palma, Yacopí, Quípama, Otanche y Maripí (Terraza y Montoya, 2011).

El CEOR está ubicado en el flanco este de la Cordillera Oriental y de los departamentos de Boyacá y Cundinamarca. Los depósitos se encuentran en los municipios de Chivor, Gachalá, Ubalá, Macanal y Santa María de Batá (Terraza y Montoya, 2011).

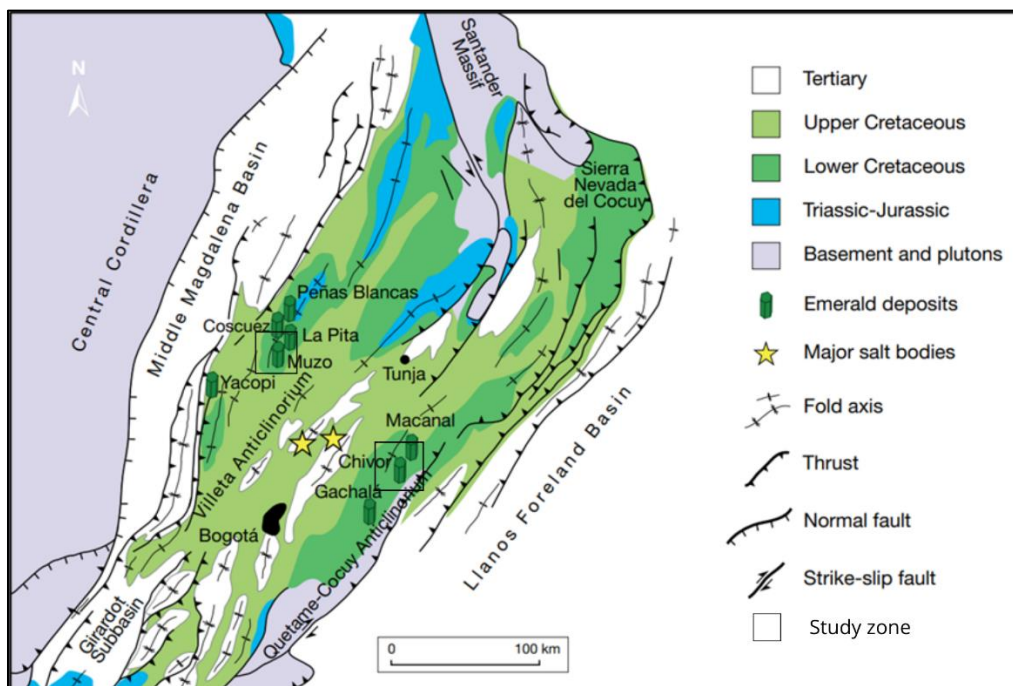


Figura 1. Mapa geológico simplificado de la Cordillera Oriental y los principales yacimientos de los cinturones esmeraldíferos occidental y oriental. Modificado de Giuliani et al. (2019).

4. Marco teórico

4.1. Geología Regional

La Cordillera Oriental es un cinturón orogénico resultante de la inversión tectónica de una gran cuenca sedimentaria de retroarco. Tras un evento tectónico extensional durante el Triásico al Cretácico Temprano, la separación de Norteamérica y Sudamérica (Jaillard et al., 1990) junto con una posible componente transtensional de la zona de subducción, convirtieron a la Cordillera Oriental y al Magdalena Medio en una cuenca marina de retroarco (Branquet et al., 1999). Se

establecieron dos subcuencas, la cuenca Tablazo-Magdalena en el occidente y la cuenca Cocuy en el oriente, separadas por los Macizos de Santander y Floresta (Cooper et al., 1995).

Gracias al avance del mar durante el Berriasiano, en esta cuenca Cretácica extensional y tectónicamente activa, se acumuló una gruesa secuencia de sedimentos como arcillas negras ricas en material carbonoso, material siliciclástico y calcáreo (Carrillo, 2006; Terraza y Montoya, 2011; Montoya y Moreno, 2019). La cuenca sufrió una inversión tectónica, debido a la reactivación de fallas normales durante la fase de levantamiento andina en el Mioceno-Plioceno (Cooper et al., 1995), provocando el plegamiento y deformación en los actuales cinturones esmeraldíferos del país.

4.2. Geología del Cinturón Esmeraldífero Occidental (CEOC)

De acuerdo con Cooper et al. (1995) el CEOC enmarca las unidades estratigráficas de la subcuenca Tablazo-Magdalena debido a su posición geográfica en la cuenca Cretácica. Las mineralizaciones de esmeraldas se ubican en la Formación Rosa Blanca, Paja y Muzo dentro de brechas y fracturas. Las unidades estratigráficas más importantes según Reyes et al. (2006) son:

Formación Rosa Blanca (Valangianiano temprano): Está compuesta por micritas arcillosas negras, lodolitas calcáreas, arcillolitas negras y nódulos micríticos con pirita y calcopirita. Presenta un espesor mínimo de 600 m.

Formación Furatena (Valangianiano tardío): Está compuesta por intercalaciones de limolitas micáceas, lodolitas calcáreas, shales y arcillolitas en capas delgadas.

Formación Paja (Hauteriviano-Aptiano): Está compuesta por micritas negras, capas de lodolitas negras, cuarzoarenitas, arcillolitas con nódulos de pirita e intercalaciones de lodolitas carbonosas negras alternadas con porcelanitas y calizas.

Formación Muzo (Hauteriviano-Barremiano): Está compuesta por lodolitas calcáreas con lentes de caliza, pirita y venas de calcita. Están intercaladas limolitas arenosas y arenitas cuarzosas. En la parte media afloran lodolitas y limolitas albitizadas, aparece una zona brechada y mineralizada con venas de calcita. Tiene un espesor aproximado de 300 m. Las mineralizaciones más importantes del CEOC se encuentran dentro de esta unidad.

Formación Capotes (Aptiano tardío- Albiano temprano): Está compuesta por lodolitas micáceas, arcillolitas, limolitas silíceas, micritas arenosas y nódulos calcáreos. Tiene un espesor de alrededor de 750 m.

Formación Tablazo (Albiano Inferior): Está compuesta por capas de limolitas, intercaladas con lodolitas calcáreas, limolitas negras con micas y areniscas intercaladas con capas gruesas calcáreas.

Existe un plegamiento regional con sinclinales amplios y anticlinales generalmente apretados. “Los depósitos del CEOC tienen estructuras compresivas de pliegue y empuje formadas a lo largo de fallas de desgarre sincrónicas con la circulación de los fluidos hidrotermales y la precipitación de las esmeraldas” (Giuliani et al., 2019). Los contactos tectónicos están definidos por una brecha hidrotermal llamada "cenicero" asociadas a fracturación hidráulica. Las fallas son inversas de carácter transcurrente y no presentan mineralizaciones. Las unidades estructurales más importantes del CEOC son el Anticlinal de La Chapa-Borbur y las fallas de La Salina y Río Minero (Montoya y Moreno, 2019).

4.3. Geología del Cinturón Esmeraldífero Oriental (CEOR)

De acuerdo con Cooper et al. (1995), el CEOR enmarca las unidades estratigráficas de la subcuenca El Cocuy debido a su posición geográfica en la cuenca Cretácica. Las unidades estratigráficas más importantes según Moreno et al. (2009) son:

Formación Santa Rosa (Berriasiano): Está compuesta por rocas siliciclásticas de conglomerados, arenitas intercaladas con arcillolitas, venas de calcita, lentes y láminas de pirita. Su espesor no es constante, pero varía entre 182 a 1100 m.

Formación Ubalá (Berriasiano): Está compuesta por cuarzoarenitas y calizas micríticas que se intercalan con paquetes de arcillolitas, lodolitas y shales oscuros. Sus espesores varían entre 90 a 232 m.

Formación Chivor (Berriasiano): Está compuesta por secuencias evaporíticas con calizas intercaladas con arcillolitas y shales oscuros. Los episodios evaporíticos acumularon sales que fueron reemplazados por minerales de albita, calcita, dolomita y pirita.

Formación Lutitas de Macanal (Valanginiano): Es una unidad arcillosa con intercalaciones de arenitas, limolitas y algunos flujos turbidíticos. Su espesor varía entre 1100 a 3000 m.

Al oriente, las rocas son afectadas por fallas inversas en dirección SW-NE con vergencia E pertenecientes al sistema de fallas del Piedemonte Llanero. Al occidente se presentan fallas con dirección NE-SW y vergencia al E de cabalgamiento, además de otras fallas regionales inversas y transcurrentes (Reyes et al., 2006).

4.4. Generalidades de la esmeralda

El berilo $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ es un ciclosilicato hexagonal, formado por anillos hexagonales de tetraedros $(\text{SiO}_4)^{-4}$ conectados por iones Be^{2+} en posición tetraédrica y iones Al^{3+} en posición octaédrica (Sitio Y). La sustitución de cationes se da usualmente en las posiciones octaédricas por Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Ti^{4+} . Los anillos de tetraedros están alineados para formar canales paralelos al eje cristalográfico c del cristal, donde pueden alojarse iones de Na^+ , K^+ , Cs^+ , u -OH, H_2O , CO_2 y CH_4 (Bačík y Fridrichová, 2019).

Según Schwarz y Schmetzer (2002) la esmeralda se define como el "berilo verde amarillento, verde o verde azulado que revela bandas de absorción distintas de Cr y/o V en los rangos rojo y azul-violeta de sus espectros de absorción". Sus cristales presentan un hábito prismático caracterizado por ocho caras: Seis caras prismáticas de primer orden y dos caras pinacoidales de primer orden. En el caso de la esmeralda, el color verde se debe a la sustitución de Al^{3+} por iones cromóforos de Cr^{3+} , V^{3+} , Fe^{3+} y Fe^{2+} (Wood y Nassau, 1968b).

