



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

**ESTUDIO QUÍMICO, MINERALÓGICO Y
ESPECTROSCÓPICO DE ESMERALDAS COLOMBIANAS
DE LOS DISTRITOS MINEROS DE CHIVOR, MUZO Y
COSCUEZ Y SU APLICACIÓN EN LA DETERMINACIÓN
DE ORIGEN GEOGRÁFICO**

Juan Fernando Jiménez Guevara

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Geociencias
Bogotá, Colombia
2017

**ESTUDIO QUÍMICO, MINERALÓGICO Y
ESPECTROSCÓPICO DE ESMERALDAS COLOMBIANAS
DE LOS DISTRITOS MINEROS DE CHIVOR, MUZO Y
COSCUEZ Y SU APLICACIÓN EN LA DETERMINACIÓN
DE ORIGEN GEOGRÁFICO**

Juan Fernando Jiménez Guevara

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ciencias - Geología

Director:

Dr. rer. nat. Thomas Cramer

Codirectora:

Ph.D. Geoquímica Gloria Prieto Rincón

Grupo de Investigación:

Grupo de Estudios en Geología Económica y Mineralogía Aplicada GEGEMA

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Geociencias

Bogotá, Colombia

2017

Agradecimientos

A Dios, a mis padres y hermano por su amor incondicional. Al profesor Thomas Cramer y a la Dra. Gloria Prieto por la dirección de esta investigación. A mis compañeros de Recursos Minerales por su apoyo académico y personal.

De manera especial quiero agradecer a Carlos Julio Cedeño por transmitirme el amor por la geoquímica y por mostrarme el camino que quiero recorrer como científico. A Sergio Martínez por sus enseñanzas en estadística, María Alexandra Aguja por sus valiosos aportes en petrografía y al CDTEC por el soporte en la realización de este trabajo.

Resumen

Los depósitos de esmeraldas se encuentran ubicados sobre las márgenes oriental y occidental de Cordillera Oriental de Colombia, en los departamentos de Boyacá y Cundinamarca, en los denominados cinturones esmeraldíferos oriental y occidental respectivamente. En el cinturón oriental se estudiaron 8 minas de los distritos de Gachalá, y Chivor y en los distritos mineros de Coscuez, Muzo y Quípama correspondientes al cinturón occidental, se estudiaron otras 8 minas. La mineralización en todos los distritos, se hospeda principalmente en shales negros carbonosos y rocas calcáreas.

Con el presente trabajo se busca contribuir al conocimiento geoquímico y mineralógico de los yacimientos de esmeraldas en Colombia, mediante la búsqueda de firmas geoquímicas y mineralógicas específicas directamente en el mineral precioso, puesto que son una pieza clave para el entendimiento de los procesos que permitieron la cristalización de las esmeraldas y que son producto de la naturaleza de la roca encajante, del fluido mineralizante, de la dinámica geoquímica fluido-roca y de las condiciones de presión y temperatura del medio de formación.

El procesamiento de la información se realizó principalmente mediante análisis de componentes principales PCA y análisis Cluster. El cinturón oriental presentó un ensamblaje de Al-Sc-Cr-Li lo que podría indicar el empobrecimiento del fluido mineralizante al momento de la cristalización, en elementos provenientes de la disolución de evaporitas a causa de la precipitación de albita, calcita-dolomita y pirita. Caso contrario al cinturón occidental, que presentó una firma de Na-Mg-Rb-K-Ni-Mn, lo que podría deberse al régimen tectónico en este cinturón (diferente al oriental) y a una posible reinyección salina que pudo ocurrir según Cheilletz, et al. 1994 y que se estaría confirmando con este trabajo. El enriquecimiento en metales alcalinos en el cinturón occidental es concordante con el grado de incorporación en los micro-canales de estos metales, determinado mediante las relaciones de agua Tipo II / Tipo I (en H₂O, HDO y D₂O) por espectroscopia infrarroja.

El cinturón Oriental presentó un ensamblaje de Be-Sc-Mn-Fe-Co-Rb-K-Bi en los sedimentos activos, con elementos con alta afinidad por la materia orgánica como Be y Bi, siderófilos como Fe-Co y los metales alcalinos Rb-K. El cinturón Occidental presentó un

ensamblaje consistente de Cu-Zn-As-Cd-Tl-Ni-Cr-Sr-Ba-Ca-U-V, donde se destaca el grupo de elementos calcófilos Cu-Zn-As-Cd-Tl, y también la presencia de una firma geoquímica de rocas calcáreas con Ca-Sr-Ba.

Los análisis micro-Raman en inclusiones fluidas, permitieron determinar diferencias en las densidades de la fase gaseosa de CO₂ en los cinturones esmeraldíferos, donde densidades más bajas se presentaron en el CEOR (0.083-0.137 g/cm³) y en el CEOC fueron más elevadas (0.272-0.276 g/cm³) lo que podría estar relacionado con un posible régimen tectónico diferente en cada cinturón en el momento de la cristalización de esmeralda.

