

Anexo 1

Metodología y resultados

1. Metodología

1.1. Preparación de muestras

Todas las muestras fueron esmeriladas y pulidas para obtener caras orientadas de forma paralela al eje c. En la figura 1 se presentan las esmeraldas antes de ser preparadas y analizadas. 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. Algunos cristales sufrieron daños debido a sus fracturas internas, como la muestra Ch3.



Figura 1. Esmeraldas de Muzo y Chivor.

Los cristales se esmerilaron y pulieron a lo largo del eje c de la estructura cristalina, ya que la medición espectroscópica a lo largo del eje c de las esmeraldas proporciona una señal más fuerte y definida. Se utilizaron instrumentos de pulido y esmerilado Edus Schleiftechnik y polvo de pulido de diamantina.

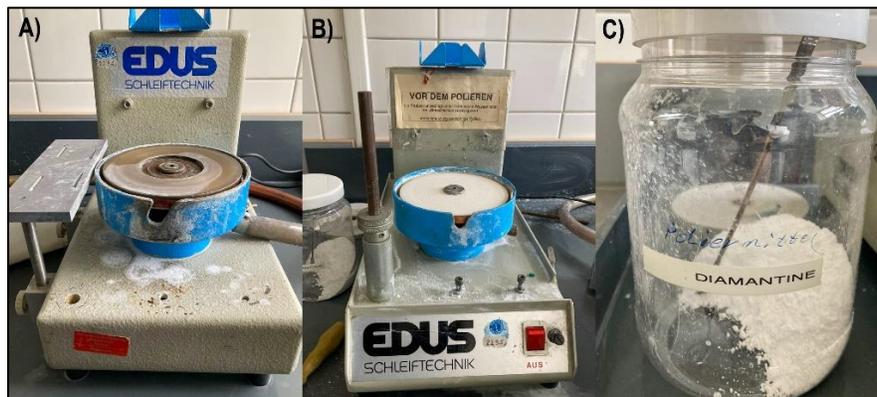


Figura 2. A) Equipo de esmerilado. B) Equipo de pulido. C) Polvo diamantina para el pulido.

Los cristales se lavaron con agua antes del proceso de esmerilado para eliminar cualquier residuo o suciedad presente. Posteriormente, se humedece el disco abrasivo para lubricar el cristal y evitar la generación de calor excesivo debido a la fricción. Los cristales se presionan contra la superficie abrasiva de la esmeriladora hasta conseguir una superficie plana, sin rugosidades y con un grosor adecuado para que la luz pase fácilmente.

A continuación, el cristal se lava de nuevo para que quede limpio y pueda pulirse. Sobre la superficie abrasiva de la pulidora se aplica con una pequeña espátula de laboratorio polvo de diamantina, que es un tipo de pasta abrasiva que contiene partículas de óxido de aluminio. La diamantina permite eliminar pequeñas imperfecciones, arañazos y otros defectos de la superficie del cristal para conseguir una superficie uniforme y lisa. Este polvo se mezcla con pequeñas cantidades de agua en el disco abrasivo para mejorar la fricción y lubricar el proceso. A continuación, se presiona el cristal sobre la pulidora hasta conseguir una superficie más lisa y brillante. Por último, se lava el cristal para eliminar los restos de polvo de pulido y dejarlo limpio.

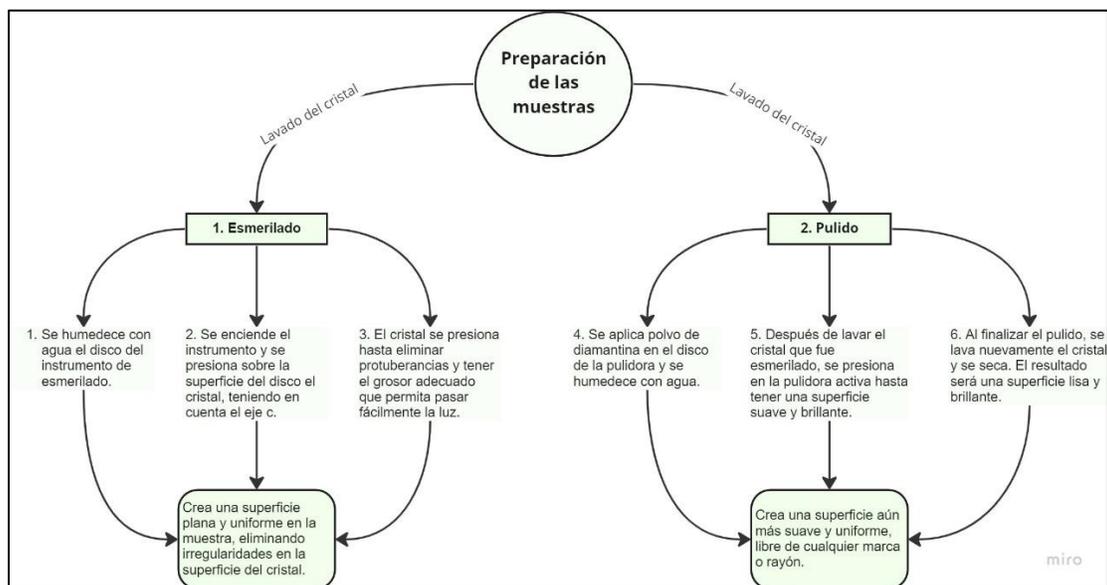


Figura 3. Metodología para la preparación de los cristales de berilo.

La importancia de la preparación de la muestra radica en que disponer de una superficie plana, sin rugosidades ni impurezas, garantiza que la señal espectroscópica obtenida sea de alta calidad. Las impurezas pueden absorber la luz y las irregularidades de la muestra pueden modificar el camino óptico de la luz, lo que puede afectar a la intensidad de la señal espectroscópica.

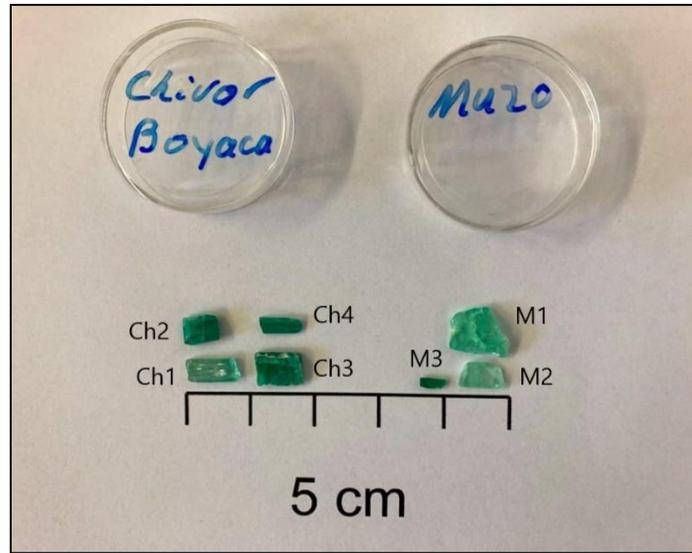


Figura 4. Esmeraldas tras el proceso de esmerilado y pulido a lo largo del eje c.

1.2. Espectroscopía confocal Micro-Raman

Los análisis espectroscópicos Micro-Raman fueron realizados con un espectrómetro de laboratorio Horiba Jobin Yvon equipado con un detector CCD y un microscopio Olympus BX41. Como fuente de excitación se usó un láser Coherent Sapphire, con una 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 (Si) con bandas Raman en la región de 520.7 cm^{-1} . Los datos fueron analizados en el software LabSpec6. El enfoque se desplazó ligeramente hacia el interior de la muestra para evitar posibles artefactos superficiales.

La primera medición fue realizada en la muestra M1 con Elc. El instrumento fue calibrado y los parámetros de medición fueron los siguientes: La fuente de excitación fue un láser verde de 532 nm, una red de difracción de 1800 líneas/mm, apertura de 100 μm , agujero confocal de 400 μm , magnificación de 50x y una intensidad del 100%. Sin embargo, con la longitud de onda elegida, se desencadena la luminiscencia del Cr y V y, por lo tanto, un crecimiento exponencial del ruido de fondo. El láser verde conlleva a problemas de fluorescencia que no permiten ver con claridad las vibraciones moleculares de la muestra.

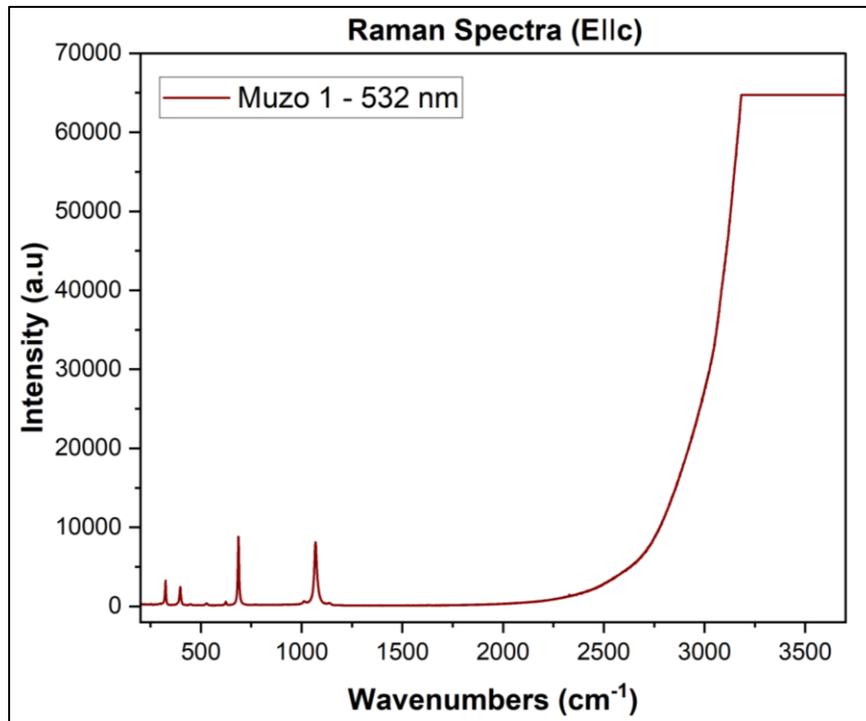


Figura 5. Medición Raman de M1 en dirección Ec con un láser verde de 532 nm, se observa un crecimiento exponencial debido a la luminiscencia que no permite ver la región OH.

Por lo tanto, para las mediciones se eligió un láser azul de 488 nm, ya que las longitudes de onda más cortas a menudo son mejores alternativas para evitar la fluorescencia. (Wei et al., 2015). Tras el cambio de filtros ópticos ajustados dentro del instrumento para el paso de la luz azul en la muestra, se realiza la calibración del sistema.

La calibración del sistema se realizó utilizando una muestra de silicio estándar que tiene bandas Raman en la región de 520.7 cm^{-1} , este proceso garantiza mediciones precisas y fiables (Ntziouni et al., 2022). Primero se enfoca la muestra estándar y se hacen mediciones en su superficie, en el software Labspec6 se digita el número de onda correspondiente al Si para mover la red de difracción hacia la banda Raman del Si. De esta manera, el centro del detector CCD representará la banda de 520.7 cm^{-1} .



Figura 6. Silicio estándar para la calibración Micro-Raman.

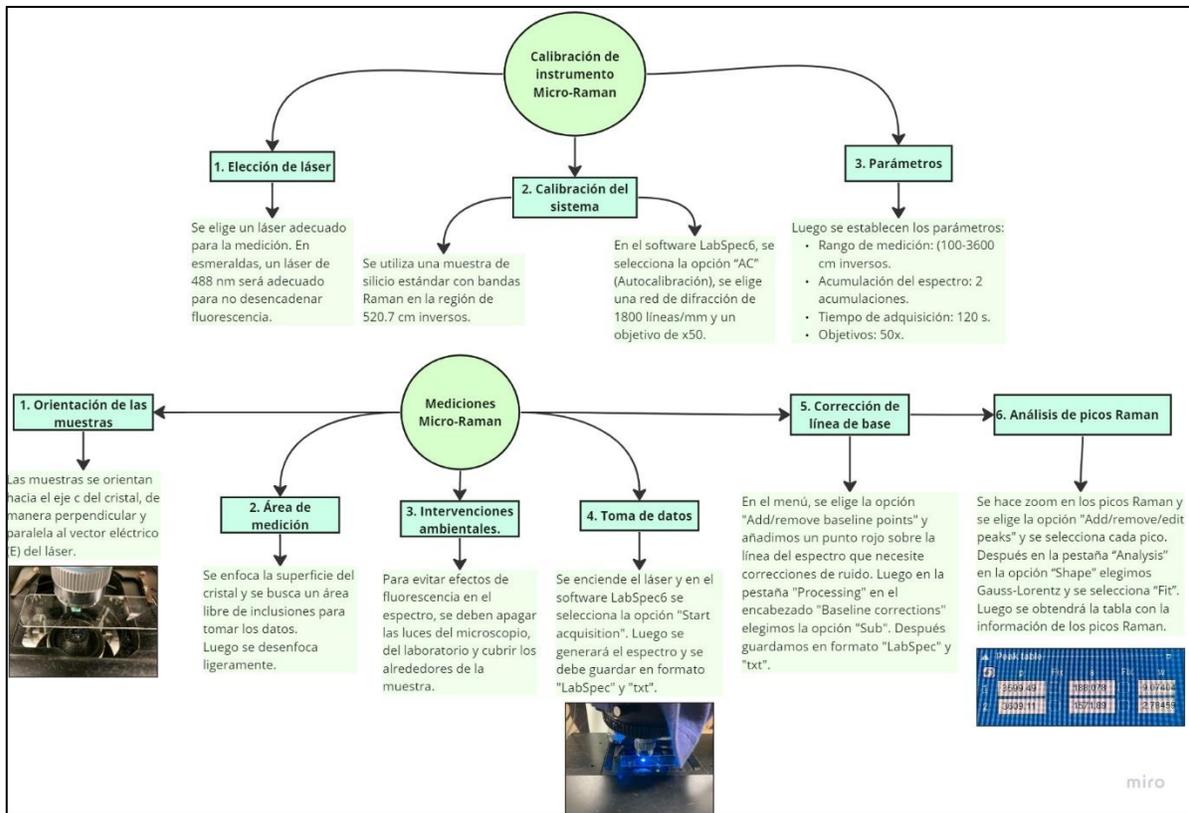


Figura 8. Metodología para las mediciones Micro-Raman en esmeraldas.