Las moléculas de agua alojadas en los canales estructurales del cristal se clasifican en H_2O *tipo I* y *tipo II* (Wood y Nassau, 1968a). Las moléculas de agua de *tipo I* se caracterizan por ser solitarias dentro de los canales y con el vector H-H paralelo al eje cristalográfico c del cristal de berilo y están asociadas a bajos contenidos en álcalis. Por el contrario, las moléculas de agua de *tipo II* están asociadas a iones alcalinos cercanos, por lo que los vectores H-H son perpendiculares al eje cristalográfico c del cristal (Kolesov, 2008).

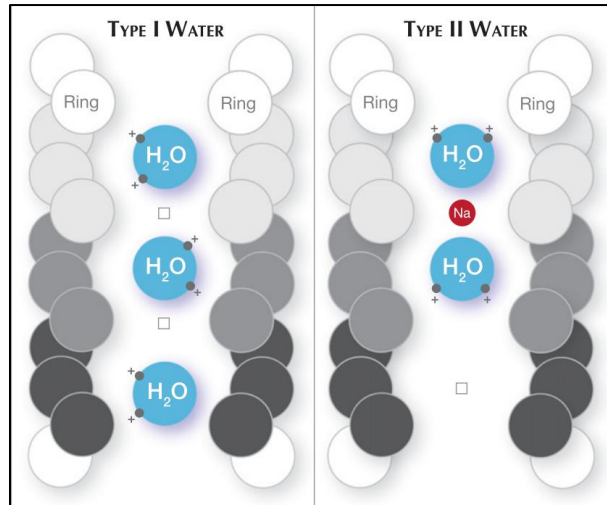


Figura 2. Canales longitudinales con moléculas de agua tipo I y tipo II según su orientación con respecto a la estructura del berilo. Tomado de Le Huong et al. (2010).

4.5. Tipos de depósitos de esmeraldas

Los berilos tipo esmeralda son escasos en la naturaleza, ya que el Be sólo está en 2 ppm en la corteza continental superior, es un elemento litófilo encontrado principalmente en granitos, pegmatitas, aplitas y venas de cuarzo. Por el contrario, el Cr y V presentan concentraciones de hasta ~100 ppm cada uno y se encuentran principalmente en rocas máficas-ultramáficas y sus equivalentes metamórficos, también pueden encontrarse en rocas sedimentarias como las lutitas (Carrillo, 2006; Giuliani et al., 2019).

Giuliani et al. (2019) proponen un sistema de clasificación con base en el entorno geológico para los yacimientos de esmeraldas: Tipo I, asociados con tectonismo magmático y Tipo II, relacionados con metamorfismo tectónico. Colombia pertenece al Tipo II con subtipo (IIB) rocas sedimentarias-lutitas negras.

4.6. Depósitos colombianos

Siguiendo el modelo de génesis sedimentario-hidrotermal propuesto por Cheilletz y Giuliani (1996), la formación de las esmeraldas no está relacionada a la actividad magmática. En su lugar, las esmeraldas son el resultado del crecimiento hidrotermal asociado a la actividad tectónica (Giuliani y Groat, 2019) y consta de 2 fases principales. La primera fase consiste en la removilización y transporte geoquímico: Los esfuerzos compresionales generados por la placa Caribe sobre el NW del continente produjeron fallas, plegamiento y niveles de despegue sobre la secuencia Cretácica, conformando brechas tectónicas y zonas de cizalla. Los fluidos hidrotermales

expulsados de la cuenca sedimentaria se concentraron en esos espacios vacíos, se infiltraron dentro de lodolitas negras, disolvieron capas de evaporitas y carbonatos de las calizas (Cheilletz y Giuliani, 1996; Carrillo, 2006; Castillo Serna et al., 2022).

Los fluidos hidrotermales ricos en elementos alcalinos provocaron metasomatismo y albitización en las lutitas negras, lixiviándolas y enriqueciéndose en elementos metálicos como el Be, Cr, V, Al, otros elementos como el Si y tierras raras. Además de la formación de venas extensionales de calcita y pirita.

La segunda fase se concentra en la precipitación y cristalización de las esmeraldas, donde los fluidos hidrotermales comienzan a enfriarse con una temperatura entre 300- 350°C, cristalizando las esmeraldas (Carrillo, 2006). La presión de los fluidos creó brechas hidráulicas rellenas con moscovita, albita, calcita, dolomita, pirita y bitumen. Además, se produjo la precipitación de otros minerales como fluorita, apatito, parisita-(Ce), dolomita, y cuarzo. Otros factores que influyeron en las mineralizaciones de esmeralda fueron la presencia de compuestos orgánicos que el fluido removilizó y la reducción termoquímica de sulfatos SO_4^{2-} al precipitar abundante pirita.

Las esmeraldas están alojadas en brechas hidrotermales o vetas de carbonato-pirita desarrolladas en calizas dolomíticas y esquistos negros calcáreos (Branquet et al., 1999). Estas mineralizaciones están restringidas a rocas del Cretácico Inferior, en el CEOC tienen edades de ~47- 51 Ma (Altenberger et al., 2022) y el CEOR de ~61-67 Ma (Romero-Ordoñez et al., 2000).

5. Metodología

5.1. Fase 1: Revisión bibliográfica

La revisión bibliográfica se dividió en dos fases para procesar la información: **i)** Una fase heurística que muestra el estado del arte con base en la recopilación de fuentes primarias (artículos, tesis, informes científicos) y fuentes secundarias (bases de datos) de información. **ii)** Una fase hermenéutica que analiza e interpreta la bibliografía consultada (Kleining y Witt, 2001) y que permitió sintetizar la información relacionada a las características geoquímicas, mineralógicas y al contexto geológico regional asociado a la cuenca Cretácica de las esmeraldas de Chivor y Muzo.

5.1.1. Fase 2: Caracterización geoquímica y mineralógica

Las esmeraldas fueron analizadas a través de técnicas analíticas no destructivas en los laboratorios de la Universidad de Maguncia, Alemania. Las técnicas de caracterización geoquímica incluyen:

Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (LA-ICP-MS), microsonda electrónica (EPMA) y el uso de diagramas de Pourbaix. Para la caracterización mineralógica se utilizó espectroscopía Raman confocal microscópica, espectroscopía Ultravioleta-Visible-Infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y adicionalmente se realizó una descripción general de las inclusiones presentes en las esmeraldas. La metodología detallada puede encontrarse en el anexo 1, y una guía básica del uso de la espectroscopía Raman y UV-Vis-NIR en el anexo 2.

5.2. Preparación de las muestras

Todas las muestras fueron esmeriladas y pulidas para obtener caras orientadas de forma paralela al eje c de la estructura cristalina. Las mediciones en cada análisis se tomaron con un ángulo de extinción de 90° del berilo, con la luz incidente en dirección paralela y perpendicular al eje c.

5.3. Espectroscopía Raman confocal microscópica

Los análisis fueron realizados con un espectrómetro Horiba Jobin Yvon equipado con un detector CCD y un microscopio Olympus BX41. La fuente de excitación fue un láser Coherent Sapphire, con longitud de onda de 488 nm. El tiempo de adquisición fue de 180s y se hizo en el rango de 100-3600 cm^{-1} , con 2 rondas acumuladas. Se utilizó un objetivo de x50, una red de difracción de 1800 líneas/mm, apertura de 100 μm , un agujero confocal de 400 μm y una intensidad sin filtro gris del 100%. Para calibrar el instrumento se utilizó una muestra de referencia de silicio estándar con bandas Raman en la región de 520.7 cm^{-1} . Se ajustó ligeramente el enfoque hacia el interior de las muestras para prevenir la posible generación de artefactos en la superficie. Los datos fueron analizados en el software LabSpec6 y se hizo una corrección de línea de base para eliminar la señal de fondo. Adicionalmente los picos Raman se ajustaron como la mayoría de los cristales minerales, mediante la función Gaussiana-Lorentziana para tener una buena aproximación de la forma del pico (Yuan y Mayanovic, 2017).

5.4. Espectroscopía UV-Vis-NIR

Los espectros de UV-Vis-NIR fueron obtenidos mediante un microscopio Zeiss Axio Imager.A2m con un espectrómetro UV-Vis-NIR Tidas CCD y un espectrómetro Tidas PSS NIR. El sistema fue calibrado realizó con una medición sin muestra en el microscopio con el fin de evaluar la intensidad de la luz y la iluminación del microscopio se ajustó hasta la mitad.

Para el rango UV-Vis (250-900 nm), la fuente de luz utilizada fue una lámpara de vapor de mercurio, un detector CCD y el tiempo de exposición fue de 240 ms. Para el rango NIR (800-1600), se utilizó como fuente de luz una lámpara de xenón, un detector InGaAs y el tiempo de exposición fue de 260 ms. Se corrieron 20 ciclos en cada medición y los datos fueron analizados en el software TIDASDAQ (UV-NIR) en conjunto con TidasVision. Para cada cristal se tomó una medición con el vector del campo eléctrico E paralelo al eje cristalográfico c y otra en dirección perpendicular al eje c, en un área preferiblemente libre de inclusiones con el ángulo de extinción del cristal.