Palabras clave: Esmeraldas colombianas, firmas geoquímicas, análisis de componentes principales, análisis cluster.

Abstract

The emerald deposits are located on the eastern and western margins of the Eastern Cordillera of Colombia, in the departments of Boyacá and Cundinamarca, on the so-called eastern and western emerald belts respectively. In the eastern belt, 8 mines were studied in the districts of Gachalá, Chivor and in the mining districts of Coscuez, Muzo and Quípama, corresponding to the western belt, another 8 mines were studied. Mineralization in all districts is mainly found in black carbon shales and calcareous rocks.

The present work aims to contribute to the geochemical and mineralogical knowledge of the emerald deposits in Colombia, through the search of specific geochemical and mineralogical signatures directly in the precious mineral, taking into account that they are a key piece for the understanding of the processes that allowed the crystallization of the emeralds and these signatures are the product of the nature of the host rock, the mineralizing fluid, the fluid-rock geochemical dynamics and the pressure and temperature conditions of the environment.

The information processing was performed mainly through analysis of Principal Components Analysis and Cluster analysis. The eastern belt presented an Al-Sc-Cr-Li assembly which could indicate the impoverishment of the mineralizing fluid at the moment of crystallization in elements from the dissolution of evaporite due to the precipitation of albite, calcite-dolomite and pyrite. In contrast to the western belt, which presented a sign of Na-Mg-Rb-K-Ni-Mn, which could be due to the tectonic regime in this belt (different from the Eastern belt) and to a possible saline re-injection that could occur according to Cheilletz et al. (1994) and that would be confirmed with this work. The alkali metal enrichment in the western belt is according with the high incorporation into the micro-channels of these metals, determined by the water ratio of Type II / Type I (in H₂O, HDO and D₂O) by infrared spectroscopy.

Finally, the Eastern belt presented a Be-Sc-Mn-Fe-Co-Rb-K-Bi assembly in the active sediments, with elements with high affinity for organic matter such as Be and Bi, siderophils such as Fe-Co and alkali metals Rb-K. The Western belt presented an assembly of Cu-Zn-As-Cd-Tl-Ni-Cr-Sr-Ba-Ca-U-V, where stands out the chalcophile group Cu-Zn-As-Cd-Tl, and also the presence of a geochemical signature of calcareous rocks with Ca-Sr-Ba.

The micro-Raman analysis in fluid inclusions, allowed to determine CO₂ gas phase densities differences in the emerald belts, with lower densities occurred in the Eastern belt (0.083-0.137 g/cm³) and higher (0.272-0.276 g/cm³) in the Western belt. This could be related to possible tectonic differences in each belt at the time of emerald crystallization.

Keywords: Colombian emeralds, geochemical signatures, principal component analysis, cluster analysis.

Contenido

Resumen.....	5
Lista de figuras.....	12
Lista de tablas	17
Introducción.....	18
Objetivos	21
1. GENERALIDADES Y CONTEXTO GEOLÓGICO.....	22
1.1 Localización geográfica	22
1.2 Geología de la Cordillera Oriental.....	23
1.3 Marco geológico-mineralógico de los depósitos de esmeralda en Colombia	25
1.4 Cinturón Esmeraldífero Occidental CEOC	26
1.4.1 Estratigrafía del CEOC.....	26
1.4.2 Geología estructural.....	30
1.4.3 Geología de los depósitos de esmeraldas CEOC.....	31
1.5 Cinturón Esmeraldífero Oriental - CEOR	33
1.5.1 Estratigrafía.....	33
1.5.2 Geología estructural del CEOR	37
1.5.3 Geología de los depósitos de esmeraldas CEOR.....	39
1.6 Características generales de la esmeralda	39
1.7 Génesis de las esmeraldas Colombianas	42
1.8 Edades de las esmeraldas colombianas.....	45
1.9 Clasificación genética	45
2. ANÁLISIS EXPLORATORIO DE DATOS EDA	48
2.1 Valor central.....	48
2.2 Medidas de dispersión	49
2.3 El histograma	51
2.4 El boxplot.....	52
2.5 Datos composicionales.....	52
2.6 Análisis de componentes principales PCA.....	54
2.6.1 Acondicionamientos generales para PCA.....	55
2.6.2 Aplicación del análisis de componentes principales PCA	57
2.7 Análisis Cluster.....	58