Tras encender el láser, se comienza la adquisición de datos en el software y se obtiene como resultado el espectro Raman característico de la esmeralda, mostrando los picos típicos de las vibraciones moleculares del agua. También se hace una corrección de línea de base para eliminar la señal de fondo de la muestra y para visualizar con mayor claridad los datos. 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).

1.3. Espectroscopía UV-Visible-Infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR)

Los espectros de UV-Vis-NIR fueron obtenidos usando un microscopio Zeiss Axio Imager.A2m con un espectrómetro UV-Vis-NIR Tidas CCD y un espectrómetro Tidas PSS NIR. La fuente de luz utilizada para UV-Vis fue una lámpara de vapor de mercurio y para NIR se utilizó una lámpara de xenón. Para la región UV-Vis se empleó un detector CCD y para el rango NIR un detector InGaAs.

El tiempo de exposición fue de 240 ms en el rango espectral de UV-Vis (250-900 nm) y de 260 ms en el rango espectral NIR (800-1600 nm). Se corrieron 20 ciclos en cada medición. Los datos fueron analizados en el software TIDASDAQ (UV-NIR) en conjunto con TidasVision.

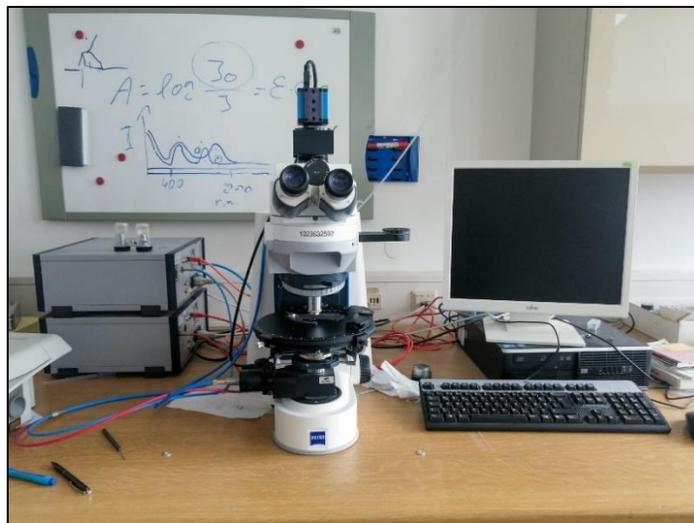


Figura 9. Microscopio y espectrómetro UV-Vis-NIR.

La calibración del sistema se realizó con una medición sin muestra en el microscopio, enfocando la superficie del portamuestras y con el condensador enfocado adecuadamente, se escoge en el software un escaneo tipo referencia, con un tiempo de adquisición de 240 ms para el rango visible y de 260 ms para el NIR con el fin de evaluar la intensidad de la luz (Debe ser mayor al 80%). La iluminación del microscopio se ajustó hasta la mitad. Adicionalmente se realizó un escaneo oscuro “Dark Scan” para evaluar el ruido o señal de fondo presente en el sistema y un “Reference Scan” para evaluar la intensidad de la luz nuevamente.

En el software TidasVision, en la pestaña “View” se elige “Always on top” para observar una imagen de lo que se esté enfocando en el microscopio y de la posición del condensador.

Tras completar el proceso de calibración, se puede iniciar las mediciones en los cristales de esmeralda. 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, se busca el ángulo de extinción del cristal y en esa posición se activa la opción “Shutter” del software TIDASDAQ (UV-NIR) para activar el obturador, una vez activo aparecerá un cuadro brillante que representa el condensador y a través de las perillas de ajuste debe centrarse en el microscopio y enfocarse correctamente para optimizar la señal recogida por el espectrómetro.

Finalmente, para realizar la medición, se retiran los polarizadores del microscopio y en el software TIDASDAQ (UV-NIR) al designar un nombre para la medición se elige la opción “Start Scan”, que comenzará la generación del espectro UV-Vis-NIR.

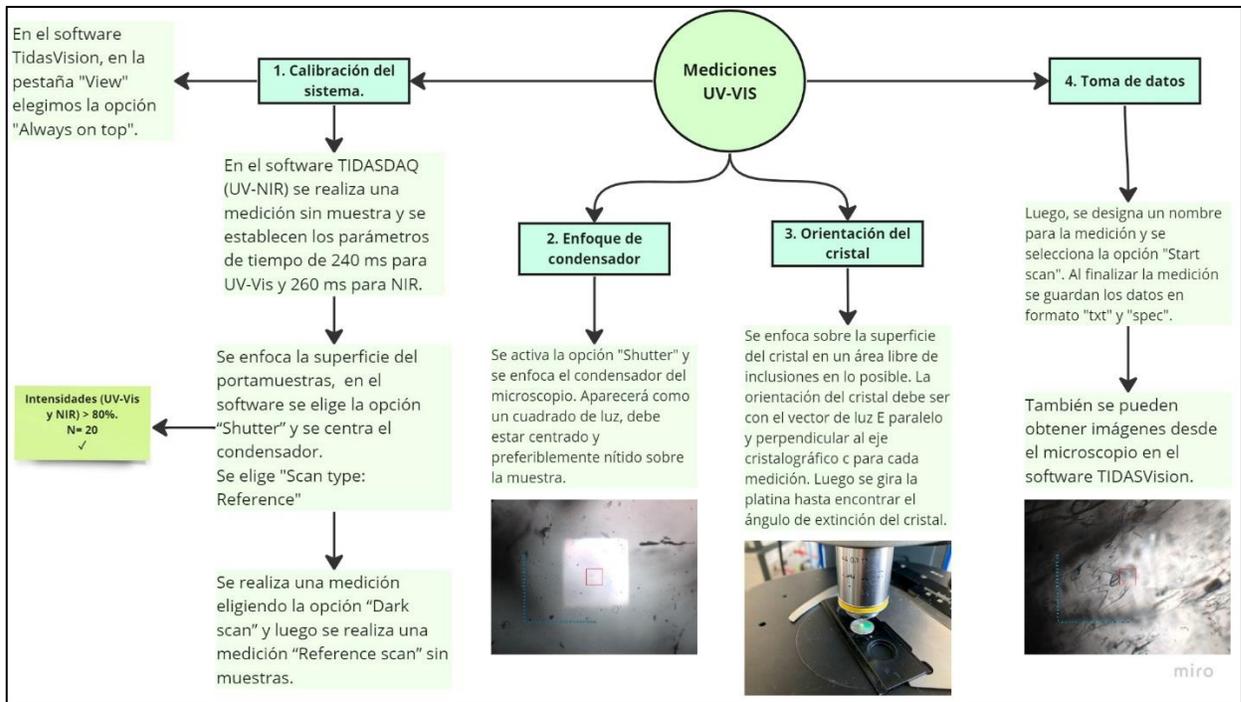


Figura 10. Metodología para las mediciones UV-Vis en esmeraldas.

1.4. 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. Se utilizó un detector InGaAs para el rango espectral de $(10000-3800) \text{ cm}^{-1}$. La resolución espectral fue de 4 cm^{-1} . El tipo de muestreo utilizado fue el modo transmisión continua con 124 escaneos en cada medición. El tiempo de exposición fue de 1:24 s. Los datos fueron procesados en el software OMNIC.



Figura 11. Microscopio y espectrógrafo FTIR.

La calibración se realizó utilizando el modo de experimento “Continuum Transmission” en el sistema OMNIC. Se realizó una medición sin muestra “Background” o espectro de fondo, enfocando la superficie del portamuestras y el condensador, para medir la contribución de la señal del instrumento y del entorno al espectro. Luego se ingresan los parámetros de medición en la pestaña “Experiment parameter”. Se utilizó un rango de $(10000-3800\text{ cm}^{-1})$, apertura 50, 124 escaneos, formato tipo extinción, sin correcciones, y resolución espectral de 4 cm^{-1} .

Tras completar el proceso de calibración, se puede iniciar las mediciones en los cristales de esmeralda. 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, se enfoca la superficie del cristal y se busca su ángulo de extinción, en esta posición, en el software OMNIC, se elige la opción “Col Smp” para asignar un nombre a la medición y posteriormente iniciarla.

La medición se realizó con una metodología similar a la espectroscopía UV-Vis, ya que debe buscarse el ángulo de extinción y enfocarse el condensador adecuadamente para realizar la medición en el cristal.

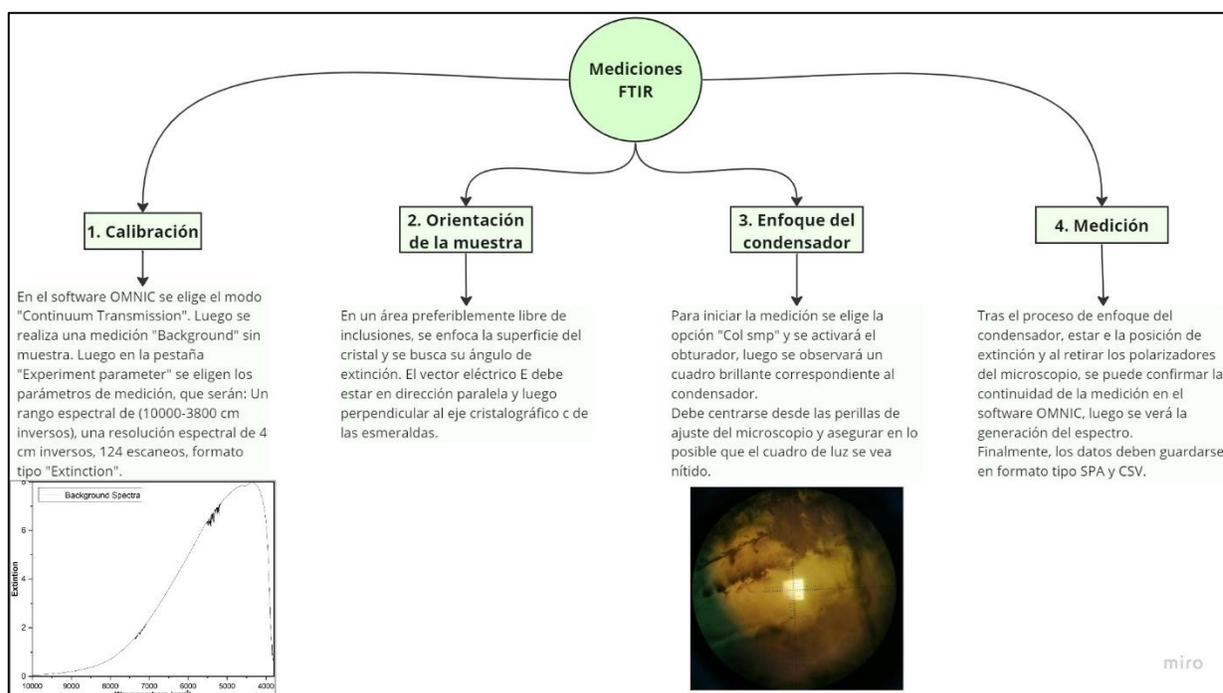


Figura 12. Metodología para las mediciones FTIR.

1.5. 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 berilo (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 H₂O se dieron como valores fijos basados en los contenidos típicos encontrados en berilos.

Para llevar a cabo los análisis en la microsonda electrónica fue necesario realizar una preparación adicional a las muestras, ya que, dentro del instrumento, las muestras se exponen a un alto vacío en el cual se reduce al mínimo la presencia de partículas de gas en el ambiente que rodea la muestra para reducir la interferencia en las mediciones. Por lo tanto, para resistir estas condiciones, se creó una resina en las esmeraldas.

Se utilizaron moldes de polietileno para incrustar las muestras y se fijaron con pegamento suave.



Figura 13. A) Pegamento no permanente. B) Moldes de polietileno con esmeraldas fijadas.

Para la resina se utilizaron los productos Technovit 5071 y Technovit Universal Liquid for 2060,3040,5071 de Kulzer. Al mezclar poca cantidad de estos productos se crea una pasta caliente que será vertida en el molde con las esmeraldas fijadas previamente y se dejará secar por unos minutos hasta que esté sólido.



Figura 14. Componentes de la resina. A) Polvo Technovit 5071. B) Technovit Líquido Universal.

Una vez se solidifica la resina, se lija un poco para eliminar irregularidades y se limpia la superficie de la muestra con alcohol etílico para remover el pegamento.

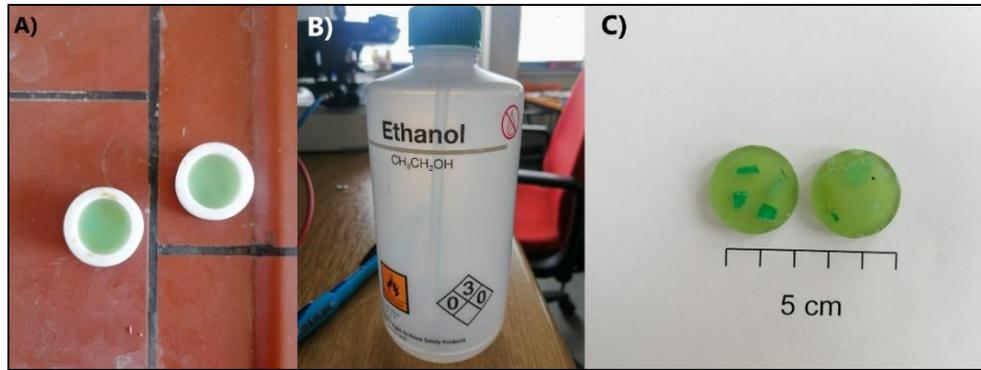


Figura 15. A) Resina solidificada. B) Alcohol etílico. C) Muestras con la resina.

Dado que las esmeraldas no son materiales conductivos, al disparar electrones a la superficie de los cristales y no ser conducidos, la muestra se cargaría completamente de electrones y los análisis se verían interferidos. Por lo tanto, se colocó una capa superficial de carbono para aumentar la conductividad de las muestras en los análisis de microsonda electrónica.