5.5. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR fueron obtenidos en el área NIR y MIR usando un microscopio FT-IR Thermo Scientific Nicolet Continuum y un espectrómetro FT-IR Thermo Scientific Nicolet 6700. Se utilizó un divisor de haces NIR de fluoruro de calcio y un detector InGaAs para el rango espectral de (10000-3800) cm^{-1} . Los parámetros de medición fueron una resolución espectral fue de 4 cm^{-1} , el tipo de muestreo utilizado fue el modo de transmisión continua en formato extinción con 124 escaneos en cada medición. El tiempo de exposición fue de 1:24 s y los datos fueron procesados en el software OMNIC.

Se realizó una medición sin muestra de espectro de fondo para medir la contribución de la señal del entorno y del instrumento al espectro. Para cada cristal se tomó una medición con el vector del campo eléctrico E paralelo al eje cristalográfico c y otra en dirección perpendicular al eje c, en un área preferiblemente libre de inclusiones y teniendo en cuenta el ángulo de extinción de las esmeraldas.

5.6. Microsonda electrónica (EPMA)

El análisis de microsonda electrónica se realizó con un instrumento JEOL JXA-8200 Superprobe. La calibración fue obtenida mediante muestras estándar consistiendo en albita (Na), óxido de cromo (Cr), óxido de hierro (Fe), titanato de manganeso (Ti y Mn), ortoclasa (K), vanadio metálico (V), dióxido (Ca y Mg) y berilio (Al y Si). Se utilizó un rayo de 20 nA y un voltaje de 15 kV. Se realizaron 5 mediciones elegidas arbitrariamente en cada cristal. Los contenidos de Be y H_2O se dieron como valores fijos basados en los contenidos típicos encontrados en berilos.

Se creó una resina alrededor de las esmeraldas utilizando los productos “Technovit 5071” y “Technovit Universal Liquid for 2060, 3040, 5071” de Kulzer. Posteriormente, se colocó una capa

superficial de carbono para aumentar la conductividad de las muestras en los análisis. Se utilizó un instrumento de recubrimiento de carbono Emitech K950, con un alto vacío de 2×10^{-3} mbar y una velocidad de rotación al 100%. Finalmente, se aplicó pintura de plata líquida en los espacios entre los cristales para sellarlos y se reforzó la conductividad con finas láminas de cobre entre el portamuestras y los cristales.

5.7. Espectrometría LA-ICP-MS

El análisis LA-ICP-MS se realizó con un equipo Agilent 7500ce cuadrupolar ICP-MS con un láser excimer ArF de 193 nm ESI New Wave Research adjunto. La calibración y control de calidad se realizó sobre los materiales de referencia NIST SRM 610, NIST SRM 612 y BCR-2G. El berilio se calibró con un berilio de referencia del laboratorio y como estándar interno se utilizaron las concentraciones de silicio obtenidas en los análisis de microsonda electrónica EPMA.

Se eligieron aleatoriamente 5 puntos para cada cristal, evitando mediciones en las zonas de fractura de los cristales. Posteriormente, se utilizó el software “GLITTER!” para la reducción de datos y se seleccionaron los mejores intervalos para la medición del fondo y de la señal.

6. Resultados

6.1. Inclusiones

Las inclusiones en las esmeraldas de Chivor y Muzo son predominantemente trifásicas (Figura 3E) con formas irregulares y dentadas (“Jagged”), ya que incluyen una fase líquida, sólida (Generalmente haluros) y gaseosa (Burbujas de gas). Sin embargo, aunque ambas localidades presentan inclusiones multifase, la mayor cantidad está contenida en las esmeraldas de Muzo, mientras que para las esmeraldas de Chivor, se presentan predominantemente inclusiones de crecimiento en forma de tubos o “Hollow tubes” (Figura 3A y 3C).

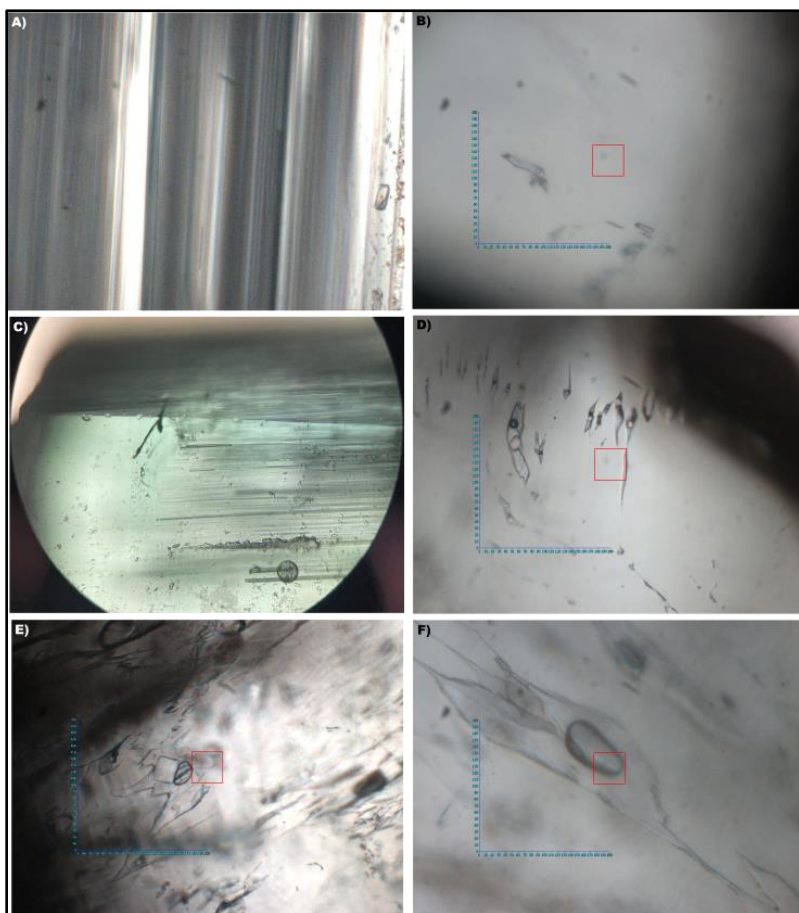


Figura 3. A) Inclusiones tipo “Hollow Tubes” para Chivor. B) Inclusiones bifásicas para Chivor. C) Fracturas en esmeraldas de Chivor. D) y E) Inclusiones multifase en Muzo. F) Inclusiones bifásicas en Muzo.

6.2. Espectroscopía confocal Raman microscópica

La figura 3a muestra los espectros Raman en dirección paralela y perpendicular al eje c, en un rango entre $300\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$. La región entre $1200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ no presenta registros significativos, por lo tanto, no se incluyó en las gráficas.

6.2.1. Espectro Raman en el rango ($300 - 1600\text{ cm}^{-1}$)

Las bandas alrededor de 323 y 397 cm^{-1} corresponden a vibraciones anulares (Si_6O_{18}) del berilo, que se encuentran por debajo de 600 cm^{-1} (Moroz et al., 2000). El pico correspondiente a 686 cm^{-1} corresponde a vibraciones de estiramiento del Be-O (Karampelas et al., 2019). Los picos en 1012 cm^{-1} y 1068 cm^{-1} están asociados a vibraciones de estiramiento del Si-O (Adams y Gardner, 1974).

6.2.2. Espectro Raman en el rango (3500-3700 cm⁻¹)

La región entre 3500-3700 cm⁻¹ indica el rango de vibración de las moléculas que contienen grupos OH-, como los enlaces de hidrógeno en moléculas de agua. De acuerdo con Wood y Nassau (1968b) las bandas alrededor de 3608 cm⁻¹ corresponden al tipo de agua I (moléculas de agua sin presencia o con bajos contenidos de iones alcalinos) y las bandas alrededor de 3598 cm⁻¹ corresponden al tipo de agua II (moléculas de agua asociadas a la presencia dominante de iones alcalinos).

En este estudio, las bandas aparecen alrededor de 3609 cm⁻¹ y 3599 cm⁻¹. En las esmeraldas colombianas predomina el tipo de agua I asociado a bajos contenidos de álcalis, caracterizada por tener el vector H-H paralelo al eje cristalográfico c del cristal (Kolesov, 2008).

Las relaciones de las intensidades de los picos Raman atribuidos a las regiones OH (I₃₅₉₉/I₃₆₀₉) fueron mayores para las bandas Raman en 3609 cm⁻¹. Las esmeraldas muestran un promedio bajo en el contenido de álcalis de alrededor del 0.38 wt.% y presentan mayor intensidad en 3069 cm⁻¹. Por lo tanto, la relación (I₃₅₉₉/I₃₆₀₉) está condicionada por la concentración de iones alcalinos en las muestras.

6.3. Espectroscopía UV-Vis-NIR

La figura 3b muestra los espectros UV-Vis en dirección paralela y perpendicular al eje c, en un rango entre 300-1600 nm.

6.3.1. Espectro en la región Ultravioleta-Visible (300-780 nm)

No se presentan bandas de absorción relacionadas a Fe³⁺ y Fe²⁺. La primera banda característica en esta región aparece en 421 nm (E||c) y en 433 nm (E⊥c) corresponde a la absorción de Cr³⁺ y V³⁺ en la región visible violeta-azul. La banda entre 600-684 nm, los picos y hombros, corresponden a la absorción de Cr³⁺ y V³⁺ (Saeseaw et al., 2019; Wood y Nassau, 1968a) en la región visible naranja-rojo.