2.7.1	Acondicionamientos generales para el análisis cluster	59
2.7.2	Medidas de distancia	59
2.7.3	Clustering de muestras.....	60
2.7.4	Métodos jerárquicos	60
2.7.5	Clustering de variables	61
3.	MARCO METODOLÓGICO	63
3.1	Compilación bibliográfica.....	63
3.2	Muestreo	64
3.2.1	Cristales de esmeralda	64
3.2.2	Sedimentos	68
3.3	Análisis de laboratorio	69
3.3.1	Análisis geoquímicos	69
3.3.2	Análisis petrográfico	77
3.3.3	Análisis micro-Raman.....	77
3.3.4	Análisis Infrarrojo.....	77
3.3.5	Análisis UV-VIS-NIR	77
3.4	Procesamiento de datos	78
4.	OBSERVACIONES PETROGRÁFICAS.....	79
4.1	Mina Tequendama.....	79
4.2	Mina Puerto Arturo.....	81
5.	GEOQUÍMICA DE LAS ESMERALDAS COLOMBIANAS.....	84
5.1	Geoquímica de las esmeraldas colombianas y de otros orígenes – estado actual	84
5.2	Procesamiento estadístico de los datos geoquímicos de las esmeraldas	90
5.3	Consideraciones estadísticas iniciales	90
5.4	Resultados del procesamiento estadístico	94
5.5	Clasificación de berilos.....	95
5.6	Transformación clr	97
5.7	Matriz de correlación.....	98
5.8	Análisis Cluster	99
5.9	PCA	102
5.10	Cinturones esmeraldíferos y distritos mineros de Muzo, Coscuez, Quípama, Chivor y Gachalá	104
5.11	Relación mena-roca caja.....	113

6. GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS ACTIVOS EN LOS CINTURONES ESMERALDÍFEROS.....	118
6.1 Procesamiento estadístico de los datos geoquímicos – muestras de sedimento activo	118
7. MINERALOGÍA DE ESMERALDAS COLOMBIANAS.....	129
7.1 Espectroscopia UV-VIS-NIR	129
7.2 Espectroscopia RAMAN	135
7.3 Espectroscopia Infrarroja.....	147
8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	156
9. BIBLIOGRAFIA.....	160
10. ANEXOS.....	169

Lista de figuras

Figura 1. Localización geográfica de los cinturones esmeraldíferos estudiados.....	23
Figura 2. Mapa geológico del Cinturón Esmeraldífero Occidental entre Muzo, Coscuez, La Pita y Peñas Blancas con algunas de las minas de esmeralda más importantes en producción. Observe la ubicación de las mineralizaciones en la Fm Muzo para los Distritos de Muzo-Quípama (al norte de la Falla de Itoco) y Coscuez (sobre el Anticlinal de Coscuez), la Fm Furatena para el sector de La Pita (costado oriental de la Falla del río Minero) y la Fm Rosablanca para el sector de Peñas Blancas (sobre el Anticlinal del Alto de la Chapa). Tomado de (Reyes Germán, Montoya Diana et al. 2006).	29
Figura 3. Mapa geológico del Cinturón Esmeraldífero Oriental entre los distritos de Gachalá y Chivor con algunas de las minas de esmeralda más importantes en producción. Observe la ubicación de las mineralizaciones en la Fm Santa Rosa para el distrito de Gachalá (al norte de la Falla el Frijol) y la Fm Chivor para el distrito minero de Chivor (al este de la Falla San Isidro – Quebrada Negra) Tomado de (Terraza Roberto, Montoya Diana et al. 2008).	36
Figura 4: Estructura de los berilos (arriba vista proyectada sobre el plano basal (0001), abajo sección transversal de los micro-canales mostrando los dos tipos de agua con el eje c vertical. Tomado de (Huong 2010).	40
Figura 5. Etapa 1, modelo de formación de esmeraldas colombianas. Tomado de Cheilletz & Giuliani (1996).	43
Figura 6. Etapa 2, modelo de formación de esmeraldas colombianas. Tomado de Cheilletz y Giuliani (1996). (Cheilletz and Giuliani 1996).	44
Figura 7. Ejemplo de histograma (isotopía estable δC_{PDB} de mármoles con curva de distribución normal) tomado de (Cramer, 2004).	51
Figura 8: Boxplot de Fe (ppm) en mármoles arqueológicos tomado de Cramer (2004)....	52
Figura 9. Esquema del marco conceptual realizado en la investigación.....	63
Figura 10. Mina La Paz en Coscuez (arriba) y Puerto Arturo en Muzo (abajo).....	65
Figura 11. Muestras de esmeralda de la Mina La Abuela en Coscuez.	66
Figura 12. Mapa de localización de minas muestreadas CEOC.....	67
Figura 13. Mapa de localización de minas muestreadas CEOR.....	68
Figura 14. Mapa de localización de muestras de sedimento activo fino del SGC.....	69
Figura 15. Montaje en resina epóxica de 229 cristales de esmeralda. La etiqueta de cada mina corresponde a: MUPA-Puerto Arturo, MURE-Retorno, MUAM-Amarillal, MUCA-Catedral, MUPB-Palo Blanco, MQSD-Santo Domingo, GA-D1-Diamante, GAD2-Nuevo Diamante, GAT1-Tesoro, GAT2-Tesorito, CHSG-San Gregorio, CHCO-Coliflor, CHOR-Oriente, CHPA-Palo Arañado, COLP-La Paz, COAB-La Abuela.....	71
Figura 16. Diagrama de flujo – preparación de muestras de sedimentos activos finos.....	72
Figura 17. Microfotografías de roca encajante y mineralización de la mina Tequendama muestra M-T-10 (A) Lámina constituida por cristales de albita (Ab), cuarzo (Qtz) y pirita (Py) en matriz de moscovita (Ms). (B) Capa muy fina de calcita (Cal), pirita inmersos en matriz de materia orgánica + arcillas? (C) Capa muy fina marcada con línea roja, parte	