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%. Después de alrededor de 5 minutos se inició el recubrimiento de las muestras.

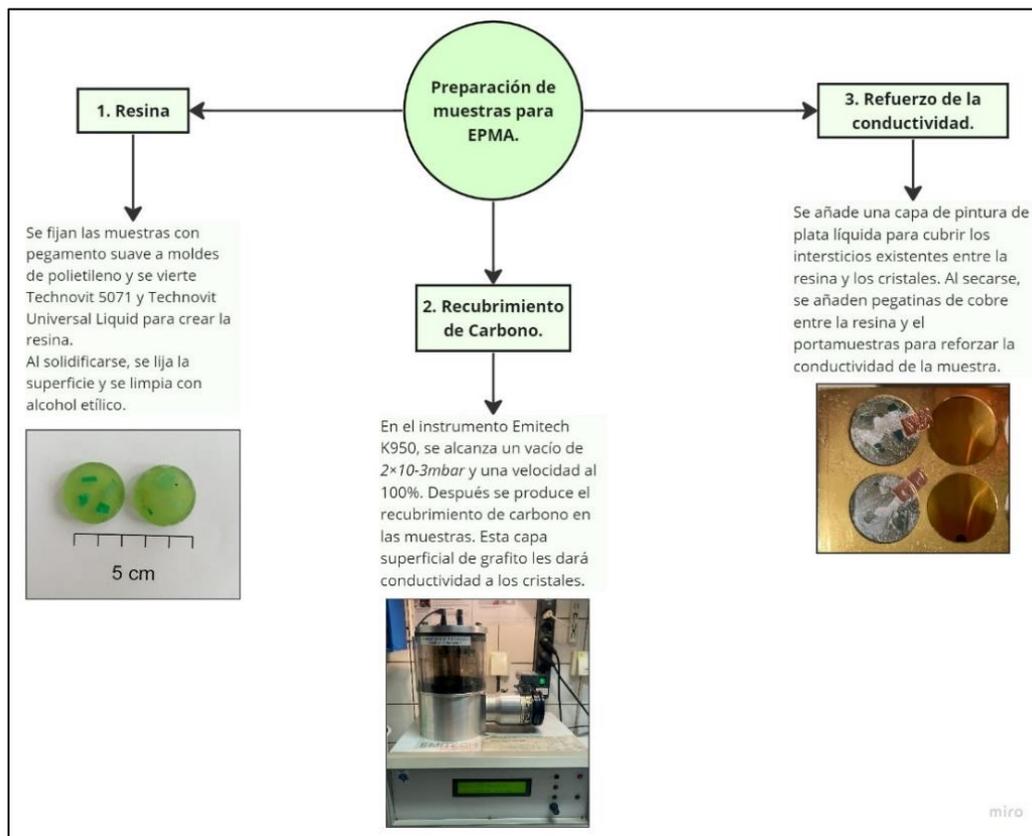


Figura 16. Mapa conceptual de preparación de muestras para EPMA.

Una vez terminado el recubrimiento de carbono, las muestras en la resina tendrán un aspecto brillante gracias al grafito. Por último, se añade pintura de plata líquida a los huecos entre los cristales y la resina para sellar estos espacios. Tras el secado, se elige un portamuestras adecuado según el tamaño y la forma de las muestras y se refuerza la conductividad con finas láminas de cobre entre el portamuestras y los cristales. En este proceso, las muestras se manipularon con guantes de nitrilo para evitar contaminarlas.



Figura 17. Esmeraldas recubiertas con C y pintura de plata líquida.

Tras la calibración realizada con las muestras estándares anteriormente mencionadas y del sistema por parte del equipo técnico de la universidad, se eligen aleatoriamente 5 puntos para cada cristal dado que no presenta cambios de composición o zonaciones. Luego tras un proceso de alrededor de 3 horas por el sistema, se obtuvo la composición química de las esmeraldas y también se tomaron dos imágenes: una imagen de electrones secundarios (SEI) y una imagen de retrodispersión de electrones (COMP).

1.6. Espectrometría LA-ICP-MS

El análisis de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente 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 (Si) obtenidas en los análisis de microsonda electrónica EPMA.



Figura 18. Equipo LA-ICP-MS

Tras la calibración realizada con las muestras estándares anteriormente mencionadas y del sistema por parte del equipo técnico de la universidad, 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 para ICP-MS por ablación láser. Allí se seleccionaron los mejores intervalos para la medición del fondo y de la señal.

En el software se muestran filas de píxeles que permiten reconocer posibles inclusiones y picos de datos. En el análisis de líneas se deben tener en lo posible picos de datos que formen una superficie “suave”, ya que, si hay picos de datos anómalos que no siguen la armonía de los demás, deben ser suprimidos.

Los colores que muestran los píxeles también permiten un análisis. El espectrómetro mide cuántas partículas llegan al detector y la cantidad de recuentos representa la concentración de partículas. Por lo tanto, los colores de píxeles más oscuros representan menos recuentos, por esta razón el ruido de fondo es negro. Los píxeles blancos representan picos muy altos en el ruido de fondo, que deben ser suprimidos. Las líneas verticales verdes encierran los intervalos que se conservarán de los datos, y los demás intervalos por fuera o entre ellas son descartados.

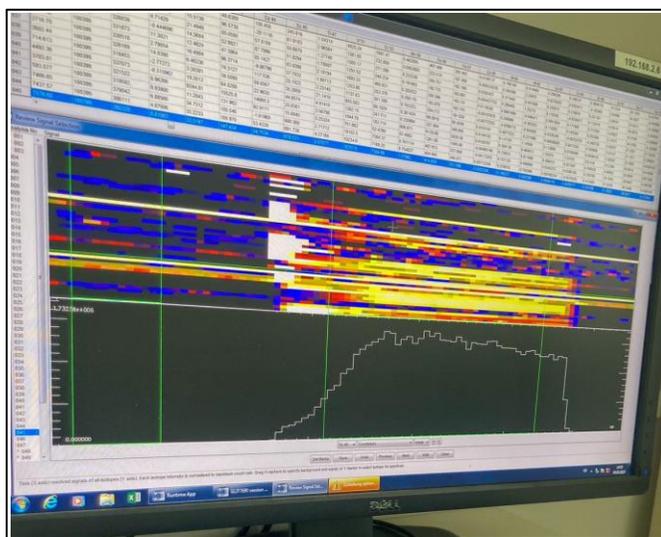


Figura 19. Software GLITTER. Análisis de líneas, líneas verdes y filas de píxeles filtrando la información LA-ICP-MS.

2. Resultados

2.1. Espectroscopía confocal Raman microscópica

La figura 20 muestra los espectros Raman obtenidos de las esmeraldas en la dirección del vector eléctrico E paralelo al eje cristalográfico c y la figura 21 los espectros Raman en dirección perpendicular, ambos en un rango entre 300-3700 cm^{-1} . La región entre 1200-3500 cm^{-1} no presenta registros significantes, por lo tanto, no se incluyó en las gráficas.

La mayoría de los picos Raman están presentes en ambas direcciones, sin embargo, en la dirección Elc la intensidad de los picos es mayor y pueden distinguirse mejor, en especial para el pico en 1068 cm^{-1} . Para los picos cercanos a 1068 cm^{-1} , el pico en 1012 cm^{-1} se muestra débilmente en ambas direcciones mientras que, el pico en 1135 cm^{-1} sólo es visible tenuemente en la dirección paralela. Por otro lado, los picos a $397\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ y $323\text{--}325\text{ cm}^{-1}$ son visibles en ambas direcciones, siendo mayor su intensidad en la dirección paralela.

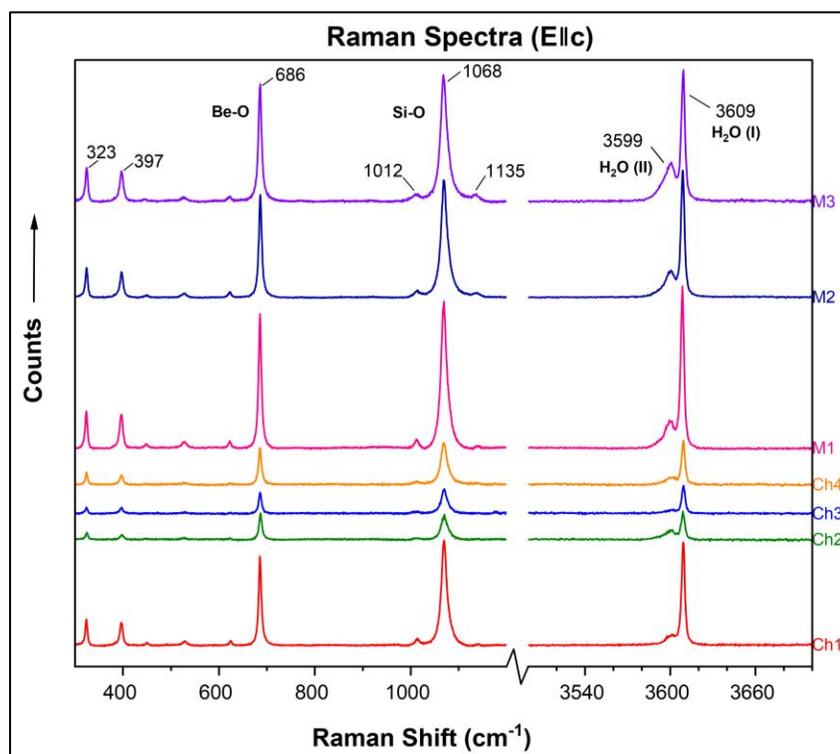


Figura 20. Espectro Raman de las esmeraldas para Elc. Los espectros se muestran verticalmente para mayor claridad.

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

En este estudio, las llamadas bandas principales del espectro Raman del berilo se encuentran a 323 y 397 cm^{-1} , 686 cm^{-1} , 1012 y 1068 cm^{-1} .

Las bandas alrededor de 323 y 397 cm^{-1} corresponden a las vibraciones anulares (Si_6O_{18}) del berilo, que en general se encuentran por debajo de los 600 cm^{-1} (Moroz et al., 2000, Adams y Gardner, 1974, Griffith (1969), Charoy et al., 1996, Kim et al., 1995). El pico correspondiente a los 686 cm^{-1} está asociado a las vibraciones de estiramiento del Be-O (Karampelas et al., 2019).

El pico en 1012 cm^{-1} está asociado a las vibraciones de estiramiento del Si-O (Adams y Gardner, 1974).

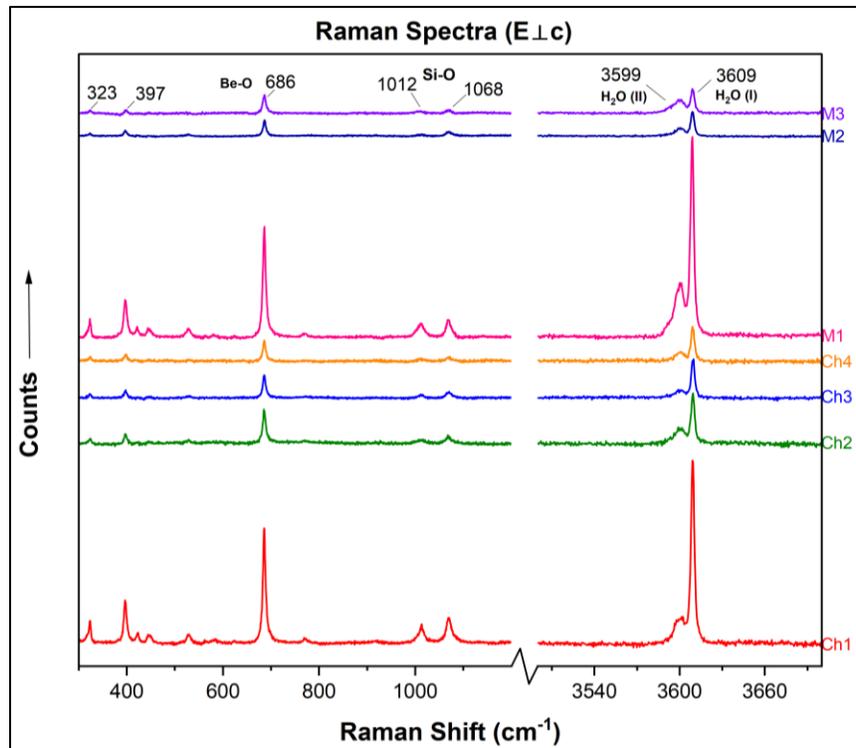


Figura 21. Espectro Raman de las esmeraldas para E \perp c. Los espectros se muestran verticalmente para mayor claridad.

Sin embargo, para el pico en 1068 cm^{-1} autores como Kim et al. (1995) y Moroz et al. (2000) lo asocian a las vibraciones de estiramiento del Be-O y otros autores como Adams y Gardner (1974) y Charoy et al. (1996) lo asocian a las vibraciones de estiramiento del Si-O (Figura 22).

De acuerdo con Le Huong (2008) para esmeraldas tipo “no esquisto” como las de Colombia, este pico tiene posiciones entre $1069\text{-}1072\text{ cm}^{-1}$ y presentan un ancho total medio máximo (FWHM) bajo que varía entre 12 y 15 cm^{-1} . Estos dos factores se correlacionan con la concentración de silicio (Si) presente en los cristales, en las que el contenido en esmeraldas tipo “no esquisto” varía entre 64.99 (wt. %) a 66.83 (wt. %).

En este estudio, el contenido de Si en promedio de las esmeraldas es de 65.82 (wt. %). En cambio, siguiendo el trabajo de Le Huong (2008), las concentraciones de berilio (Be), la posición del pico y el FWHM no se correlacionan y los datos parecen dispersos.

Por lo tanto, la banda presente en 1068 cm^{-1} en este estudio se relacionará con las vibraciones de estiramiento del Si-O.