6.3.2. Espectro en la región de Infrarrojo cercano NIR (780-1600 nm)

En dirección (E||c), el pico en 1398 nm está asociado a moléculas de agua tipo I (Wood y Nassau, 1967) y es la banda más intensa en todos los cristales. La segunda banda a 1411 nm está asociada a moléculas de agua tipo II y presenta menor intensidad. En la dirección perpendicular no es posible

observar el pico en 1398 nm o no está presente. Sólo aparece un débil pico reconocible en 1408 nm asociado a las moléculas de agua tipo II.

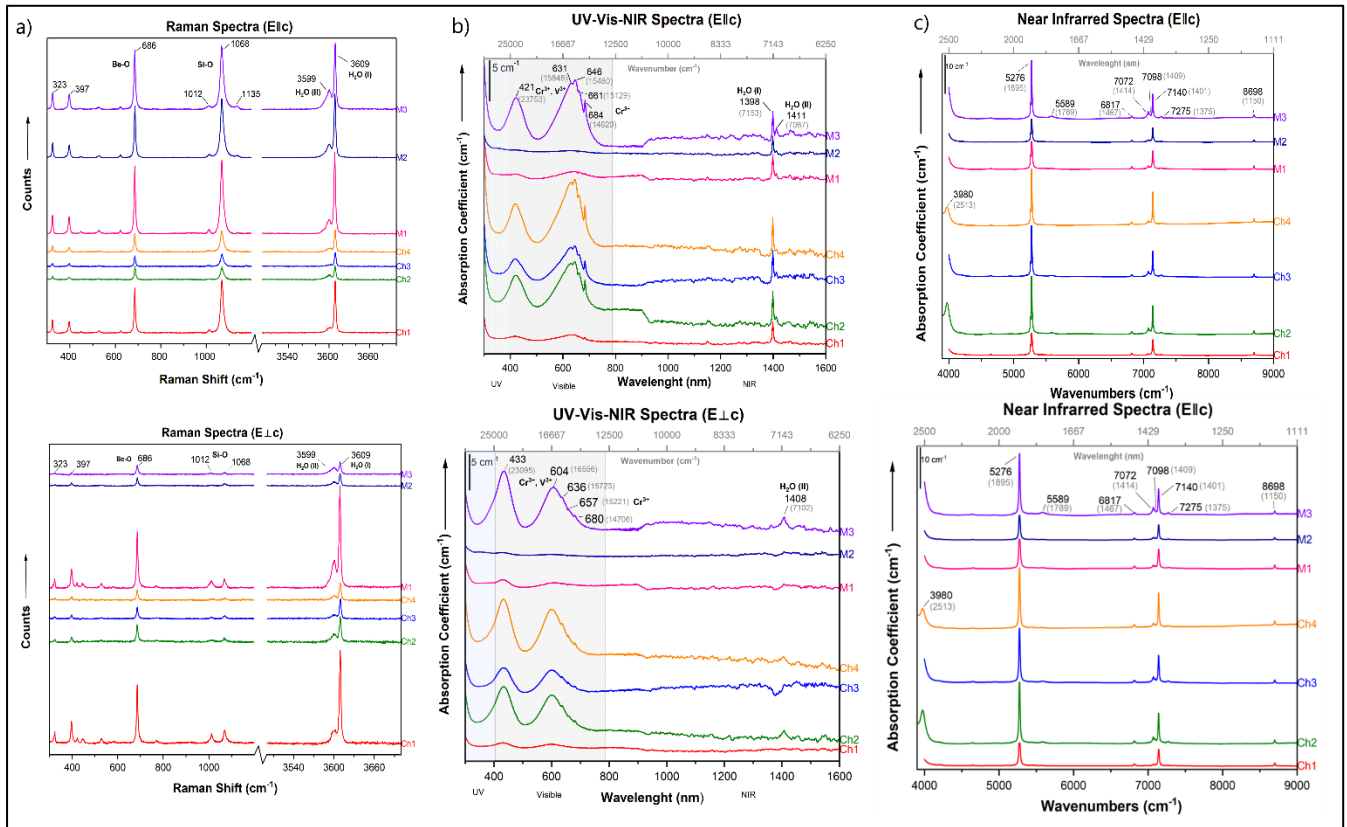


Figura 4. a) Espectros Raman en dirección paralela y perpendicular al eje c. b) Espectros UV-Vis-NIR en dirección paralela y perpendicular al eje c. c) Espectros IR perpendicular y paralelo al eje c.

6.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La figura 3c muestra los espectros en un rango entre 3900-9000 cm^{-1} obtenidos en dirección paralela y perpendicular al eje c.

6.4.1. Espectro infrarrojo en el rango (3900-6500 cm^{-1})

En esta región, en la dirección (E||c) algunos cristales presentan una banda de 3980 cm^{-1} , relacionada según Mashkovtsev et al. (2016) a moléculas de agua tipo II. En 5271-5276 cm^{-1} aparece un pico en ambas direcciones, esta región es atribuida por Wood y Nassau (1967) a una combinación entre las bandas de moléculas de agua tipo I y II, ya que está presente para los tipos de esmeralda tipo “esquisto” y tipo “no esquisto”.

Por lo tanto, los hombros asociados al pico en 5271 cm^{-1} para la dirección (E⊥c), también serían parte de esta región combinada de H₂O.

6.4.2. Espectro infrarrojo en el rango (6500-9000 cm^{-1})

En la dirección (E||c) aparece un pico en 6817 cm^{-1} y en dirección perpendicular, se presenta en 6819 cm^{-1} , asociado a las moléculas de agua tipo I (Wood y Nassau, 1967).

Los picos que aparecen en 7140 cm^{-1} , 8698 cm^{-1} , (E||c) y 7142 cm^{-1} , 8700 cm^{-1} ($E_{\perp c}$), pertenecen a moléculas de agua tipo I. Mientras que los picos en 7098 cm^{-1} y 7072 cm^{-1} en dirección paralela y 7096 cm^{-1} en dirección perpendicular, pertenecen a moléculas de agua tipo II (Wood y Nassau, 1967, Hu y Lu, 2020).

6.5. Microsonda electrónica (EPMA)

Los contenidos de SiO_2 (65.58 - 66.47 wt.%) y Al_2O_3 (16.64 - 18.46 wt.%) de las esmeraldas colombianas son similares a los valores de la literatura reportados por Giuliani et al. (2019) para localidades tales como Kazajistán (Delbegetey), Noruega (Eidsvoll) y China, caracterizados por su origen sedimentario.

Los valores de Na_2O (0.17 - 0.56 wt.%) y MgO (0.18 - 0.66 wt.%) son similares a los valores reportados en la literatura para Afganistán (Panjsher). Sin embargo, los contenidos en general son menores a los reportados para la región colombiana Achiote y otros países como Brasil, Rusia o Zimbabwe. Los contenidos de CaO , K_2O y Fe_2O_3 para las esmeraldas colombianas en las localidades de Muzo y Chivor están por debajo del 1 wt.%. contrastando con los valores reportados por Kozlowski et al. (1988) para la mina Achiote; donde el contenido de hierro es ligeramente mayor.

Los resultados detallados para óxidos mayores pueden encontrarse en el anexo 1.