inferior capa fina de Ab + Qz + Py + MS, parte superior capa fina de Cal + Py+ materia orgánica + arcillas. (D) Vena de Ab + Cal ± Dol ± Py ± Brl ± Ms (E) y (F) Cristal de berilo (Brl) subhedral en otra área de la vena de Ab + Cal ± Py ± Dol± Brl ± Ms. (Símbolos de minerales Kretz R. 1983 y Spear F.S. 1993).	80
Figura 18. Microfotografías muestra M-PA-1. (A) Roca caja constituidos por calcita (Cal), albita (ab), piritita (Py) y lentes de materia orgánica. (B) Cristales de Ab + Cal de la vena. (C) Cristales de albita, dolomita (Dol) y berilo (Brl) en la vena. (C) Cristal de albita alterado por calcita. (Símbolos de minerales Kretz, R. 1983 y Spear, F.S. 1993).	82
Figura 19. Microfotografías muestra M-PA-2. (A) Micrita limosa, cortada por dos familias de vetillas. Vetillas de familia 1 (F1) de Ab + Cal ± Py cortan a vetillas de familia 2 (F2) Ab + Cal ± Qtz. (B) (C) (D) Cristal de Berilio (Brl), asociado a cristales de albita (Ab), dolomita(Dol), cuarzo(Qtz), en vena. (Símbolos de minerales Kretz, R. 1983 y Spear, F.S. 1993).	83
Figura 20. Variación de la concentración de Na-XRF vs Na-LA-ICP-MS en muestras de esmeralda.	87
Figura 21. Variación de la concentración de Al-XRF vs Al-LA-ICP-MS en muestras de esmeralda (izquierda) y diagramas boxplot Al-XRF vs Al-LA-ICP-MS (derecha).	88
Figura 22. A. Variación de la concentración de V-XRF vs V-LA-ICP-MS en muestras de esmeralda (izquierda) y diagramas boxplot V-XRF vs V-LA-ICP-MS (derecha). B. Variación de la concentración de Cr-XRF vs Cr-LA-ICP-MS en muestras de esmeralda (izquierda) y diagramas boxplot Cr-XRF vs Cr-LA-ICP-MS (derecha). C. Variación de la concentración de Fe-XRF vs Fe-LA-ICP-MS en muestras de esmeralda (izquierda) y diagramas boxplot Fe-XRF vs Fe-LA-ICP-MS (derecha).	89
Figura 23. Variación de la concentración de los metales di y tri-valentes Mg+Sc+V+Cr+Mn+Fe+Ni en función de la concentración de Aluminio.	92
Figura 24. Variación de la concentración de Na en función de la concentración de Mg.	93
Figura 25. Variación de la concentración de metales monovalentes en función de la concentración de Mg+Mn+Fe.	93
Figura 26. Histogramas de Be (distribución normal), Al (asimétrica negativa) y Zn (lognormal).	94
Figura 27. Dispersograma Si-Al para datos crudos (izquierda) y clr-transformados (derecha).	98
Figura 28. Matriz de correlación de Pearson (1966) con datos clr-transformados.	99
Figura 29. Dendrograma de variables con método linkage average y k=5 – datos clr-transformados.	100
Figura 30. Dendrograma de muestras de las diferentes localidades con método linkage average y k=3 – datos clr-transformados.	101
Figura 31. Distribución de muestras en cada uno de los cinturones esmeraldíferos para el análisis cluster k=3. En verde el CEOR y rojo CEOC.	102
Figura 32. Biplot de variables del componente principal 1 vs. 2 para datos crudos (izquierda) y clr-transformados (derecha).	102
Figura 33. Scores del CEOR (azul) y CEOC (rojo) para el PC1 contra PC2 (izquierda), PC3 (centro) y PC5 (derecha) con datos clr-transformados.	103