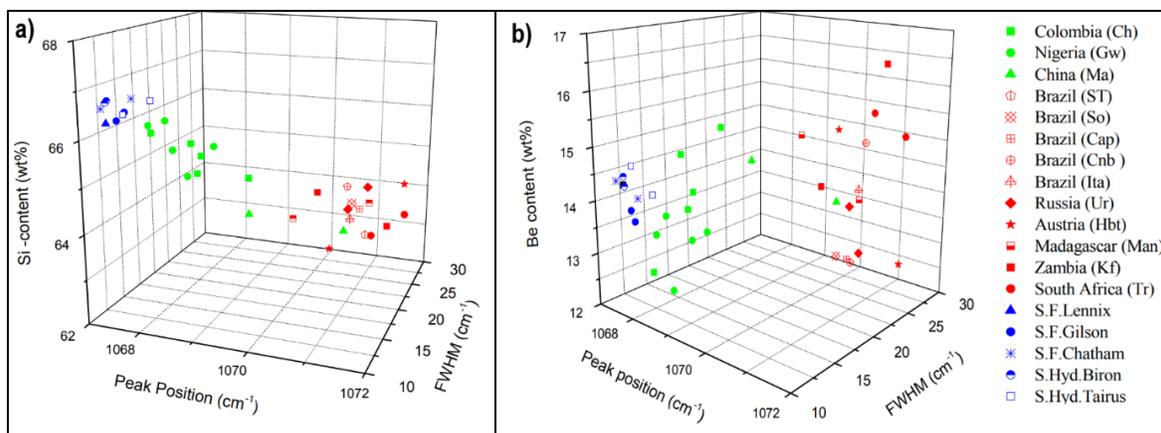


Figura 22. a) Correlación entre el contenido de silicio con los valores FWHM y las posiciones de los picos Raman. **b)** Desconexión entre el contenido de berilio con los valores FWHM y las posiciones de los picos Raman. Las esmeraldas “tipo esquisto” pertenecen a los símbolos rojos, en cambio, las esmeraldas “tipo no-esquisto” pertenecen a los símbolos verdes, las esmeraldas sintéticas pertenecen a los símbolos azules (Le Huong, 2008).

2.1.2. Espectro Raman en el rango (3500-3700 cm^{-1})

La región Raman entre 3500-3700 cm^{-1} para las esmeraldas, indica el rango de vibración de las moléculas de OH- y 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} son claramente visibles en ambas direcciones. En este caso y en general, 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 (I_{3599}/I_{3609}) fueron mayores para las bandas Raman en 3609 cm^{-1} , la figura 23 ilustra la relación entre las intensidades de los picos Raman en la región OH y el contenido de iones alcalinos presentes en las esmeraldas. Los valores de álcalis para las muestras de Chivor y Muzo se obtuvieron con el análisis de microsonda electrónica y los valores para las muestras por fuera del estudio se obtuvieron de la literatura disponible.

Las esmeraldas colombianas muestran un promedio bajo en el contenido de álcalis de alrededor del 0.38 (wt.%) y a la vez presenta una intensidad mayor para la banda en 3069 cm^{-1} . Esta característica también puede apreciarse para las muestras de Nigeria (Gwantu) y China (Malipo), las cuales nuevamente, comparten bajos contenidos de álcalis y un origen tipo “no-esquisto”. Las esmeraldas que comparten un origen tipo “esquisto” poseen mayores contenidos alcalinos y su banda en alrededor de 3599 cm^{-1} presenta mayor intensidad respecto a la banda en 3609 cm^{-1} . Por lo tanto, la relación (I_{3599}/I_{3609}) está condicionada por la concentración de iones alcalinos en las muestras.

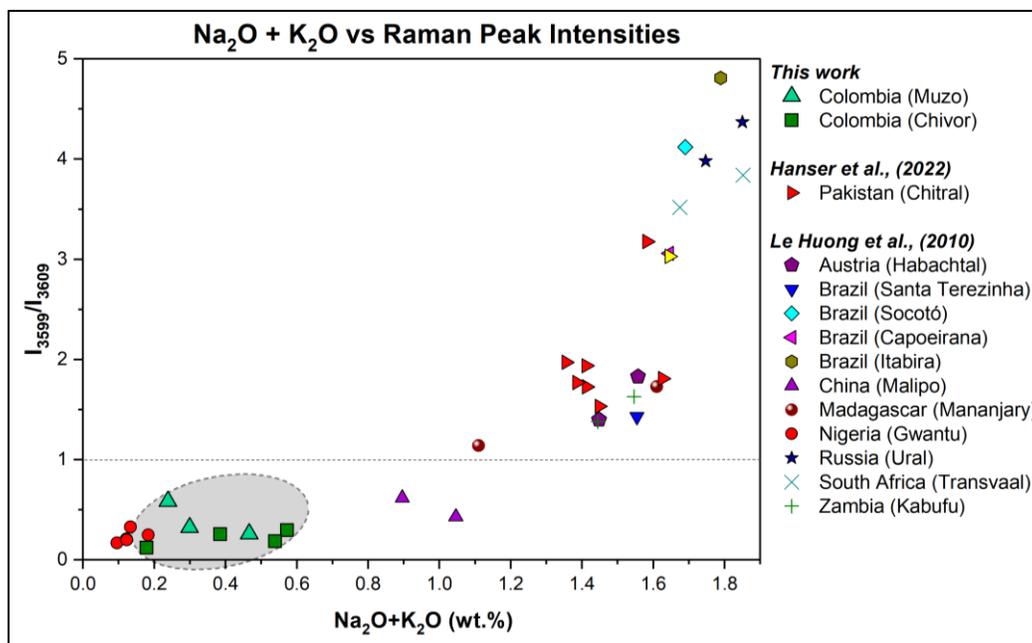


Figura 23. Relación entre la intensidad de los picos Raman a $3599\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ y $3609\text{-}3608\text{ cm}^{-1}$ vs los contenidos de $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ (Modificado de Hanser et al., 2022 y Le Huong et al., 2010). Los contenidos de álcalis en las esmeraldas de este estudio fueron obtenidos de los análisis EPMA reportados en la tabla (). El círculo gris encierra la región en donde se encuentran los datos de las esmeraldas de Muzo y Chivor de este estudio. La línea punteada representa la relación entre las intensidades Raman, donde $I_{3599\text{-}3600} < I_{3608\text{-}3609}$, por lo tanto, el eje y es menor que 1.

2.2. Espectroscopía UV-Visible-Infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR)

La figura 24 muestra los espectros UV-Vis obtenidos de las esmeraldas en la dirección del vector eléctrico E paralelo al eje cristalográfico c y la figura 25 los espectros Raman en dirección perpendicular, ambos en un rango entre 300-1600 nm.

La mayoría de los picos UV-Vis-NIR están presentes en ambas direcciones, a excepción del pico alrededor de 1398 nm que no es posible identificar con claridad en la dirección $E \perp c$. La intensidad parece ser mayor en la dirección $E \parallel c$ para todos los picos en general.

En la dirección $E \parallel c$ uno de los picos sobresalientes de la región visible se encuentra entre 419-421 nm, mientras que en la dirección $E \perp c$, este pico aparece en alrededor de 433 nm. La siguiente banda en dirección paralela se encuentra en 631 nm seguida por dos hombros a 646 y 661 nm y un pico definido en 684 nm. Esta banda, en dirección perpendicular, se encuentra en 604 nm, seguida por tres hombros a 636, 657 y 680 nm.

Los picos en la región NIR, en la dirección paralela se encuentran a 1398 y 1411 nm. Mientras que en dirección perpendicular sólo aparece un pico débil en 1408 nm.

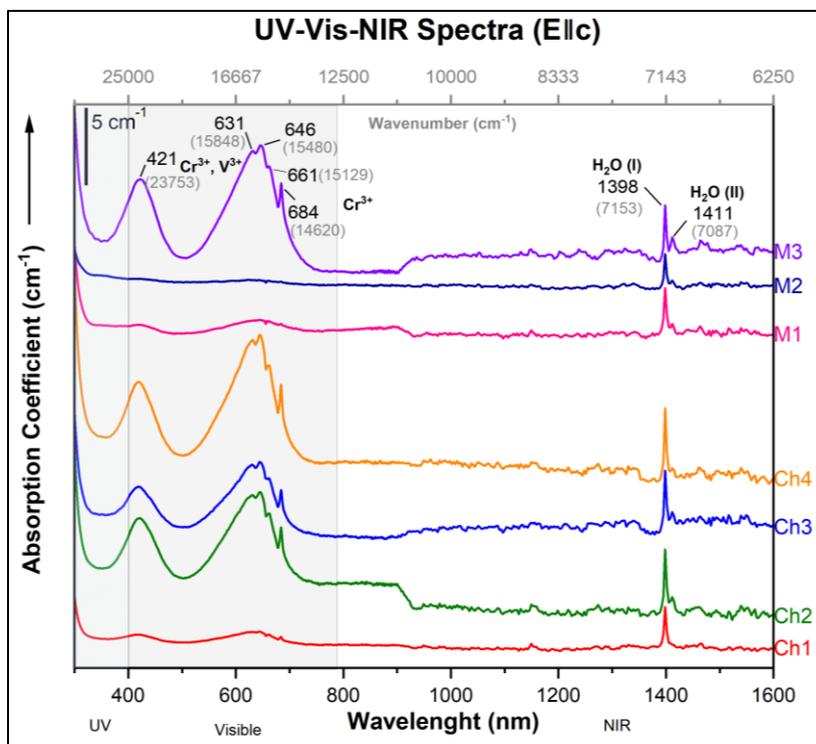


Figura 24. Espectro UV-Vis-NIR de las esmeraldas para E||c. Los espectros se muestran verticalmente para mayor claridad.

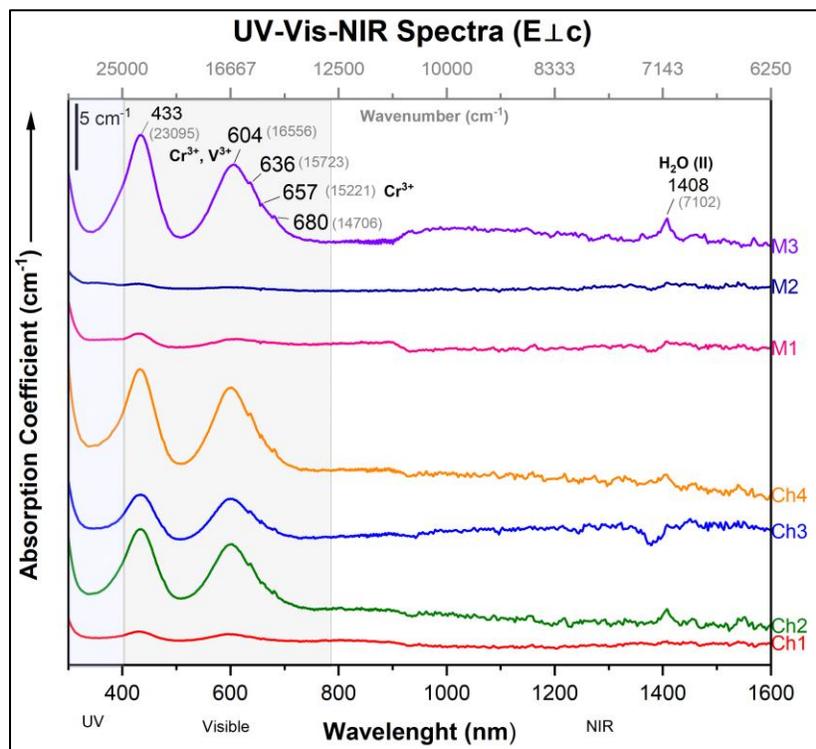


Figura 25. Espectro Raman de las esmeraldas para E⊥c. Los espectros se muestran verticalmente para mayor claridad.

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

En este estudio, ninguno de los espectros UV-Vis-NIR obtenidos presenta bandas de absorción relacionadas a Fe, lo que corresponde a los bajos contenidos en la concentración de FeO obtenidos por EPMA de en promedio 0.03 (wt.%) para todos los cristales.

La primera banda característica en esta región aparece en 421 nm (E||c) y en 433 nm (E⊥c). Esta banda está asociada a la absorción de Cr³⁺ y V³⁺ en la región visible violeta-azul, de igual manera, para la segunda banda característica de esta región, entre 600-684 nm para las diferentes direcciones y con presencia de picos y hombros, corresponde a la absorción de Cr³⁺ y V³⁺ (Saeseaw et al., 2019; Wood y Nassau, 1968a) en la región visible naranja-rojo. El pico correspondiente a V³⁺ en aproximadamente 395 nm reportado en Karampelas et al. (2019), no logra apreciarse con claridad en este estudio a excepción de un leve hombro en la muestra M3, que según los resultados EPMA, contiene la concentración de V más alta respecto a los demás cristales de 0.7 (wt.%).

Las bandas de absorción correspondientes a los elementos cromóforos Cr³⁺ y V³⁺ es más intensa en la mayoría de las muestras de Chivor y excepcionalmente en M3. Esto se debe a la concentración de los iones de Cr y V en cada cristal y, por lo tanto, afecta su color. Los contenidos de estos iones son menores en las muestras M1, M2 y Ch1, característica que se ve reflejada en sus tonos más claros y mayor transparencia respecto a las demás esmeraldas.

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

En esta región, en la dirección (E||c) aparecen dos bandas, una en 1398 nm y otra en 1411 nm. El pico en 1398 nm está asociado a las moléculas de agua tipo I (Wood y Nassau, 1967) y es la banda más intensa, puede observarse claramente en todos los cristales en la dirección paralela. La segunda banda a 1411 nm está asociada a las moléculas de agua tipo II y presenta menor intensidad.

En la dirección perpendicular no es posible observar con claridad el pico en 1398 nm o no está presente. En cambio, sólo aparece un débil pico reconocible en 1408 nm que estaría asociado a las moléculas de agua tipo II.

2.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La figura 26 muestra los espectros de infrarrojo cercano NIR en un rango entre 3900-9000 cm⁻¹ obtenidos de las esmeraldas en la dirección del vector eléctrico E paralelo al eje cristalográfico c y la figura 27 los espectros Raman en dirección perpendicular.