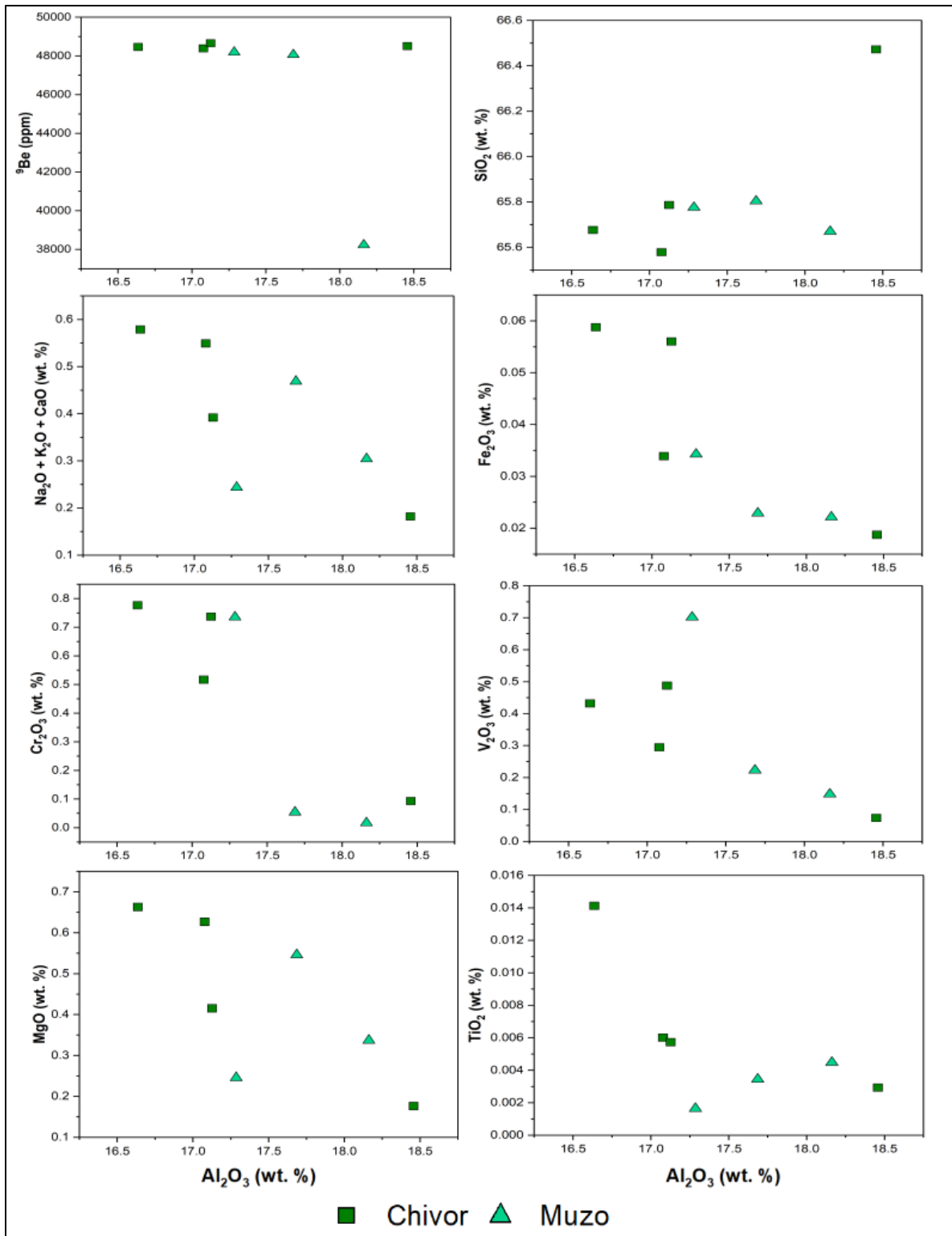


Figura 5. Relaciones geoquímicas entre el Al_2O_3 (Eje x) y los óxidos mayores obtenidos en los análisis EPMA (Eje y) para las esmeraldas de Chivor y Muzo.

Las relaciones geoquímicas entre los óxidos del sistema $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ muestran una falta de tendencia significativa a lo largo de toda la gama de puntos. Los valores BeO y SiO_2 tampoco presentan relaciones significativas respecto a otros óxidos mayores.

Por el contrario, los valores de Al_2O_3 en las esmeraldas (Figura 4) exhiben una relación inversa con el contenido de álcalis ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}$) y el contenido de Fe_2O_3 . También se observa una tendencia inversa con los óxidos cromóforos Cr_2O_3 y V_2O_3 y con los valores de MgO .

En general, las esmeraldas de Chivor tienden a ser más enriquecidas en álcalis ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}$), en Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 y presentan predominantemente valores más altos para la relación ($\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{V}_2\text{O}_3$) que los de Muzo.

Tabla 1. Composición química promedio de las muestras de berilo analizadas de Chivor [4] y Muzo[3] obtenida por EPMA. Los valores representan el promedio de 5 puntos analizados en cada cristal y en paréntesis se muestran las desviaciones estándar. El formato estándar para reportar el contenido de Fe del instrumento utilizado es (Fe_2O_3). Los valores recalculados de (FeO) son Ch1: 0.02 wt.%, Ch2: 0.05 wt.%, Ch3: 0.03 wt.%, Ch4: 0.05 wt.%, M1: 0.02 wt.%, M2: 0.02 wt.% y M3: 0.03 wt.%. Los contenidos de (BeO) y (H_2O) mostrados son valores fijos del contenido típico presente en berilos. Abreviaciones: nd (no detectado).

Muestra	Ch1	Ch2	Ch3	Ch4	M1	M2	M3
Óxidos (wt.%)							
SiO_2	66.47 (0.12)	65.68 (0.18)	65.58 (0.32)	65.79 (0.15)	65.80 (0.09)	65.67 (0.36)	65.78 (0.20)
TiO_2	0.003 (0.003)	0.014 (0.010)	0.006 (0.005)	0.006 (0.009)	0.003 (0.006)	0.004 (0.005)	0.002 (0.002)
Al_2O_3	18.46 (0.21)	16.64 (0.15)	17.08 (0.54)	17.13 (0.33)	17.69 (0.12)	18.16 (0.41)	17.29 (0.11)
Cr_2O_3	0.09 (0.03)	0.78 (0.20)	0.52 (0.10)	0.74 (0.20)	0.05 (0.01)	0.02 (0.02)	0.74 (0.07)
V_2O_3	0.07 (0.01)	0.43 (0.18)	0.29 (0.11)	0.49 (0.03)	0.22 (0.04)	0.15 (0.02)	0.70 (0.06)
Fe_2O_3	0.02 (0.008)	0.06 (0.019)	0.03 (0.018)	0.06 (0.014)	0.02 (0.003)	0.02 (0.014)	0.03 (0.012)
BeO	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6
MgO	0.18 (0.08)	0.66 (0.16)	0.63 (0.35)	0.41 (0.09)	0.55 (0.02)	0.34 (0.28)	0.25 (0.03)
CaO	0.003 (0.004)	0.006 (0.006)	0.010 (0.008)	0.006 (0.008)	0.002 (0.003)	0.005 (0.004)	0.005 (0.005)
Na_2O	0.17 (0.06)	0.56 (0.13)	0.53 (0.27)	0.38 (0.07)	0.46 (0.03)	0.29 (0.24)	0.23 (0.02)
K_2O	0.010 (0.004)	0.012 (0.002)	0.011 (0.004)	0.006 (0.006)	0.008 (0.004)	0.007 (0.006)	0.008 (0.003)
H_2O	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85

6.6. Espectrometría LA-ICP-MS

Los valores de BeO no muestran relaciones significativas respecto a los elementos traza analizados (Li, P, Sc, Zn, Ga, Rb, Sr, Cs, Ba y Pb). Los resultados detallados para elementos traza pueden encontrarse en el anexo 1.

Los valores de SiO₂ en los cristales no muestran tendencias respecto a otros elementos traza, pero sí variaciones en el contenido para cada localidad.

Los valores de Al₂O₃ muestran una relación inversa (Figura 5) con la mayoría de los elementos traza, lo que significa que a medida que disminuye la concentración de Al₂O₃, aumenta el contenido de Li, Sc, Zn, Rb, Sr, Cs, Ba y Pb. Sin embargo, se observa una tendencia opuesta en el caso del fósforo (P), donde un aumento en Al₂O₃ está relacionado con un aumento en la concentración de P.

En el sistema BeO·Al₂O₃·SiO₂ se evidencia una clara variación en el contenido de ⁷Li, ⁶⁶Zn, ⁴⁵Sc, ⁸⁸Sr, ¹³⁵Ba y ²⁰⁸Pb para las esmeraldas, siendo significativamente mayor en la localidad de Chivor en contraste con los valores más bajos que se presentan en Muzo. De igual forma, la relación ¹³³Cs/ ⁸⁵Rb es significativamente mayor para la región de Chivor respecto a Muzo.

Por otro lado, existe una variación en el contenido de ³¹P y ⁷¹Ga para las esmeraldas, siendo notoriamente mayor para localidad de Muzo, en contraste con los valores menores que presenta Chivor.

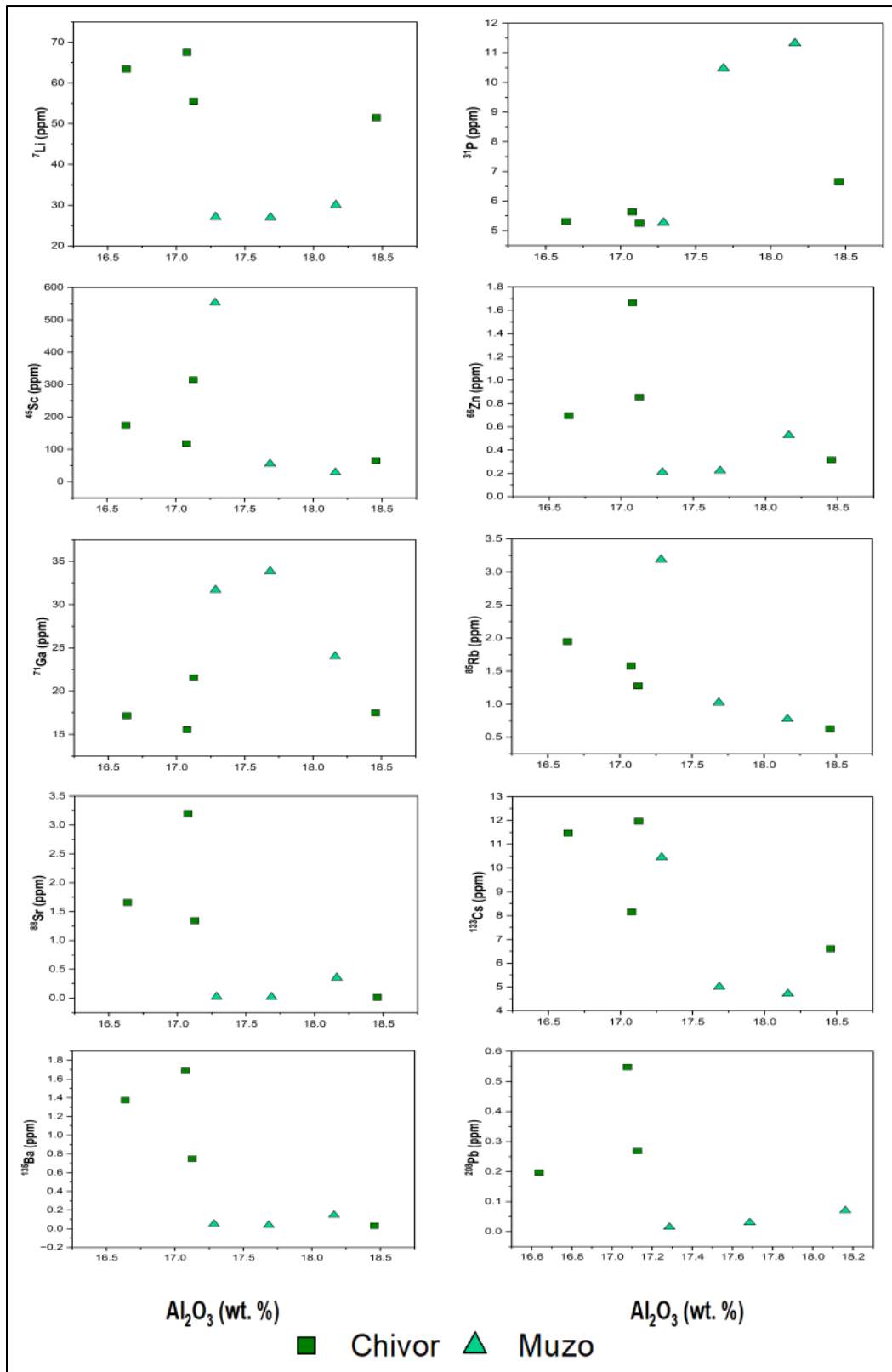


Figura 6. Relaciones geoquímicas entre el Al_2O_3 (Eje x) y los elementos traza obtenidos en los análisis LA-ICP-MS (Eje y) para las esmeraldas de Chivor y Muzo.