Figura 34. Scores de muestras de los distritos de Chivor (rojo), Coscuez (verde), Gachalá (azul), Muzo (magenta) y Quípama (cian) para el PC1- PC2 (izquierda) y PC1-PC3 (derecha).	104
Figura 35. Boxplot de los elementos químicos para discriminar los 2 cinturones esmeraldíferos, en azul CEOC, verde CEOR.	105
Figura 36. Matriz de correlación de Pearson CEOC datos clr-transformados.	106
Figura 37. Matriz de correlación de Pearson CEOR datos clr-transformados.	106
Figura 38. Dendrogramas de variables para el CEOC (arriba) y CEOR (abajo) con método linkage average y k=6.	107
Figura 39. Distribución de muestras para Muzo (verde), Coscuez (rojo) y Quípama (azul) en el análisis cluster del CEOC con k=3.	108
Figura 40. Distribución de muestras para La Paz (verde) y Abuela (rojo) en el análisis cluster de Ccscuez con k=2.	109
Figura 41. Distribución de muestras para Chivor (rojo) y Gachalá (verde) en el análisis cluster del CEOR con k=8.	109
Figura 42. PCA de los componentes PC1 y PC3 para las muestras del CEOC: distritos de Quípama (azul), Muzo (verde), Coscuez-Abuela (rojo) y La Paz (magenta).	110
Figura 43. PCA de los componentes PC1 y PC2 para las muestras del CEOR: distritos de Gachalá (verde) y Chivor (rojo).	110
Figura 44. PCA de los componentes PC1 y PC2 para las muestras del CEOR: distritos de Gachalá (verde) y Chivor (rojo).	111
Figura 45. Boxplot de los cinturones esmeraldíferos para análisis realizados sobre los solutos del paleofluido en IF. Resultados tomados de Mantilla et al,(Mantilla, Silva et al. 2008).	112
Figura 46. Diagrama spider multi-elementos propuesto por Taylor and McLennan (1981) para rocas sedimentarias con normalización a los valores medios de la corteza continental superior. Valor medio para muestras de roca Distrito Chivor – Formación Chivor (rojo), Coscuez – Formación Muzo (verde), Gachalá – Formación Santa Rosa (azul) y Muzo – Formación Muzo (magenta).	115
Figura 47. Comparación roca caja-mena en escala logarítmica para los distritos de: MUZO (arriba-izquierda) mena-azul verdoso y caja-verde oliva; COSCUEZ (arriba-derecha) mena-verde y caja-magenta; CHIVOR (abajo-izquierda) mena-rojo y caja-azul; GACHALA (abajo-derecha) mena-violeta y caja-cian.	117
Figura 48. Matriz de correlación de Pearson con datos clr-transformados – Muestras de sedimento activo.	120
Figura 49. Dendrograma de variables con método linkage average y datos clr-transformados para muestras de sedimento activo.	121
Figura 50. Mapa de distribución de clusters para muestras de sedimento activo con método linkage average y datos clr-transformados con k=200. Se muestran los 10 clusters más representativos.	121
Figura 51. Mapa de distribución de clusters para muestras de sedimento activo con método linkage average y datos clr-transformados con las variables Mg, Na, Pb, U, Th, La, Ce, Fe, Mn, Co, Cs, Rb, K, Li, Sc, Ga, Al, In, Be, Bi y con k=200. Se muestran los 11 clusters más representativos.	122

Figura 52. Mapa de distribución del PC1 para muestras de sedimento activo.	123
Figura 53. Biplot de variables del componente principal 1 contra 2 para datos clr-transformados.....	124
Figura 54. Mapa de distribución del PC2 para muestras de sedimento activo.	124
Figura 55. Boxplot para una selección de 611 muestras de sedimento activo (CEOC y CEOR).....	125
Figura 56. Mapa de distribución de clusters para una selección de 611 muestras de sedimento activo (CEOC y CEOR) con método linkage average y datos clr-transformados y k=12. Se muestran los 3 clusters más representativos.....	126
Figura 57. Mapa de distribución del PC1 para una selección de 611 muestras de sedimento activo (CEOC y CEOR).	127
Figura 58. Biplot de variables del componente principal 1 contra 2 para una selección de 611 muestras de sedimento activo (CEOC y CEOR) y datos clr-transformados.	127
Figura 59. Espectro de absorción esmeralda clase I (Cr^{3+}).	130
Figura 60. Espectro de absorción esmeralda clase I ($\text{Cr}^{3+} + \text{V}^{3+}$).	130
Figura 61. Espectro de absorción esmeralda clase II ($\text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$).	131
Figura 62. Espectro de absorción esmeralda clase III ($\text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$).....	131
Figura 63. Espectro de absorción UV-VIS-NIR muestras de esmeralda mina La Abuela – Coscuez.....	132
Figura 64. Espectro de absorción UV-VIS-NIR muestras de esmeralda mina Coliflor – Chivor.	133
Figura 65. Espectro de absorción UV-VIS-NIR muestras de esmeralda mina Catedral – Muzo.....	133
Figura 66. Espectro de absorción UV-VIS-NIR muestras de esmeralda mina Puerto Arturo – Muzo.....	134
Figura 67. Microfotografías (500x) de inclusiones fluidas primarias para los distritos mineros estudiados con su respectivo espectro Raman. Muestras: EOCHORIENTE 01-6 mina Oriente A y B, EOCHCOLIFLOR 12-2 mina Coliflor C y D, EOMQSANTODOMINGO 34-9 mina Santo Domingo E y F, EOMRETORNO 03-5 mina Retorno G y H.	138
Figura 68. Espectro Raman de esmeralda (arriba) entre 450 y 1600 cm^{-1} y (abajo) señalando los picos a 1285 y 1388 cm^{-1} (ν_1 - $2\nu_2$ superior e inferior) cuya diferencia es conocida como doblete de Fermi.	139
Figura 69. Variación de la densidad de CO_2 en función del Δ Fermi. Tomado de Song et al. 2009. La línea discontinua corresponde a la ecuación cúbica Densidad (g/cm^3) = $0.74203(-0.019\Delta^3+5.90332\Delta^2-610.79472\Delta+21050.30165)-3.54278$ con un $r^2=0.99920$	140
Figura 70. Ejemplo de deconvolución empleando OMNIC 8.3 para las señales 1388 y 1285 cm^{-1} , figura superior e inferior respectivamente. En las figuras la línea verde corresponde al espectro crudo, la línea roja indica la aproximación realizada por el software mediante la adición de las señales purpura y azul, la línea purpura indica la señal de CO_2 gaseoso y la línea azul el CO_2 líquido.	141
Figura 71. Valores medios del delta de Fermi (izquierda) y señal ν_1 - $2\nu_2$ inferior (derecha) para las minas Oriente, Coliflor (CEOR) y Retorno, Santo Domingo (CEOC).	144