La mayoría de los picos característicos de la región infrarrojo aparecen en ambas direcciones de los espectros, las intensidades de algunos picos varían, especialmente para los picos en la región desde aproximadamente 6500-7300 cm⁻¹, que presentan una intensidad mayor en la dirección (E||c).

En la dirección (E||c), los picos que se pueden identificar con claridad son los que están a 5276 cm⁻¹, 6817 cm⁻¹, 7072 cm⁻¹, 7098 cm⁻¹, 7140 cm⁻¹, 7275 cm⁻¹ y de manera sutil aparece una banda a 5589 cm⁻¹ y un pico débil en 8698 cm⁻¹.

En la dirección ($E_{\perp c}$), aparece un pico prominente a 5271 cm^{-1} con algunos hombros asociados en alrededor de 5101 cm^{-1} y 5464 cm^{-1} , luego aparecen con menor intensidad respecto a los picos en posiciones similares de ($E_{\parallel c}$), tres picos en 6819 cm^{-1} , 7096 cm^{-1} y 7142 cm^{-1} , de manera sutil se presenta al final del espectro un pico en 8700 cm^{-1} .

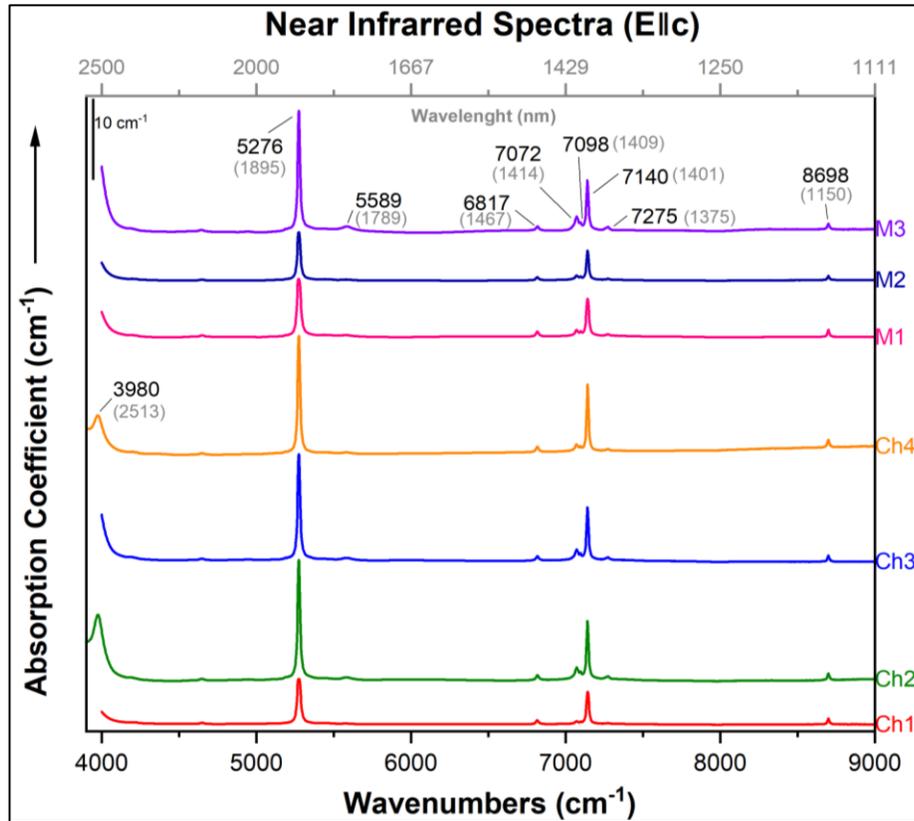


Figura 26. Espectro NIR de las esmeraldas para $E_{\parallel c}$. Los espectros se muestran verticalmente para mayor claridad.

2.3.1. Espectro infrarrojo en el rango ($3900\text{-}6500 \text{ cm}^{-1}$)

En esta región, en la dirección ($E_{\parallel c}$) algunos cristales (Ch2 y Ch4) presentan una banda alrededor de 3980 cm^{-1} , relacionada según Mashkovtsev et al. (2016) a moléculas de agua tipo II. En aproximadamente $5271\text{-}5276 \text{ cm}^{-1}$ aparece un pico pronunciado 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 ($E_{\perp c}$), también serían parte de esta región combinada de H_2O .

2.3.2. Espectro infrarrojo en el rango ($6500\text{-}9000 \text{ cm}^{-1}$)

En esta región, en la dirección ($E_{\parallel c}$) aparece un pico en 6817 cm^{-1} y en la 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_{lc}) y 7142 cm^{-1} , 8700 cm^{-1} ($E_{\perp c}$), pertenecen también 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).

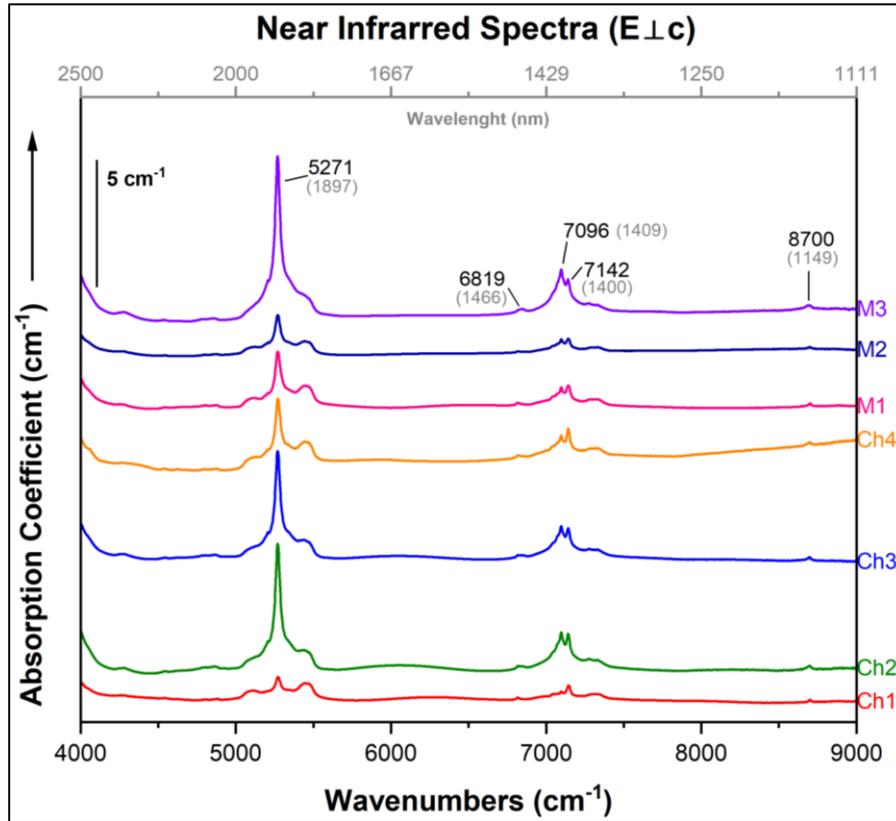


Figura 27. Espectro Raman de las esmeraldas para $E_{\perp c}$. Los espectros se muestran verticalmente para mayor claridad.

2.4. Microsonda electrónica (EPMA)

Gráficos de composición química de óxidos mayores obtenidos para esmeraldas de Chivor y Muzo, respecto a otros países (Figura 28). Las relaciones geoquímicas entre los óxidos del sistema $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ se presentan para el berilio en ppm en la figura 29, para la sílice en la figura 30 y para el óxido de Aluminio en la figura 31. Para todos los gráficos los símbolos cuadrados representan a Chivor y los triángulos aguamarina representan a Muzo.

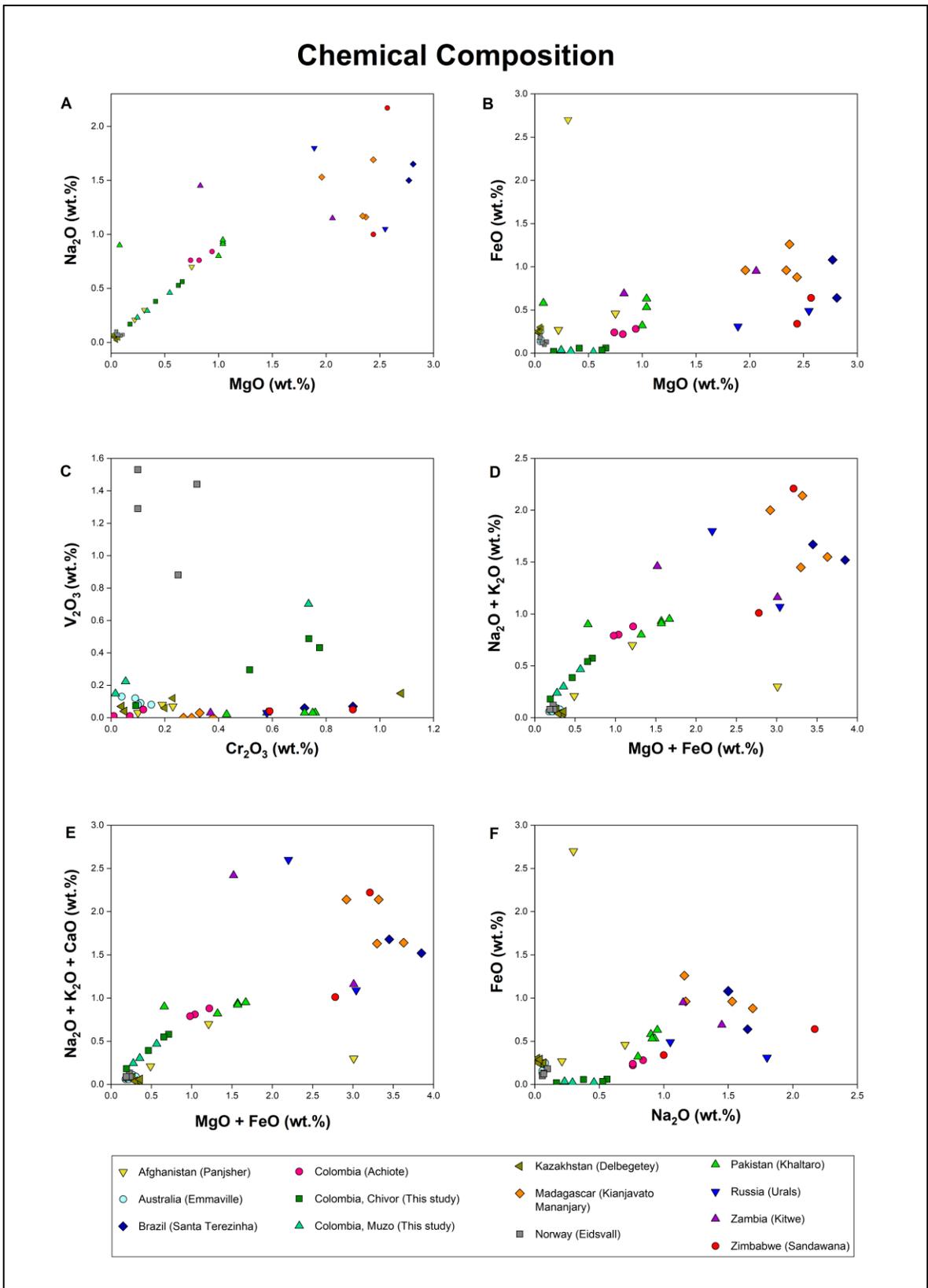


Figura 28. Contenidos de óxido de Na, Mg y Fe (obtenidos por EPMA) para las esmeraldas de Chivor y Muzo en este estudio, respecto a concentraciones reportadas en la literatura para esmeraldas de Panjshir (Hammarston,

1989), Emmaville (Schwarz, 1991), Santa Terezinha (Gavrilenko et al., 2006), Achiote (Kozlowski et al., 1988), Delbegetey (Gavrilenko et al., 2006), Kianjavato Mananjary (Vapnik et al., 2006), Eidsvall (Schwarz, 1991), Khaltaro (Hammarston, 1989), Urals (Vlasov y Kutakuva, 1960, Gavrilenko y Pérez, 1999), Kitwe (Graziani et al., 1983, Gavrilenko et al., 2006), Sandawana (Gavrilenko et al., 2006, Zwaan, 2006).