Tabla 2. Concentraciones químicas promedio de las muestras de berilo analizadas de Chivor [4] y de Muzo [3], obtenidas por LA-ICP-MS. Los valores representan el promedio de 5 puntos analizados en cada cristal y en paréntesis se muestran las desviaciones estándar. Abreviaciones: bdl = Beyond dection limit.

Muestra	Ch1	Ch2	Ch3	Ch4	M1	M2	M3
Elementos (ppm)							
⁷ Li	51.48 (9.84)	63.40 (3.71)	67.51 (8.96)	55.49 (7.86)	26.96 (2.75)	30.03 (3.02)	27.07 (1.05)
⁹ Be	48501.28 (189.33)	48458.21 (683.04)	48385.31 (348.91)	48648.29 (833.23)	48057.56 (447.67)	38224.68 (807.38)	48187.76 (653.27)
¹⁰ B	4.76 (0.58)	3.66 (0.73)	3.36 (0.38)	3.70 (0.85)	3.47 (0.97)	2.83 (0.94)	3.13 (1.06)
²³ Na	1315.82 (453.38)	4856.73 (641.27)	4012.74 (1354.58)	2978.79 (793.76)	3070.05 (320.45)	2173.79 (1768.58)	6184.21 (336.03)
²⁵ Mg	1069.76 (418.14)	4285.51 (723.93)	3395.39 (1339.93)	2451.66 (523.53)	2841.93 (316.97)	1969.60 (1678.35)	6071.03 (184.24)
³¹ P	6.65 (1.14)	5.30 (1.07)	5.63 (1.32)	5.25 (0.98)	10.47	11.32 (2.60)	5.27 (1.38)
³⁹ K	7.74 (3.08)	21.40 (11.92)	31.56 (21.60)	14.04 (8.77)	14.97 (3.08)	9.41 (6.30)	28.24 (0.88)
⁴⁴ Ca	43.21 (9.39)	105.32 (41.03)	138.53 (90.81)	107.29 (59.21)	71.50 (16.40)	85.27 (26.74)	36.34 (8.80)
⁴⁵ Sc	65.10 (66.32)	174.23 (161.98)	117.04 (118.77)	314.43 (85.50)	55.01 (19.26)	28.27 (11.79)	552.74 (40.64)
⁴⁷ Ti	3.73 (3.54)	2.97 (0.95)	5.44 (4.84)	18.54 (37.30)	1.89 (0.59)	8.01 (8.37)	2.66 (0.48)
⁵¹ V	488.59 (121.57)	2400.31 (1117.57)	1908.73 (636.67)	3211.28 (363.53)	1290.21 (162.86)	974.91 (205.05)	8159.53 (284.81)
⁵³ Cr	656.09 (150.11)	4897.07 (1492.37)	3567.06 (205.49)	5349.40 (1482.72)	273.42 (86.62)	163.87 (109.06)	5820.60 (144.79)
⁵⁵ Mn	bdl	1.51 (1.59)	3.07 (2.26)	1.03 (1.63)	0.21 (0.04)	21.17 (41.52)	1.56 (2.07)
⁵⁶ Fe	158.88 (54.27)	465.76 (151.92)	359.50 (27.41)	415.28 (110.96)	188.62 (11.94)	454.72 (507.68)	391.72 (145.09)
⁵⁹ Co	0.011 (0.004)	0.013 (0.002)	0.017 (0.007)	0.013 (0.008)	0.026	0.018	0.141 (0.224)
⁶² Ni	1.08 (0.14)	1.43 (0.54)	1.25 (0.21)	1.36 (0.62)	1.65 (0.66)	0.91 (0.20)	11.88 (19.01)
⁶⁶ Zn	0.31 (0.20)	0.69 (0.52)	1.66 (0.85)	0.85 (0.96)	0.22 (0.02)	0.53 (0.25)	0.21 (0.09)
⁷¹ Ga	17.46 (1.46)	17.14 (5.01)	15.52 (3.67)	21.53 (2.13)	33.85 (3.15)	24.02 (5.06)	31.69 (1.51)
⁷² Ge	0.31	0.35 (0.07)	0.31 (0.09)	0.33 (0.05)	bdl	0.64	0.26 (0.09)
⁸⁵ Rb	0.63 (0.25)	1.95 (0.17)	1.58 (0.39)	1.28 (0.44)	1.02 (0.25)	0.77 (0.74)	3.19 (0.20)
⁸⁸ Sr	0.01 (0.002)	1.66 (1.71)	3.19 (3.10)	1.34 (2.68)	0.02 (0.01)	0.35 (0.10)	0.02 (0.01)
⁸⁹ Y	0.003 (0.002)	0.026 (0.02)	0.094 (0.08)	0.025 (0.03)	0.003 (0.0001)	0.041 (0.05)	0.017 (0.02)

⁹⁰ Zr	0.007 (0.004)	0.007 (0.006)	0.018 (0.006)	0.003 (0.002)	0.004 (0.003)	0.012 (0.017)	0.003 (0.001)
⁹³ Nb	bdl	0.003 (0.001)	0.001 (0.001)	0.001 (0.00004)	bdl	0.004	0.013 (0.019)
¹¹⁸ Sn	0.05	0.07 (0.01)	0.06	0.09 (0.01)	bdl	0.10 (0.02)	0.04 (0.01)
¹²¹ Sb	0.18 (0.10)	bdl	0.06	0.16	0.12	0.12	0.04 (0.01)
¹³³ Cs	6.60 (1.74)	11.46 (1.85)	8.15 (1.08)	11.96 (2.79)	5.00 (0.47)	4.71 (1.52)	10.44 (0.50)
¹³⁵ Ba	0.03 (0.02)	1.37 (0.87)	1.69 (1.52)	0.75 (1.37)	0.04	0.15 (0.14)	0.05
²⁰⁸ Pb	bdl	0.20 (0.20)	0.55 (0.34)	0.27 (0.45)	0.03	0.07 (0.09)	0.01
²³⁸ U	0.001	0.002 (0.0012)	0.005 (0.0027)	0.003 (0.0023)	0.002	0.001	0.001 (0.0007)

7. Discusión

Siguiendo las investigaciones de Jiménez et al. (2020) para el Atlas Geoquímico de Colombia, la Cordillera Oriental presenta altas concentraciones de Li, Be, Rb, Cs, Al₂O₃ y Ga entre los departamentos de Boyacá, Cundinamarca y Santander, estas tendencias comparten la ubicación espacial de los Cinturones Esmeraldíferos Occidental y Oriental, siendo identificadas en las sucesiones sedimentarias Mesozoicas asociadas a lutitas de afinidad marina.

Con base en las relaciones geoquímicas entre los óxidos mayores y los elementos traza con el sistema BeO·Al₂O₃·SiO₂ para las esmeraldas de Chivor y Muzo se observaron cambios significativos principalmente en el contenido de elementos traza. Esta variación en los valores permite una distinción entre ambos cinturones esmeraldíferos en función del enriquecimiento en Li, Zn, Sc, Sr, Ba, Pb y la relación Cs/Rb para Chivor (CEOR) y del enriquecimiento en P y Ga para Muzo (CEOC).

Los incrementos en Li, Zn y Sc están asociados con las rocas del Cretácico, de facies calcáreas como lodolitas, arcillolitas, calizas y con las mineralizaciones de esmeraldas. Los valores elevados de Pb y P se asocian con la Formación Rosa Blanca y a la Formación Lutitas de Macanal (Jiménez et al., 2020). El enriquecimiento de P en el CEOC se relaciona con el Grupo Olini (Mendoza et al., 2020). Las tendencias positivas en Ba se observan en rocas calcáreas de la Formación Santa Rosa y en lutitas y limolitas del Valanginiano -Albiano (Mendoza et al., 2020). Respecto a los valores

elevados de Ga, Mendoza et al. (2020), señalan que las anomalías coinciden espacialmente con las formaciones cretácicas y están relacionadas con rocas metamórficas Precámbricas.