Figura 72. Relación entre la temperatura de homogenización de CO ₂ líquido (T _{HCO₂}) y la densidad de la fase de CO ₂ – Valakovich and Altunin 1968. Tomado de Shepherd, T. J., Rankin, A. H., & Alderton, D. H. (1985).....	146
Figura 73. Representación esquemática de la estructura cristalina del berilo con el eje cristalográfico visto desde abajo (a) y paralelo al plano (100) (b). Tomado de Della Ventura et al (2015).	148
Figura 74. Espectro IR con radiación polarizada de un cristal de esmeralda señalando los picos de absorción para H ₂ O (arriba), HDO y D ₂ O (abajo) tipo I y tipo II.....	149
Figura 75. Variación de la relación en altura de pico para H ₂ O, HDO y D ₂ O - Tipo II / Tipo I en las minas San Gregorio (rojo) y Catedral (verde).	155
Figura 76. Diagramas boxplot de concentración de Na, K, Rb y Cs en cristales de esmeralda minas Catedral (verde) y San Gregorio (rojo).....	155

Lista de tablas

Tabla 1. Clasificación de depósitos esmeraldíferos según predominancia de intrusiones graníticas o de control tectónico en esquistos y shales según Schwarz & Giuliani (2001).	47
Tabla 2. Relación del número de muestras analizadas en cada Cinturón Esmeraldífero, Distrito y Mina.....	66
Tabla 3. Relación de los elementos analizados, metodología y límite de cuantificación-Laboratorio SGC.....	73
Tabla 4. Relación de los elementos analizados, metodología y límite de detección-Laboratorio IGGE.....	74
Tabla 5. Radio cristalino para algunos elementos teniendo en cuenta el estado de oxidación, configuración electrónica y número de coordinación. Tomado de R. D. Shannon Acta Cryst. (1976) A32, 751-767.....	91
Tabla 6. Parámetros estadísticos básicos de las muestras de esmeralda analizadas por LA-ICP-MS y seis berilos de referencia. Berilo 1: Berilo rico en metales alcalinos, Pegmatita, Mohave Country, Arizona. Berilo 2: Berilo blanco, Oberfalz Alemania. Berilo 3: Cristal de aguamarina, Cherlovaya Gora USSR. Berilo 4: Esmeralda sintética Chatham. Berilo 5: Berilo alcalino azul calidad gema, Mina Maxixe, Minas Gerais, Brasil. Berilo 6: Esmeralda, Zambia.....	95
Tabla 7. Clasificación de berilos en función de la variación de metales alcalinos – Berilos de pegmatitas graníticas (Hawthorne & Cerný 1977).....	96
Tabla 8. Relación de muestras de roca tomadas de informes técnicos de Mantilla et al (2007) y Mantilla et al (2008).	114
Tabla 9. Valores de v_1-2v_2 superior e inferior y Delta Fermi en cm^{-1} para 83 muestras de los distritos de Chivor, Muzo y Quípama.....	141
Tabla 10. Valores medios de Delta Fermi y v_1-2v_2 superior e inferior en cm^{-1} con la densidad de CO_2 calculada mediante la ecuación cúbica $D_{\text{CO}_2}(\text{g}/\text{cm}^3) = 0.74203(-0.019\Delta^3+5.90332\Delta^2-610.79472\Delta+21050.30165)-3.54278$ (Song et al 2009).	144
Tabla 11. Temperatura de homogenización de CO_2 líquido (T_{HCO_2}) para las minas La Paz, Puerto Arturo, Santo Domingo, Coliflor y Diamante. Tomado de Toloza, J. G. (2017).	145
Tabla 12. Localización de las señales IR en cm^{-1} para las bandas de absorción de las moléculas de H_2O , HDO y D_2O en berilo. Tomadas de: Mashkovtsev et al (2016), Wood & Nassau (1967) y Wood & Nassau (1968).....	150
Tabla 13. Parámetros altura y área de pico para 12 absorciones infrarrojas correspondientes a H_2O , HDO y D_2O en esmeraldas, minas San Gregorio – Chivor y Catedral – Muzo. La deconvolución de cada señal y determinación de parámetros se realizó en OMNIC 8.3.103.....	151

Introducción

La esmeralda es la variedad verde del mineral berilo y una de las piedras preciosas con mayor valor junto al diamante y rubí (Groat, Giuliani et al. 2008). Posee en su estructura Cr^{3+} y/o V^{3+} como elementos cromóforos responsables de su color verde intenso. Se estima que las esmeraldas colombianas suplen el 60% de la demanda a nivel mundial (Groat, Giuliani et al. 2008) y tienen gran reconocimiento por su alta calidad, color y tamaño (Cedeño et al. 2015).