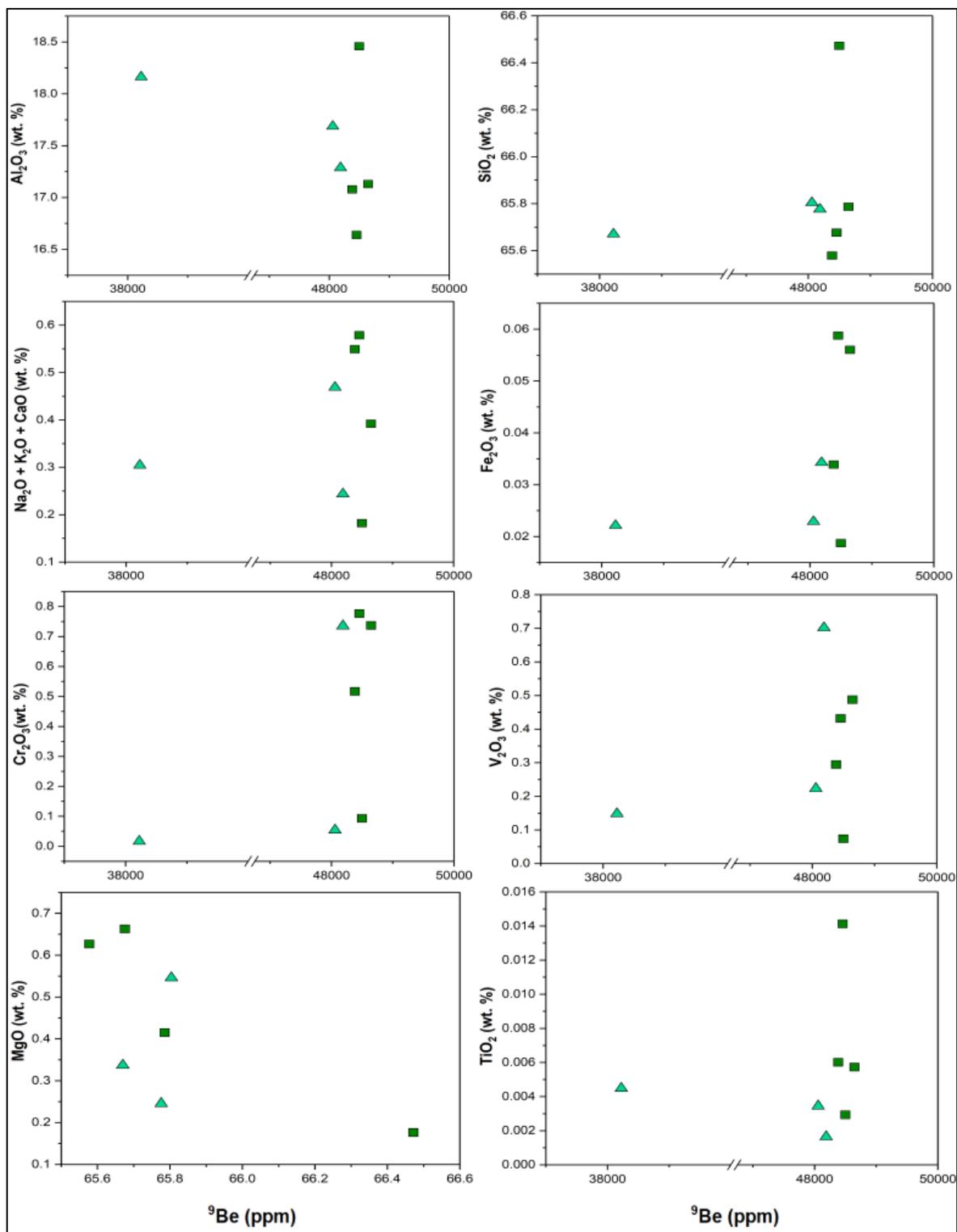


Figura 29. Relaciones geoquímicas entre el ${}^9\text{Be}$ (Eje x) en ppm y los óxidos mayores obtenidos en los análisis EPMA (Eje y) en wt. % para las esmeraldas de Chivor y Muzo.

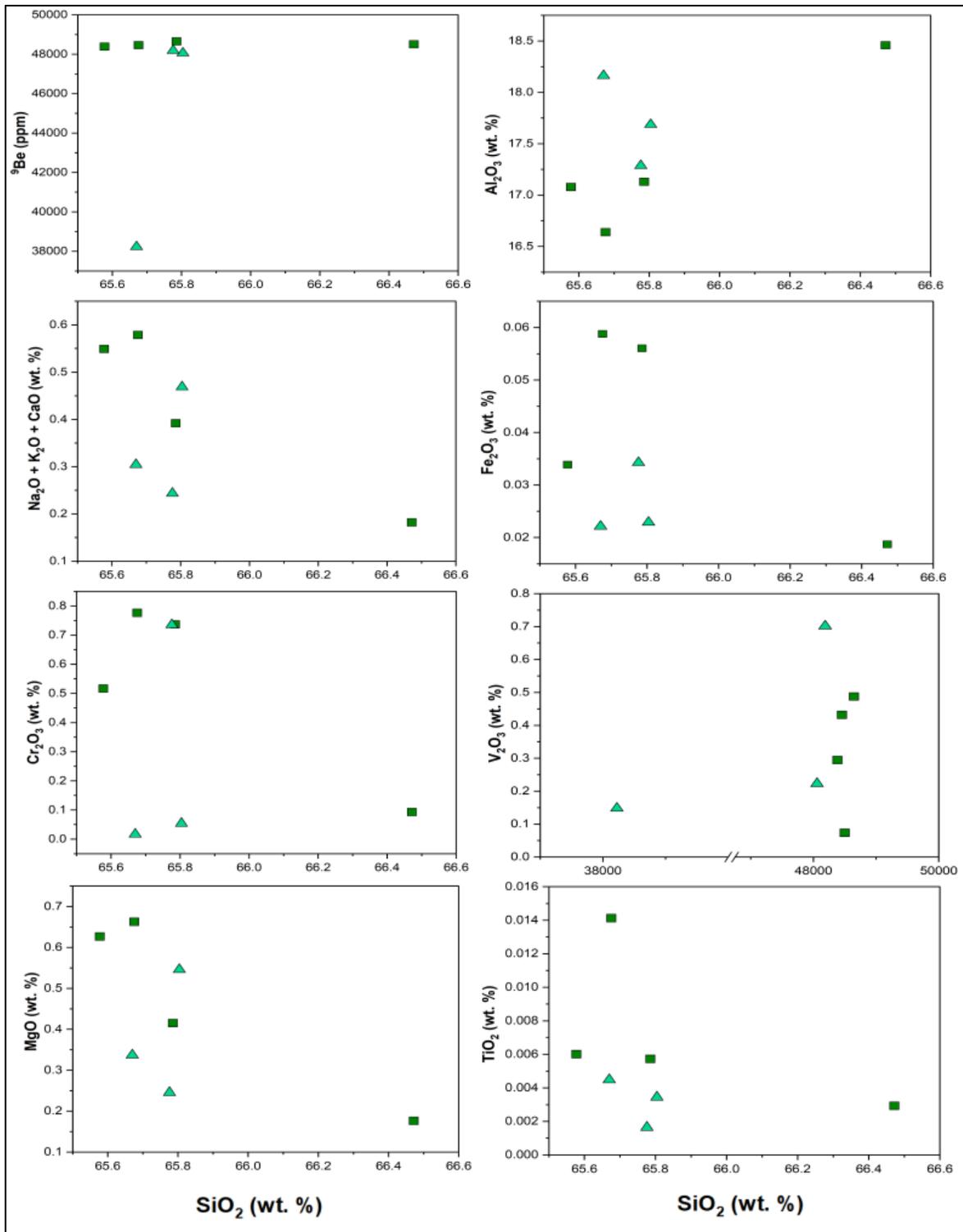


Figura 30. Relaciones geoquímicas entre el SiO₂ (Eje x) en wt. % y los óxidos mayores obtenidos en los análisis EPMA (Eje y) en wt. % para las esmeraldas de Chivor y Muzo.

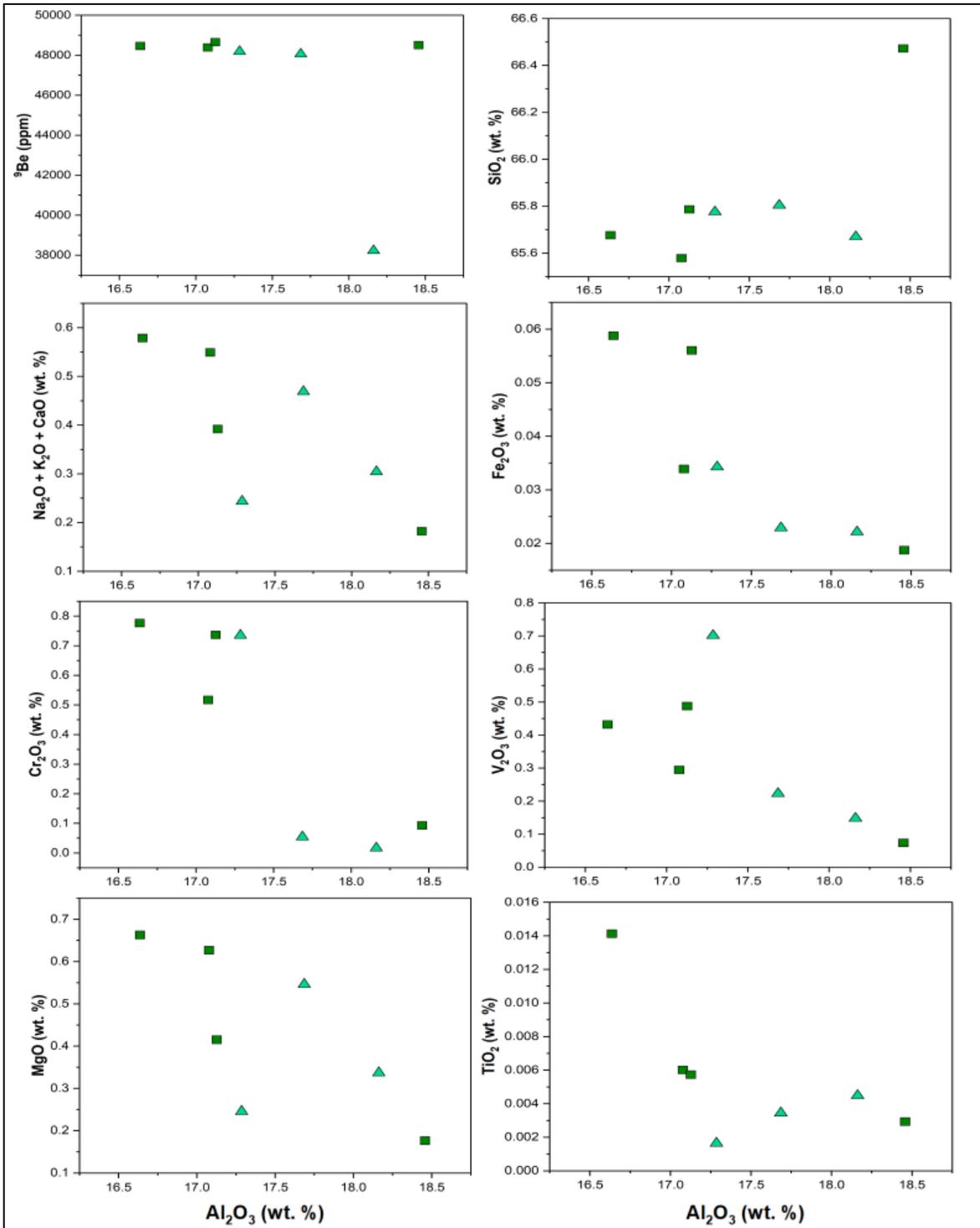


Figura 31. Relaciones geoquímicas entre el Al_2O_3 (Eje x) en wt. % y los óxidos mayores obtenidos en los análisis EPMA (Eje y) en wt. % para las esmeraldas de Chivor y Muzo.

2.5. Espectrometría LA-ICP-MS

Gráficos de composición química para elementos traza presentes en las esmeraldas de Chivor y Muzo respecto a otros países en las figuras 32 y 33. Las relaciones Rb/Cs y Rb/Li para Colombia en las figuras 34 y 35. Las relaciones geoquímicas entre los óxidos del sistema $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ y los elementos traza se presentan para el berilio en ppm en la figura 36, para la sílice en la figura 37 y para el óxido de Aluminio en la figura 38. Para todos los gráficos los símbolos cuadrados representan a Chivor y los triángulos aguamarina representan a Muzo.

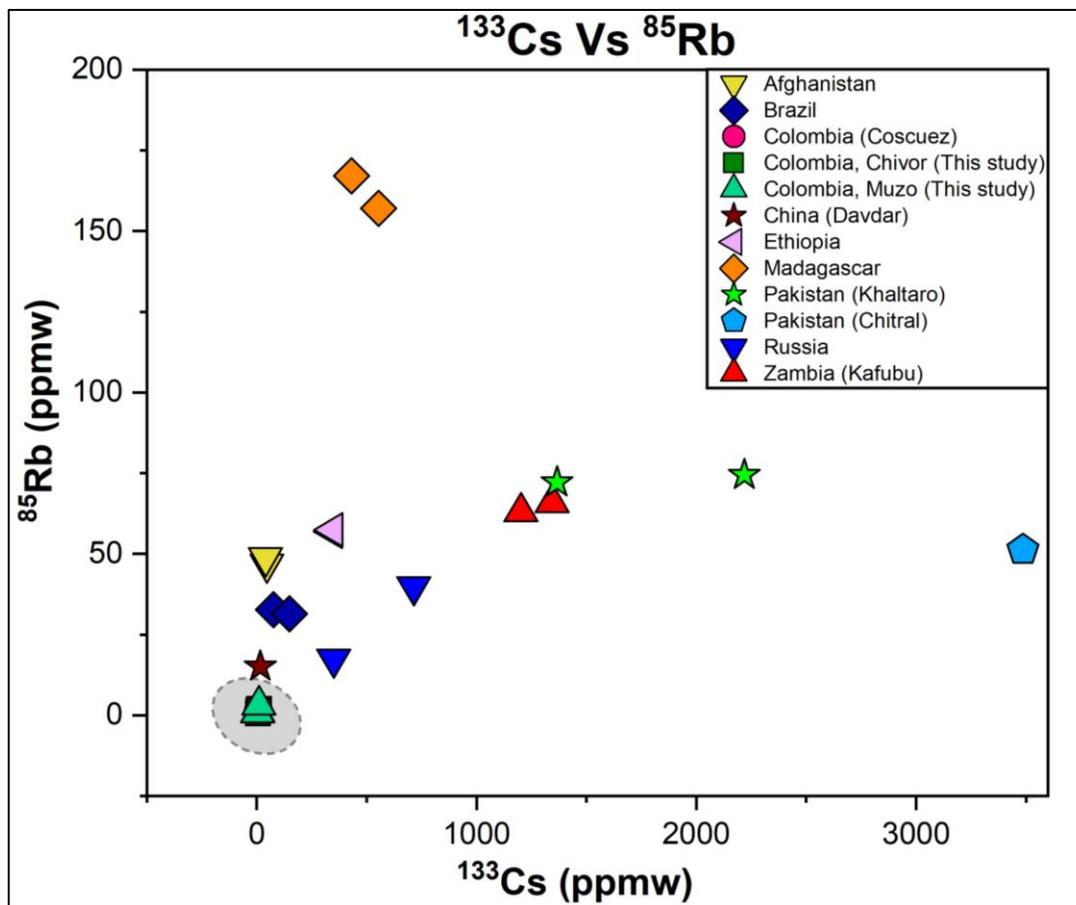


Figura 32. Concentraciones en ppmw para el Rb y Cs de esmeraldas en la región de Chivor y Muzo respecto a valores de elementos traza de esmeraldas en Afganistán, Brasil, Colombia (Coscuez), China (Davdar), Etiopía, Madagascar, Pakistán (Khaltaro y Chitral), Rusia y Zambia (Kafubu) reportados por Saeseaw et al. (2019), Karampelas et al. (2019), Hanser et al. (2022).