Las secuencias sedimentarias situadas en la región oriental, donde se encuentra Chivor (CEOR), recibieron aportes de sedimentos procedentes de áreas fuente, como el Escudo Guayanés del Cratón Amazónico (Terraza y Montoya, 2011). En el Escudo Guayanés, una formación geológica de edad precámbrica, se han identificado diversas rocas relacionadas con magmatismo alcalino (Kroonenberg, 2018). Estos cuerpos ígneos alcalinos, sometidos a procesos erosivos, pudieron contribuir con sedimentos a la cuenca Cretácica, ya que el Cratón Amazónico conforma el límite oriental de dicha cuenca. En consecuencia, estos sedimentos enriquecieron al Cinturón Esmeraldífero Oriental con elementos alcalinos, como el Na_2O , MgO , CaO , Li , K , Sr , Ba , Cs y Rb .

Horton et al. (2010) reportaron edades U-Pb para granos de circón detríticos en muestras de las Formaciones Macanal, Las Juntas y Une, que forman parte del registro estratigráfico del Cretácico en el CEOR. En estas secuencias sedimentarias, se observa un cambio progresivo de sedimentos hacia edades del Mesoproterozoico y Paleoproterozoico en el Cretácico Inferior, con una disminución de granos con edades de ~500-400 Ma (Cámbrico-Ordovícico). Por otro lado, en el Cretácico Superior, se registra un aumento notable de circones en el rango de edad ~2050 a ~1300 Ma, junto con la ausencia de la población de granos con edades de 500-400 Ma.

Por lo tanto, el basamento cristalino andino expuesto en la Cordillera Oriental a través de los macizos de Floresta, Quetame y Santander formó parte de las áreas fuente en la parte oriental de la cuenca, ya que se encontraron circones del Cámbrico-Ordovícico en las secuencias Cretácicas. Según Horton et al. (2010) estos cambios en la procedencia de los sedimentos se relacionan con la desaparición de las fuentes del basamento andino debido a su recubrimiento y enterramiento sedimentario a mediados del Cretácico.

No obstante, la cuenca Cretácica se vio afectada por la presencia de los Macizos de Floresta, Quetame y Santander, los cuales carecían de características alcalinas (Cooper et al., 1995). Estas estructuras ígneas funcionaron como una barrera geográfica puntual para el transporte de los sedimentos desde el Cratón. Como resultado, las regiones más occidentales de la cuenca, a pesar de recibir aportes sedimentarios del Escudo Guayanés, también se vieron afectadas por sedimentos provenientes del límite occidental de la cuenca, relacionados con cuerpos ígneos no alcalinos.

En los depósitos marinos del Cretácico Inferior, representados en el CEOC por las Formaciones Paja y Rosa Blanca, Horton et al. (2015) identificaron edades U-Pb que revelan una firma de edad Jurásica en el rango de 200-150 Ma, así como circones con edades del Precámbrico (1800-900 Ma). Esta señal precámbrica está vinculada a las áreas de origen del basamento andino y al Escudo Guayanés. Además, se plantea la posibilidad de que el Macizo de Santander haya aportado materiales con edades jurásicas a la cuenca Cretácica, al igual que pudo haber contribuciones importantes desde el arco magmático andino en el oeste, teniendo en cuenta que paleoaltos como el macizo de Santander fueron cubiertos por sedimentos marinos tras el Valanginiano tardío, lo que pudo disminuir su actividad como área fuente para el Cinturón Occidental.

En consecuencia, el enriquecimiento en elementos alcalinos es menor para el Cinturón Esmeraldífero Occidental (Muzo), y en cambio, exhibe un mayor enriquecimiento en elementos como el P y Ga. Estos elementos han sido asociados a rocas del basamento metamórfico, como el Macizo de Santander, donde se registran tendencias positivas, especialmente en el caso del galio. Por lo tanto, estos macizos actuaron como áreas fuente tanto para el CEOC como para el CEOR. En el caso de la región oriental, el CEOR muestra enriquecimientos en zinc (Zn), que según Jiménez, et al. (2020) están relacionados con las metamorfitas Paleozoicas del Macizo de Quetame.

Dado que estos elementos se encontraban en movimiento en el océano durante el período Cretácico, Zeebe (2001) sugiere que el pH para el océano en ese tiempo se situaba en un rango aproximado de 7.7 a 7.9. Por consiguiente, tomando el pH del mar epicontinental como 7.8 para el período Cretácico, las condiciones de redox para movilizar los elementos alcalinos presentes en las esmeraldas que fueron lixiviados desde las áreas fuente se encontraban dentro de un rango entre ~ -1.4 a 1.4 voltios (V) para elementos como el Li y Na. Para elementos como el Rb, Cs y K, los rangos varían desde ~ -1.5 a 1.4 V. Esto indica que la movilidad de las especies químicas está influenciada principalmente por el potencial redox y por el contrario, el pH no tiene grandes implicaciones para estos elementos debido a su alta reactividad en cualquier medio acuoso (Pourbaix, 1974). Para elementos como el Ca, Sr y Ba las condiciones redox estuvieron en un rango aproximado de ~ -1.3 a 1.4 V. Sin las condiciones anteriores, estos elementos no habrían logrado moverse dentro del fluido marino hacia la cuenca Cretácica.

Tras el transporte de los elementos mencionados hacia la cuenca y los procesos de deformación compresiva, las franjas occidental y oriental de la Cordillera Oriental experimentaron la influencia

de procesos hidrotermales. Estos procesos hidrotermales dentro de la cuenca contribuyeron a la formación de los Cinturones Esmeraldíferos, en los cuales los fluidos hidrotermales, al circular por un menor volumen de roca, terminaron concentrando en un espacio menor los elementos como el Li, K, Zn, Sc, Sr, Ba, Pb, Cs, Rb, Na₂O, MgO, CaO, P y Ga en zonas de debilidad preferenciales. De esta manera, se provocó la movilización y la concentración de los elementos, generando anomalías geoquímicas específicas para cada cinturón de esmeraldas.

A nivel mineralógico, la abundancia de inclusiones para las esmeraldas del CEOC, podría indicar que el fluido hidrotermal que se precipitó para la formación de las esmeraldas tenía un contenido mayor de volátiles que el fluido mineralizante en el CEOR.

Las bandas que presentes en los espectros Raman, UV-Vis y FTIR no constituyen un factor determinante para diferenciar entre las esmeraldas de ambos cinturones, ya que sólo permiten distinguir su origen geográfico respecto a depósitos de otros países. Aunque estas bandas clasifican a las esmeraldas colombianas como mineralizaciones con bajos contenidos de álcalis en comparación con las esmeraldas de otras regiones del mundo, los niveles de álcalis presentan variaciones que permiten la distinción entre ambos cinturones a nivel local.

8. Conclusiones y recomendaciones

Las mineralizaciones de esmeraldas en el Cinturón Esmeraldífero Occidental y Oriental pueden diferenciarse con base en sus anomalías geoquímicas, especialmente en los enriquecimientos de elementos traza como el Li, K, Zn, Sc, Sr, Ba, Pb, Cs, Rb, P y Ga que se presentan de manera particular para cada uno de los cinturones.

Las diferencias de concentración de elementos químicos en cada cinturón estuvieron influenciadas por los materiales de las áreas fuente cercanas a cada margen y por la presencia de los altos en la cuenca Cretácica. Además, por la movilización y concentración en áreas menores provocada por los fluidos hidrotermales mineralizantes intracuenca.

Las condiciones de redox necesarias para la movilidad de los elementos alcalinos desde sus áreas fuente estuvo controlada principalmente por el potencial de reducción de las especies químicas, siendo en menor medida afectadas por el pH del fluido marino.

Tabla 3. Resumen Comparativo de las Características Geoquímicas y Mineralógicas entre el Cinturón Esmeraldífero Occidental y Oriental.

Característica	Cinturón Esmeraldífero Occidental	Cinturón Esmeraldífero Oriental
Mineralogía		
Espectroscopía Raman	Bandas Raman en 3609 cm^{-1} y 3599 cm^{-1} asociadas a Tipo I de agua (Bajos contenidos de álcalis).	
Espectroscopía UV-Vis	Ausencia de la banda cromófora de Fe^{3+} y Fe^{2+} y bandas de absorción para el Cr^{3+} y V^{3+} en 421-433 nm y en 600-684 nm.	
Espectroscopía FTIR	Bandas en $5271\text{-}5276\text{ cm}^{-1}$ asociadas con agua tipo I y II y en 7098 cm^{-1} , 7072 cm^{-1} y 7096 cm^{-1} con agua tipo II.	
Inclusiones	Principalmente multifase (trifásicas y bifásicas).	Multifase en menor proporción, abundancia en tubos de crecimiento.
Geoquímica		
Enriquecimiento de óxidos	Menores contenidos de óxidos mayores.	Na_2O , K_2O , CaO , Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 y $(\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{V}_2\text{O}_3)$
Enriquecimiento de ETR	P y Ga	Li, Cs/Rb, Sr, Sc, Ba y Pb
Áreas fuente	Escudo Guayanés, Macizos de Santander, Quetame, Floresta y del arco magmático en el occidente.	Escudo Guayanés Macizos de Santander, Quetame y Floresta.

Se recomienda realizar investigaciones adicionales para identificar la fuente de los fluidos mineralizantes teniendo en cuenta las altas salinidades que se presentan en las inclusiones de las esmeraldas.

Realizar un análisis de paragénesis mineral a lo largo del tiempo tanto para el Cinturón Esmeraldífero Oriental, como para el Occidental.

Caracterizar geoquímica y mineralógicamente más localidades a lo largo de ambos cinturones esmeraldíferos.

Tomar más dataciones a partir de circones detríticos en el Cinturón Esmeraldífero Occidental, debido a las pocas dataciones que hay en la zona.