Los depósitos colombianos de esmeraldas se encuentran ubicados sobre las márgenes oriental y occidental de Cordillera Oriental de Colombia, en los departamentos de Boyacá y Cundinamarca, sobre los denominados cinturones esmeraldíferos oriental y occidental respectivamente. La mineralización se hospeda principalmente en shales negros carbonosos y rocas calcáreas. En el cinturón oriental se encuentran los distritos de Gachalá, Macanal y Chivor y se estiman edades de 65 Ma para estos depósitos (Cheilletz et al. 1997). Los distritos mineros de Coscuez, Maripí, Muzo, Quípama y Peñas Blancas corresponden al cinturón occidental y su edad de formación se estima en 35 Ma para Coscuez y 32 Ma para Muzo (Cheilletz et al. 1994).

Con el presente trabajo se busca contribuir al conocimiento geoquímico y mineralógico de los yacimientos de esmeraldas de Chivor, Gachalá (Cinturón oriental), Muzo, Quípama y Coscuez (Cinturón occidental), mediante la identificación de firmas geoquímicas y mineralógicas específicas directamente en el mineral precioso (en lo posible en cada cinturón esmeraldífero y distrito), entendiendo que dichas firmas son una pieza clave para entender los procesos de re-movilización y transporte de elementos que finalmente culminaron en la cristalización de las esmeraldas y que son función directa de la naturaleza de la roca encajante, del fluido mineralizante, de la dinámica geoquímica fluido-roca y de las condiciones de presión y temperatura (Hanni 1994).

En total 229 muestras de esmeraldas de 16 minas fueron suministradas por el Centro de Desarrollo Tecnológico de la Esmeralda CDTEC, con el apoyo económico y logístico de la Federación Nacional de Esmeraldas de Colombia FEDESMERALDAS, y sometidos a varios análisis mineralógicos, geoquímicos y a su contextualización geológica. Adicionalmente, se integró la información geoquímica de 3.712 muestras de sedimento activo facilitada por la Dirección de Recursos Minerales del Servicio Geológico Colombiano SGC.

Para la determinación de las firmas geoquímicas de los yacimientos estudiados, es necesario realizar análisis cuantitativos, con límites de detección acordes al nivel de concentración de los elementos en el material, y garantizar que los resultados obtenidos están libres de interferencia por la presencia de inclusiones de materiales foráneos como carbonatos y sulfuros muy típicos en esmeraldas colombianas. Los análisis de la mena fueron realizados en un Espectrómetro de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente y Ablación Laser LA-ICP-MS en el Centro de Excelencia en Recursos Minerales CODES de la Universidad de Tasmania, lo que garantiza resultados cuantitativos, límites de detección en el orden de 1ppb y que las ablaciones se realizaran en sitios del cristal libres de inclusiones sólidas. La geoquímica de sedimentos activos se determinó mediante técnicas analíticas específicas para materiales geológicos en el Laboratorio de geoquímica analítica del Servicio Geológico Colombiano SGC y del Instituto de Exploración Geofísica y Geoquímica de China IGGE. Los análisis mineralógicos fueron realizados en las instalaciones del Centro de Desarrollo Tecnológico de la Esmeralda Colombiana CDTEC y consistieron en determinaciones del espectro de absorción UV-VIS-NIR, análisis micro-RAMAN de inclusiones fluidas (fase gaseosa de CO₂) y determinaciones relativas de agua Tipo II y Tipo I en H₂O, HDO y D₂O por espectroscopia Infrarroja.

Para el procesamiento de la información se emplearon principalmente análisis estadísticos multivariados como el análisis de componentes principales PCA y análisis cluster, que indican en el cinturón oriental una correlación entre Al-Sc-Cr-Li lo que podría explicarse por el empobrecimiento del fluido mineralizante al momento de la cristalización en elementos provenientes de la disolución de evaporitas a causa de la precipitación de albita, calcita-dolomita y pirita previa a la cristalización de esmeralda. Caso contrario al cinturón occidental, donde el procesamiento estadístico multivariado arrojó una firma con Na-Mg-Rb-K-Ni-Mn la cual podría deberse al régimen tectónico en este cinturón, asociado a una fase tectónica compresiva y a una posible re-inyección salina que pudo ocurrir según Cheilletz et al. (1994) y que se estaría confirmando con este trabajo. El enriquecimiento en metales alcalinos en el cinturón occidental es concordante con el grado de incorporación en los micro-canales de estos metales, determinado mediante las relaciones de agua Tipo II / Tipo I (en H₂O, HDO y D₂O) por espectroscopia infrarroja.