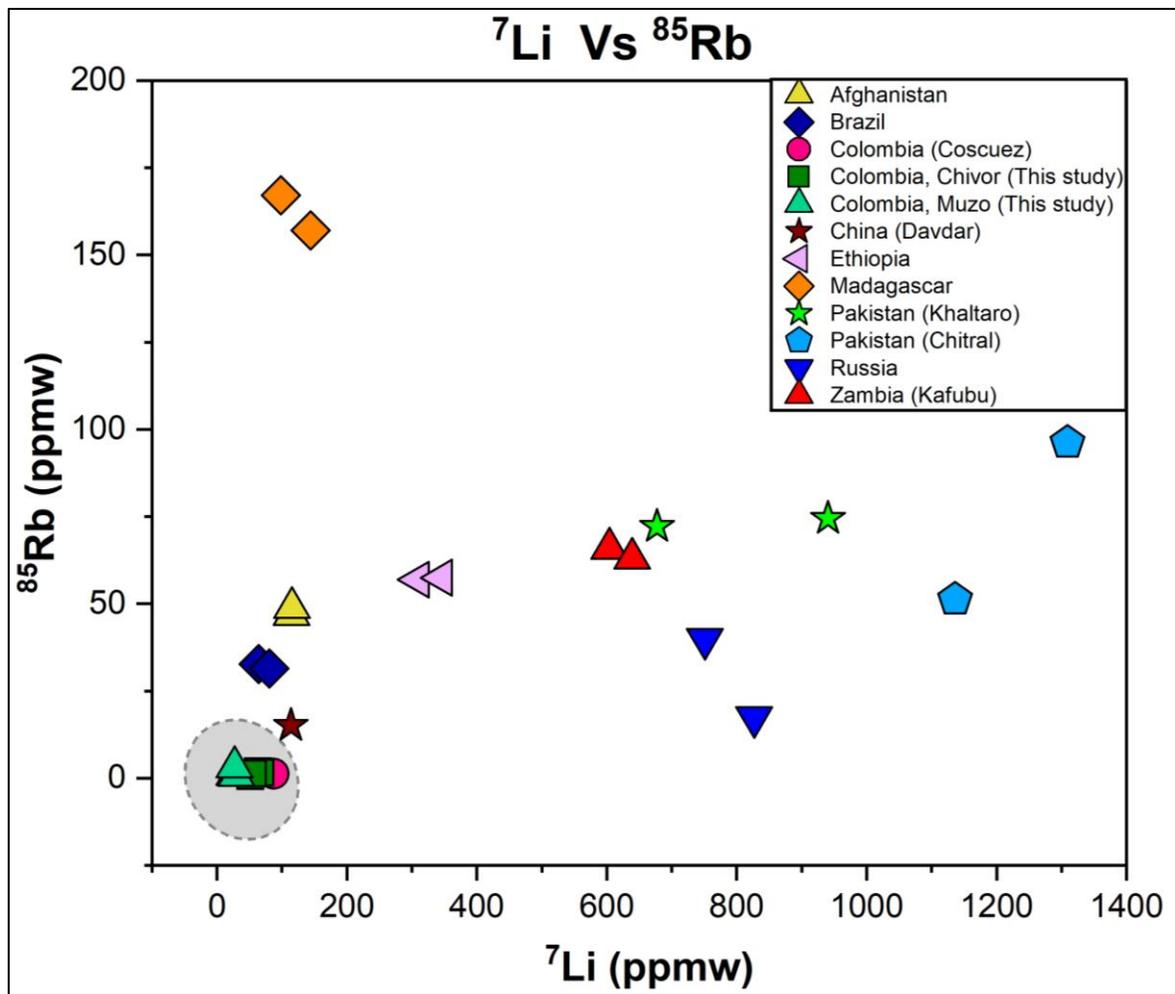


Figura 33. Concentraciones en ppmw para el Rb y Li de esmeraldas en la región de Chivor y Muzo respecto a valores de elementos traza de esmeraldas en Afganistán, Brasil, Colombia (Coscuez), China (Davdar), Etiopía, Madagascar, Pakistán (Khaltaro y Chitral), Rusia y Zambia (Kafubu) reportados por Saeseaw et al. (2019), Karampelas et al. (2019), Hanser et al. (2022).

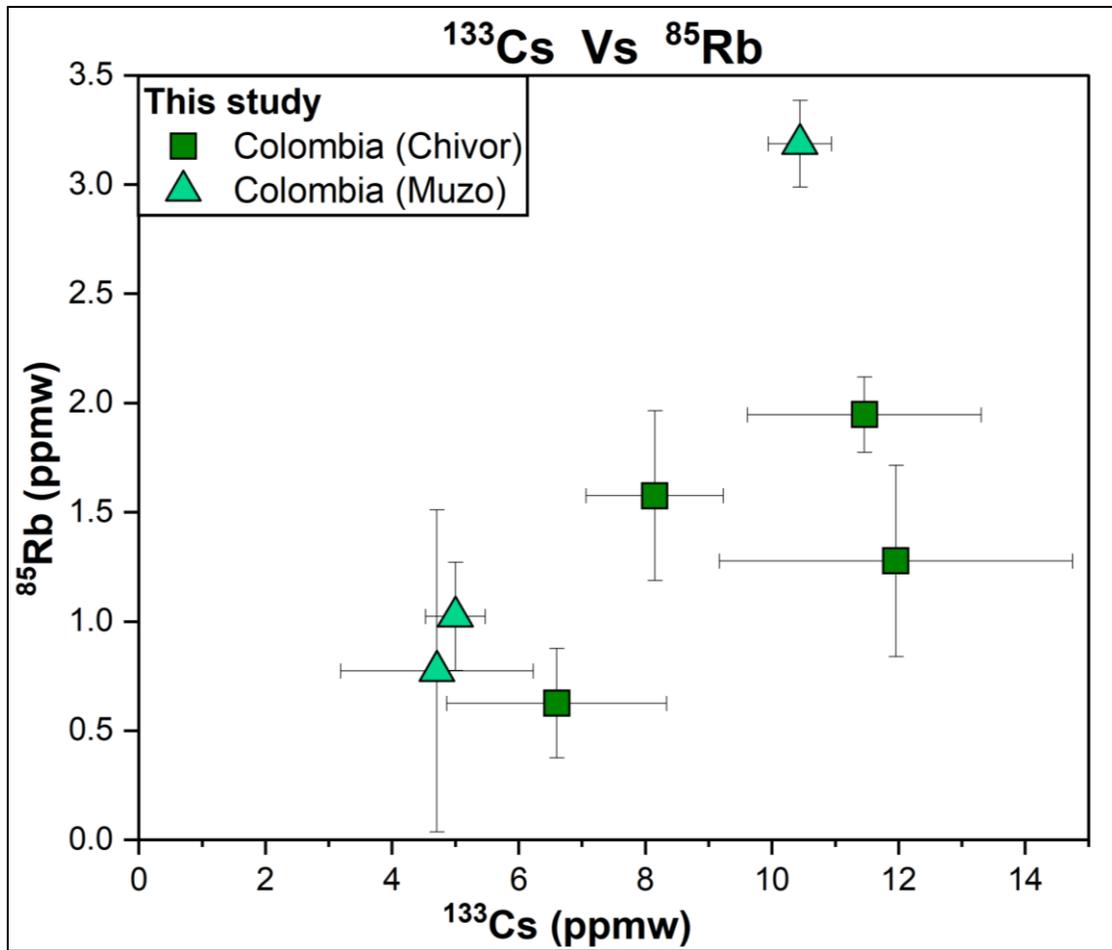


Figura 34. Relación Rb/Cs en ppmw para esmeraldas de Chivor y Muzo. Las líneas representan la desviación estándar de las mediciones.

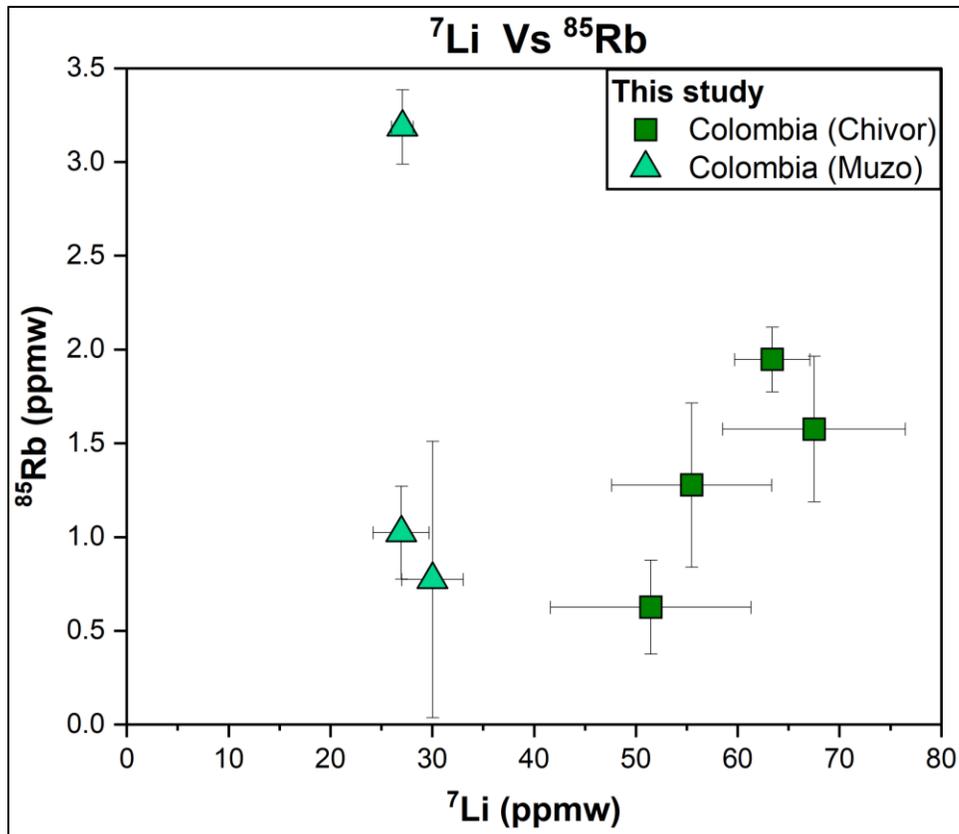


Figura 35. Relación Rb/Li en ppmw para esmeraldas de Chivor y Muzo. Las líneas representan la desviación estándar de las mediciones.

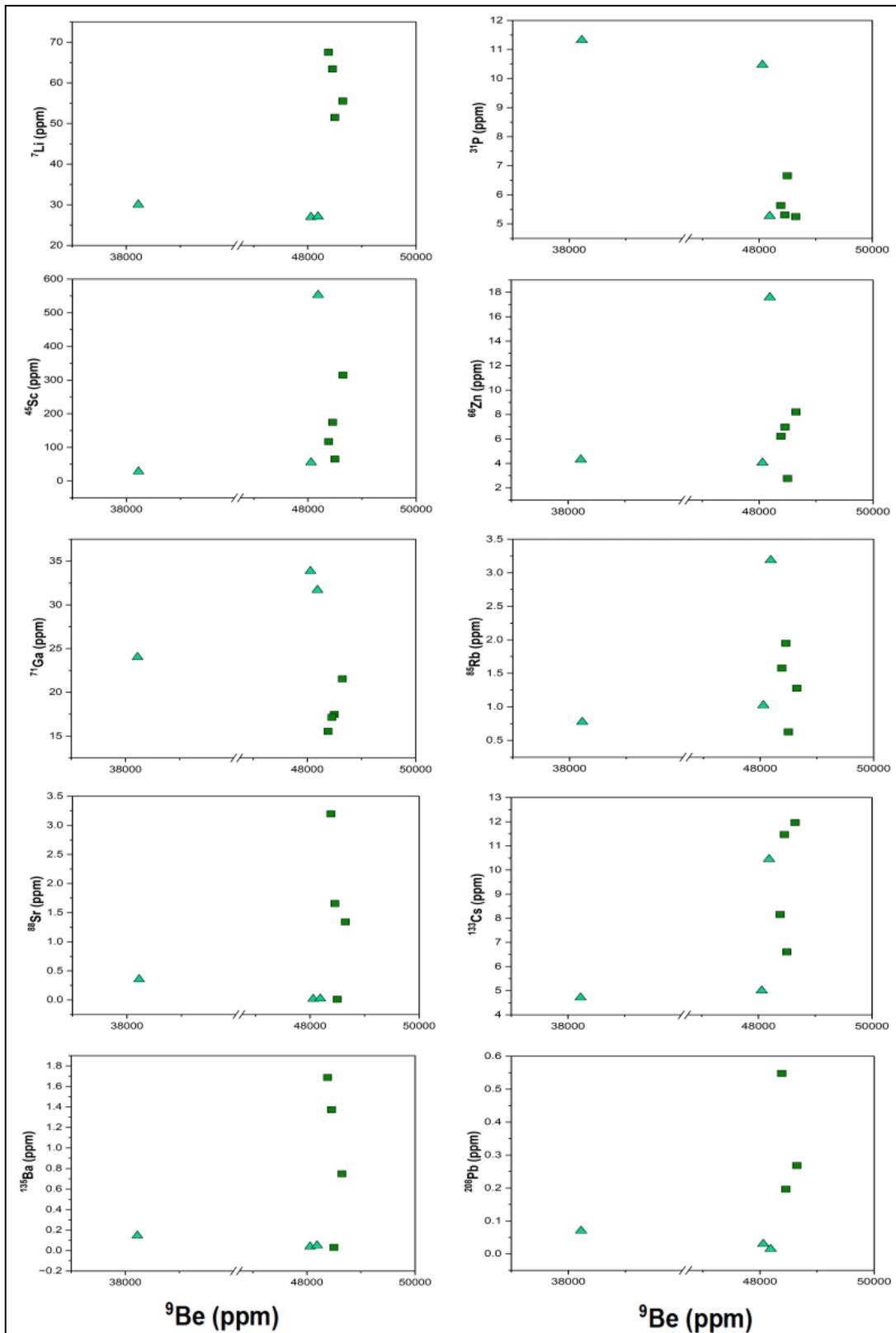


Figura 36. Relaciones geoquímicas entre el Be (Eje x) en ppm y los elementos traza obtenidos en los análisis LA-ICP-MS (Eje y) en ppm para las esmeraldas de Chivor y Muzo.