9. Referencias bibliográficas

- Adams, D. M. y Gardner, I. R. (1974). Single-crystal vibrational spectra of beryl and diopside. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (14), 1502.
<https://doi.org/10.1039/DT9740001502>
- Altenberger, U., Rojas-Agramonte, Y., Yang, Y., Fernández-Lamus, J., Häger, T., Guenter, C., Gonzalez-Pinzón, A., Charris-Leal, F. y Artel, J. (2022). In Situ U–Th–Pb Dating of Parisite: Implication for the Age of Mineralization of Colombian Emeralds. *Minerals*, 12(10), 1232. <https://doi.org/10.3390/min12101232>
- Bačík, P. y Fridrichová, J. (2019). The Site Occupancy Assessment in Beryl Based on Bond-Length Constraints. *Minerals*, 9(10), 641. <https://doi.org/10.3390/min9100641>
- Branquet, Y., Laumonier, B., Cheilletz, A [Alain] y Giuliani, G [Gaston] (1999). Emeralds in the Eastern Cordillera of Colombia: Two tectonic settings for one mineralization. *Geology*, 27(7), 597. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1999\)027<0597:EITECO>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1999)027<0597:EITECO>2.3.CO;2)
- Carrillo, V. M. (2006). *Esmeraldas de Colombia: Patrimonio geológico de la humanidad*. Sociedad colombiana de geología. Sociedad Colombiana de Geología.
- Castillo Serna, E., Agreda Bastidas, J. A., Gonzalez Ruiz, V. y García Toloza, J. (2022). Evaluation of emeralds by their origin: Multivariate analysis - Infrared spectra. *Revista Colombiana De Química*, 50(3), 24–31.
<https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v50n3.98674>
- Cheilletz, A. y Giuliani, G. (1996). The genesis of Colombian emeralds: a restatement. *Mineralium Deposita*, 31(5), 359–364. <https://doi.org/10.1007/BF00189183>
- Cooper, M. A., Addison, F. T., Álvarez, R., Coral, M. y Graham, R. H. (1995). Basin Development and Tectonic History of the Llanos Basin, Eastern Cordillera, and Middle Magdalena Valley, Colombia. *AAPG Bulletin*, 79. <https://doi.org/10.1306/7834D9F4-1721-11D7-8645000102C1865D>
- Fortaleche, D., Lucas, A., Muyal, J., Hsu, T. y Padua, P. (2017). The Colombian Emerald Industry: Winds of Change. *Gems & Gemology*, 53(3), 332–358.
<https://doi.org/10.5741/GEMS.53.3.332>
- Giuliani, G. y Groat, L. A. (2019). Geology of Corundum and Emerald Gem Deposits: A Review. *Gems & Gemology*, 55(4). <https://doi.org/10.5741/GEMS.55.4.464>

- Giuliani, G., Groat, L. A., Marshall, D., Fallick, A. E. y Branquet, Y. (2019). Emerald Deposits: A Review and Enhanced Classification. *Minerals*, 9(2), 105.
<https://doi.org/10.3390/min9020105>
- Groat, L. A., Giuliani, G., Marshall, D. D. y Turner, D. (2008). Emerald deposits and occurrences: A review. *Ore Geology Reviews*, 34(1-2), 87-112.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2007.09.003>
- Horton, B.K., Anderson, V.J., Caballero, V., Saylor, J.E., Nie, J., Parra, M., and Mora, A., (2015). Application of detrital zircon U-Pb geochronology to surface and subsurface correlations of provenance, paleodrainage, and tectonics of the Middle Magdalena Valley Basin of Colombia. *Geosphere*, 11 (6). DOI:10.1130/GES01251.1.
- Horton, B. K., Saylor, J. E., Nie, J., Mora, A., Parra, M., Reyes-Harker, A., Stockli, D. F. (2010). Linking sedimentation in the northern Andes to basement configuration, Mesozoic extension, and Cenozoic shortening: Evidence from detrital zircon U-Pb ages, Eastern Cordillera, Colombia. *Geological Society of America Bulletin*, 122, 9-10.
 DOI: 10.1130/B30118.1.
- Hu, Y. y Lu, R. (2020). Color Characteristics of Blue to Yellow Beryl from Multiple Origins. *Gems & Gemology*, 56(1), 54–65. <https://doi.org/10.5741/GEMS.56.1.54>
- Jaillard, E., Soler, P., Carlier, G. y Mourier, T. (1990). Geodynamic evolution of the northern and central Andes during early to middle Mesozoic times: a Tethyan model. *Journal of the Geological Society*, 147(6), 1009–1022. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.147.6.1009>
- Jiménez, J. F.; Duarte, J., Pérez, A., Castellanos, F. y Rincón, A. Y., (2020). Litio-Li. En: Atlas Geoquímico de Colombia, versión 2020, Bogotá: Servicio Geológico Colombiano.
- Karampelas, S., Al-Shaybani, B., Mohamed, F., Sangsawong, S. y Al-Alawi, A. (2019). Emeralds from the Most Important Occurrences: Chemical and Spectroscopic Data. *Minerals*, 9(9), 561. <https://doi.org/10.3390/min9090561>
- Kleining, G. y Witt, H. (2001). Discovery as Basic Methodology of Qualitative and Quantitative Research. Publicación en línea avanzada. <https://doi.org/10.17169/fqs-2.1.977> (Forum Qualitative Sozialforschung / Forum: Qualitative Social Research, Vol 2, No 1 (2001): Qualitative and Quantitative Research: Conjunctions and Divergences).
- Kolesov, B. (2008). Vibrational states of H2O in beryl: physical aspects. *Physics and Chemistry of Minerals*, 35(5), 271–278. <https://doi.org/10.1007/s00269-008-0220-z>

- Kroonenberg, S. B. (2018). The Proterozoic Basement of the Western Guiana Shield and the Northern Andes. En F. Cedié (Ed.), *Frontiers in Earth Sciences. Geology and tectonics of northwestern South America: The Pacific-Caribbean-Andean Junction* (pp. 115–192). Springer Science+Business Media. https://doi.org/10.1007/978-3-319-76132-9_3
- Le Huong, T. T., Häger, T. y Hofmeister, W. (2010). Confocal Micro-Raman Spectroscopy: A Powerful Tool to Identify Natural and Synthetic Emeralds. *Gems & Gemology*, 46(1), 36–41. <https://doi.org/10.5741/gems.46.1.36>
- Mashkovtsev, R. I., Thomas, V. G., Fursenko, D. A., Zhukova, E. S., Uskov, V. V. y Gorshunov, B. P. (2016). FTIR spectroscopy of D₂O and HDO molecules in the c-axis channels of synthetic beryl. *American Mineralogist*, 101(1), 175–180. <https://doi.org/10.2138/am-2016-5432>
- Mendoza, O. G., Ceballos, L., Pérez, A., Castellanos, F. y Mendoza, O. H. (Eds.). (2020). *Atlas geoquímico de Colombia. Aluminio- AL₂O₃*.
- Montoya, D. y Moreno, G. (2019). Esmeralda. En: *Recursos Minerales De Colombia, vol. 2*.
- Moreno, G., Terraza, R. y Montoya, D. (2009). *Geología del cinturón esmeraldífero oriental (CEOR)* (Vol. 31).
- Pourbaix, M. (1974). *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions* (2d English ed.). National Association of Corrosion Engineers Houston, Tex.
- Reyes, G., Montoya, D., Terraza, R., Fuquen, J. y Mayorga, M. (2006). *Memoria geología del cinturón esmeraldífero occidental*.
- Romero-Ordoñez, F. H., Schultz-Güttler, R. A. y Kogi, K. (2000). Geoquímica del Rubidio-Estroncio y Edad de las Esmeraldas Colombianas. *Geología Colombiana*, 25(0), 221–239. <https://revistas.unal.edu.co/index.php/geocol/article/view/31551>
- Saeseaw, S., Renfro, N. D., Palke, A. C., Sun, Z. y McClure, S. F. (2019). Geographic Origin Determination of Emerald. *Gems & Gemology*, 55(4). <https://doi.org/10.5741/GEMS.55.4.614>
- Schwarz, D. y Schmetzer, K. (2002). The definition of emerald: The green variety of beryl colored by chromium and/or vanadium. *Emeralds of the World*, 74–78.
- Terraza, R. y Montoya, D. (2011). *Las esmeraldas de Colombia en su ámbito geológico: Excursión geológica a los cinturones esmeraldíferos de la Cordillera Oriental de*

Colombia en el marco del XIV Congreso Latinoamericano de Geología del 29 de agosto al 2 de septiembre de 2011.

- Wood, D. L. y Nassau, K. (1967). Infrared Spectra of Foreign Molecules in Beryl. *The Journal of Chemical Physics*, 47(7), 2220–2228. <https://doi.org/10.1063/1.1703295>
- Wood, D. L. y Nassau, K. (1968a). The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy. *American Mineralogist*, 53(5-6), 777–800.
- Wood, D. L. y Nassau, K. (1968b). The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy. *American Mineralogist*, 53(5-7), 777–800.
- Yuan, X. y Mayanovic, R. A. (2017). An Empirical Study on Raman Peak Fitting and Its Application to Raman Quantitative Research. *Applied Spectroscopy*, 71(10), 2325–2338. <https://doi.org/10.1177/0003702817721527>
- Zeebe, R. E. (2001). Seawater pH and isotopic paleotemperatures of Cretaceous oceans. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 170(1-2), 49–57. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(01\)00226-7](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(01)00226-7)
- Zwaan, J. C. (2006). Gemmology, geology and origin of the Sandawana emerald deposits, Zimbabwe. *Scripta Geologica*, 131, 1–211.