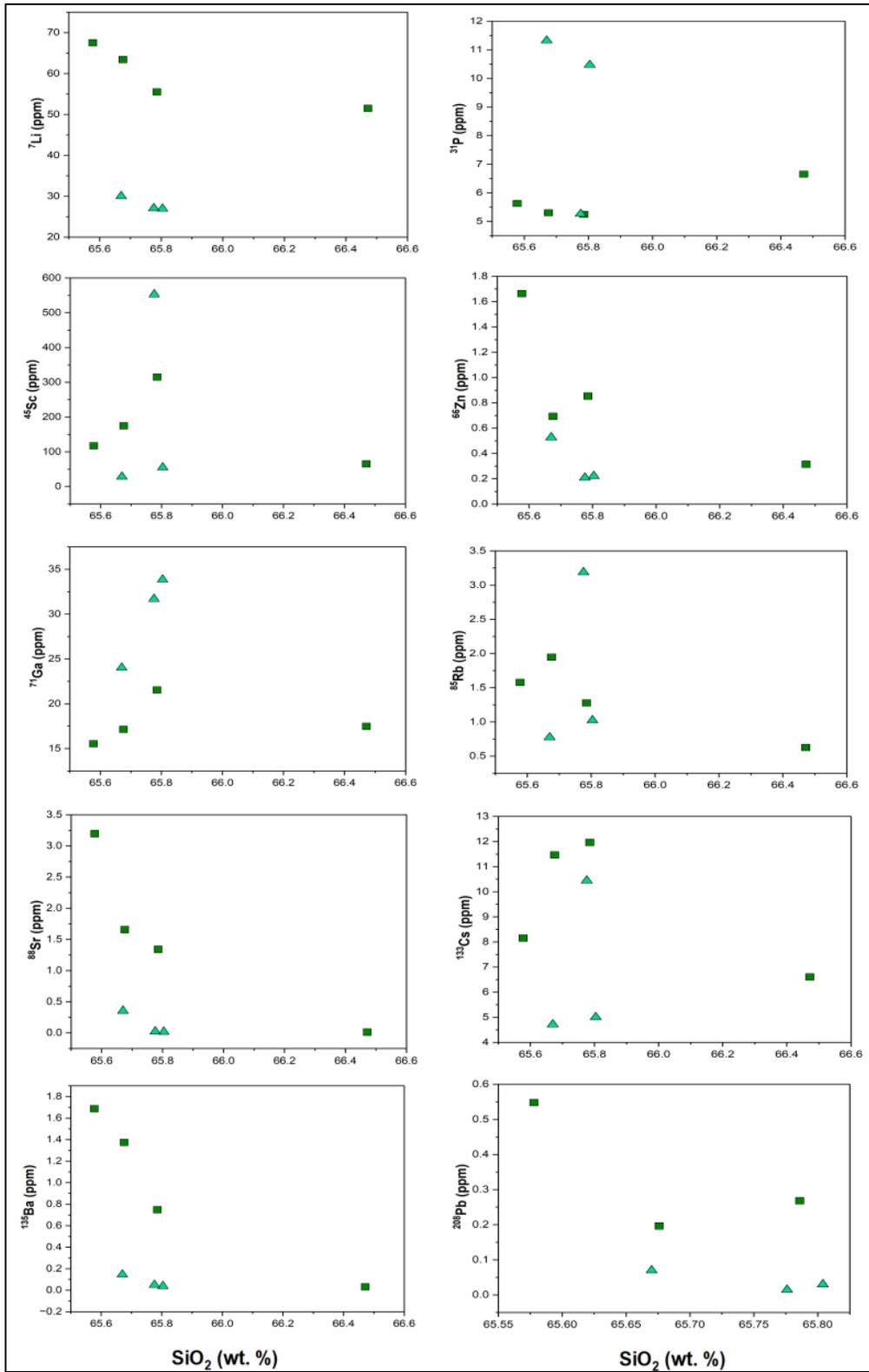


Figura 37. Relaciones geoquímicas entre el SiO_2 (Eje x) en wt. % y los elementos traza obtenidos en los análisis LA-ICP-MS (Eje y) en ppm para las esmeraldas de Chivor y Muzo.

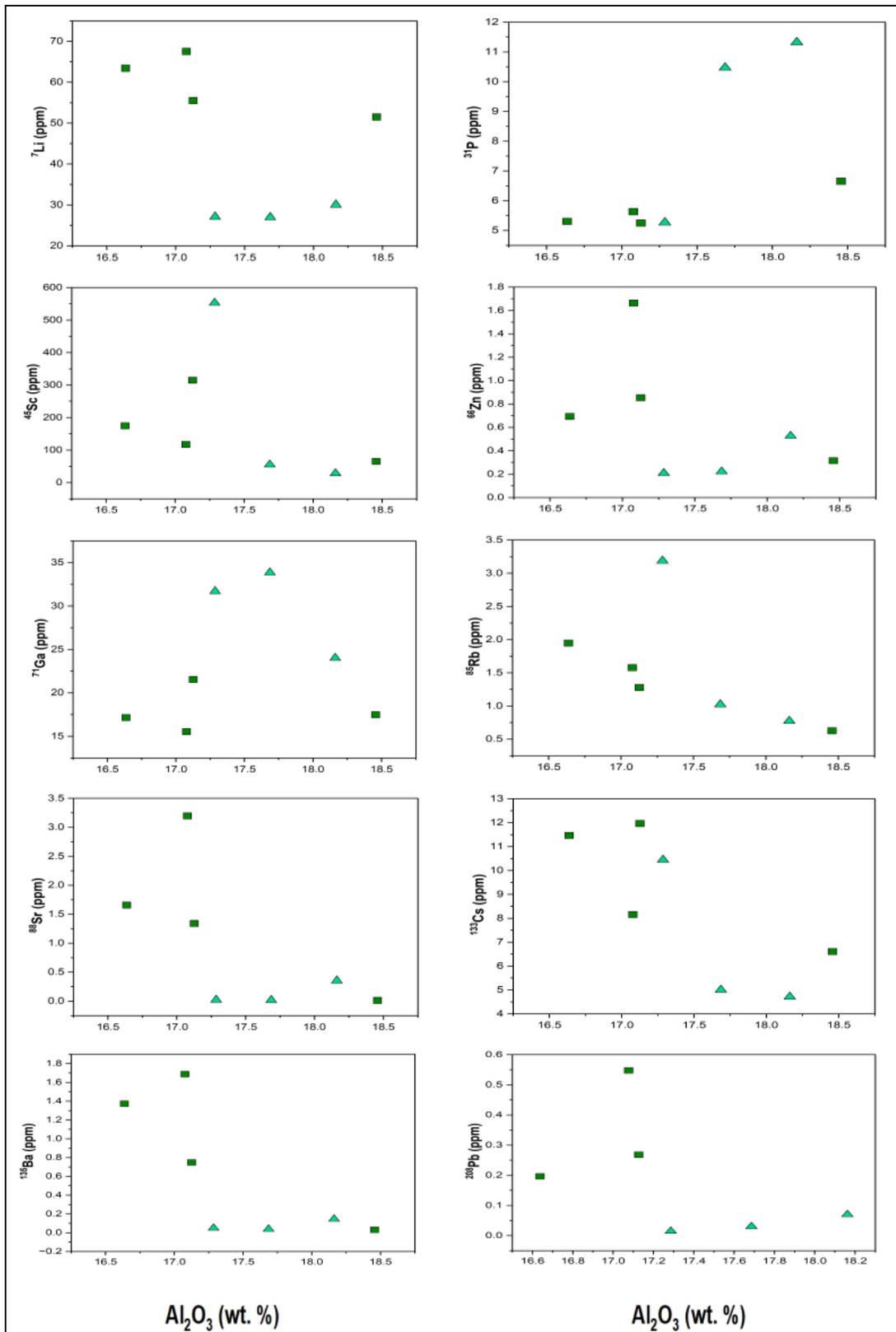


Figura 38. Relaciones geoquímicas entre el Al_2O_3 (Eje x) en wt. % y los elementos traza obtenidos en los análisis LA-ICP-MS (Eje y) en ppm para las esmeraldas de Chivor y Muzo.

Referencias

- 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>
- Charoy, B., Donato, P. de, Barres, O. y Pinto-Coelho, C. (1996). Channel occupancy in an alkali-poor beryl from Serra Branca (Goiás, Brazil); spectroscopic characterization. *American Mineralogist*, 81(3-4), 395–403. <https://doi.org/10.2138/am-1996-3-414>
- Gavrilenko, E.V.; Pérez, B.C. Characterisation of emeralds from the Delbegetey deposit, Kazakhstan (1999). In *Mineral Deposits: Processes to Processing*; Stanley, C.J., Rankin, A.H., Bodnar, R.J., Naden, J., Yardley, B.W.D., Criddle, A.J., Hagni, R.D., Gize, A.P., Pasava, J., Eds.; Balkema: Rotterdam, The Netherlands; pp. 1097–1100.
- Gavrilenko, E.V.; Calvo Pérez, B.; Castroviejo Bolibar, R.; Garcia Del Amo, D. Emeralds from the Delbegetey deposit (Kazakhstan). (2006). *Mineralogical characteristics and fluid-inclusion study. Mineral. Mag.* 70, 159–173
- 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>
- Graziani, G.; Gübelin, E.; Lucchesi, S. The genesis of an emerald from the Kitwe District, Zambia. *Neues Jb. Miner. Monat.* 1983, 175–186.
- Griffith, W. P. (1969). Raman studies on rock-forming minerals. Part I. Orthosilicates and cyclosilicates. *Journal of the Chemical Society a: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1372. <https://doi.org/10.1039/j19690001372>
- Hammarstrom, J.M. 1989. Mineral chemistry of emeralds and some associated minerals from Pakistan and Afghanistan: An electron microprobe study. In: Kazmi, A.H. & Snee, L.W. (eds) *Emeralds of Pakistan*. Van Nostrand Reinhold, New York, New York, USA, 125–150
- Hanser, C. S., Häger, T., Botcharnikov, R. y Gul, B. (2022). Emerald from the Chitral Region, Pakistan: A New Deposit. *The Journal of Gemmology*, 38(3), 234–252. <https://doi.org/10.15506/JoG.2022.38.3.234>
- 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>
- 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>
- Kim, C. C., Bell, M. I. y McKeown, D. A. (1995). Vibrational analysis of beryl (Be₃Al₂Si₆O₁₈) and its constituent ring (Si₆O₁₈). *Physica B: Condensed Matter*, 205(2), 193–208. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(94\)00290-C](https://doi.org/10.1016/0921-4526(94)00290-C)
- 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>
- Kozłowski, A., Metz, P. y Estrada Jaramillo, H. A. (1988). Emeralds from Somondoco, Colombia: chemical composition, fluid inclusions and origin. *Neues Jahrbuch Für Mineralogie. Abhandlungen*, 159(1), 23–49.
- Le Huong, T. T. (2008). *Microscopic, chemical and spectroscopic investigations on emeralds of various origins* [Johannes Gutenberg-Universität Mainz]. DataCite.

- 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>
- Moroz, I., Roth, M., Boudeulle, M. y Panczer, G. (2000). Raman microspectroscopy and fluorescence of emeralds from various deposits. *Journal of Raman Spectroscopy*, 31(6), 485–490. [https://doi.org/10.1002/1097-4555\(200006\)31:6<485::AID-JRS561>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1097-4555(200006)31:6<485::AID-JRS561>3.0.CO;2-M)
- Ntziouni, A., Thomson, J., Xiarchos, I., Li, X., Bañares, M. A., Charitidis, C., Portela, R. y Lozano Diz, E. (2022). Review of Existing Standards, Guides, and Practices for Raman Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 76(7), 747–772. <https://doi.org/10.1177/00037028221090988>
- Piccolo, M., Aceto, M. y Vitorino, T. (2020). 5. UV-Vis spectroscopy. En L. Sabbatini y I. D. van der Werf (Eds.), *Chemical Analysis in Cultural Heritage* (pp. 99–120). De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110457537-005>
- Royal Society of Chemistry. (2008). *Ultraviolet/Visible Spectroscopy (UV-Vis)* [Archivo de vídeo]. <https://www.youtube.com/watch?v=O39avevqndU>
- 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. Australian emeralds. *Austral. Gemmol.* 1991, 17, 488–497.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. y Crouch, S. R. (2007). *Principles of instrumental analysis* (6th ed.). Thomson Brooks/Cole.
- Smith, E. y Dent, G. (2005). *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. John Wiley & Sons. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0470011831>
<https://doi.org/10.1002/0470011831>
- van Meerbeeck, M. (2010). *IR and UV-Vis spectroscopy of gem emeralds, a tool to differentiate natural, synthetic and/or treated stones?* [Master in de geologie]. Universiteit Gent. https://lib.ugent.be/fulltxt/RUG01/001/458/734/RUG01-001458734_2011_0001_AC.pdf
- Vapnik, Y.; Moroz, I.; Eliezri, I. (2006). Formation of emeralds at pegmatite-ultramafic contacts based on fluid inclusions in Kianjavato emerald, Mananjary deposits, Madagascar. *Mineral. Mag.* 70, 141–158
- Vlasov, K.A.; Kutakova, E.I. *Izumrudnye Kopi*; Moscow Akademiya Nauk SSSR: Moscow, Russia, 1960; 252p. Martin, H.J. Some observations on southern Rhodesian emeralds and chrysoberyls. *Chamb. Mines J.* 1962, 4, 34–38
- Wei, D., Chen, S. y Liu, Q. (2015). Review of Fluorescence Suppression Techniques in Raman Spectroscopy. *Applied Spectroscopy Reviews*, 50(5), 387–406. <https://doi.org/10.1080/05704928.2014.999936>
- 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>