El análisis de los sedimentos activos indicó para el Cinturón Oriental una asociación de Be-Sc-Mn-Fe-Co-Rb-K-Bi, con elementos con alta afinidad por la materia orgánica como

Be y Bi, siderófilos como Fe-Co y los metales alcalinos Rb-K. En los sedimentos activos del Cinturón Occidental se identificó un ensamblaje consistente de Cu-Zn-As-Cd-Tl-Ni-Cr-Sr-Ba-Ca-U-V, donde se destaca el grupo de elementos calcófilos Cu-Zn-As-Cd-Tl, y también la presencia de una firma geoquímica de rocas calcáreas con Ca-Sr-Ba.

Las densidades de CO₂ en los cinturones esmeraldíferos, presentaron diferencias entre las minas estudiadas. Las densidades más bajas se presentan en el CEOR (0.083-0.137 g/cm³) y en el CEOC fueron más elevadas (0.272-0.276 g/cm³). Este resultado fue contrastado mediante microtermometría obteniendo resultados comparables. Teniendo en cuenta que la densidad tiene una relación directa con la presión de CO₂, este resultado podría de alguna manera estar indicando una diferencia en las condiciones de presión de CO₂ en el momento del atrapamiento de la IF, indicando presiones un tanto mayores en el CEOC comparativamente con el CEOR, hecho que podría estar correlacionado con los regímenes tectónicos propuestos por Branquet et al. (1999) donde los depósitos del CEOC estarían asociados a cabalgamientos desarrollados durante una fase tectónica compresiva, y en el CEOR, estarían asociadas a un evento tectónico extensional de menor presión.

Objetivos

Objetivo General

- Encontrar firmas geoquímicas y mineralógicas que permitan determinar la procedencia de esmeraldas colombianas en los Cinturones esmeraldíferos Oriental y Occidental y en los distritos mineros de Chivor, Gachalá, Muzo y Coscuez.

Objetivos Específicos

- Recolectar las muestras necesarias de cristales de esmeralda en cada distrito minero (alrededor de 50), mediante mecanismos que aseguren su trazabilidad.
- Obtener las firmas geoquímicas en esmeraldas para cada Cinturón esmeraldífero y distrito minero, empleando técnicas analíticas cuantitativas.
- Obtener las firmas geoquímicas en sedimentos activos para cada Cinturón esmeraldífero.
- Realizar un estudio mineralógico mediante huella digital espectral, características infrarrojas y micro-Raman.

1. GENERALIDADES Y CONTEXTO GEOLÓGICO

1.1 Localización geográfica

La zona de estudio se ubica en los dos cinturones esmeraldíferos de la región central de la Cordillera Oriental sobre sus márgenes este y oeste (**Figura 1**). La Cordillera se origina al sur de Colombia en el Macizo Colombiano y limita al oriente con la cuenca del Lago Maracaibo, la Orinoquía y la Amazonía, al norte con la Península de la Guajira hasta la Serranía de Perijá (Falla de Oca) y al oeste con el valle del Río Magdalena. Las mineralizaciones de esmeralda se localizan en dos cinturones con dirección NE-SW, en los departamentos de Cundinamarca, Boyacá y Santander (Maya Mario, Buenaventura Joaquín et al. 2004).

En el Cinturón Esmeraldífero Oriental CEOR (flanco este de la Cordillera Oriental), los depósitos se encuentran en los municipios de Chivor, Gachalá, Santa María de Batá, Ubalá y Macanal, planchas 210, 228 y 229 a escala 1:100.000 del Instituto Geográfico Agustín Codazzi IGAC. Presentan altitudes entre los 600 y 3.000 msnm y una orientación N30-40E. Esta zona corresponde al piedemonte oriental de la Cordillera, es montañosa y de relieve moderado a fuerte. Se destacan los ríos Garagoa, Guavio, Negro, Rusio, Murca y Chivor que pertenecen a la cuenca hidrográfica del río Meta (Romero 1993; Maya Mario, Buenaventura Joaquín et al. 2004; Terraza Roberto, Montoya Diana et al. 2008).

Los depósitos del Cinturón Esmeraldífero Occidental CEOC (flanco oeste de la Cordillera Oriental) se encuentran ubicados en los municipios de Muzo, Quípama, Otanche, Maripí, La Palma y Yacopí (planchas 169, 170, 189 y 190 a escala 1:100.000 del IGAC). Presenta elevaciones entre los 250 y 2.450 msnm con dirección N20E. Al igual que el CEOR toda el área es montañosa y de relieve moderado a fuerte, corresponde al piedemonte occidental de la Cordillera. Los ríos de mayor importancia son los ríos Minero, Canutillo, Ibacapí, Piedras, Chirche, Tambrías, Murca y Patá pertenecientes a la cuenca hidrográfica del río Magdalena (Maya Mario, Buenaventura Joaquín et al. 2004; Reyes Germán, Montoya Diana et al. 2006).

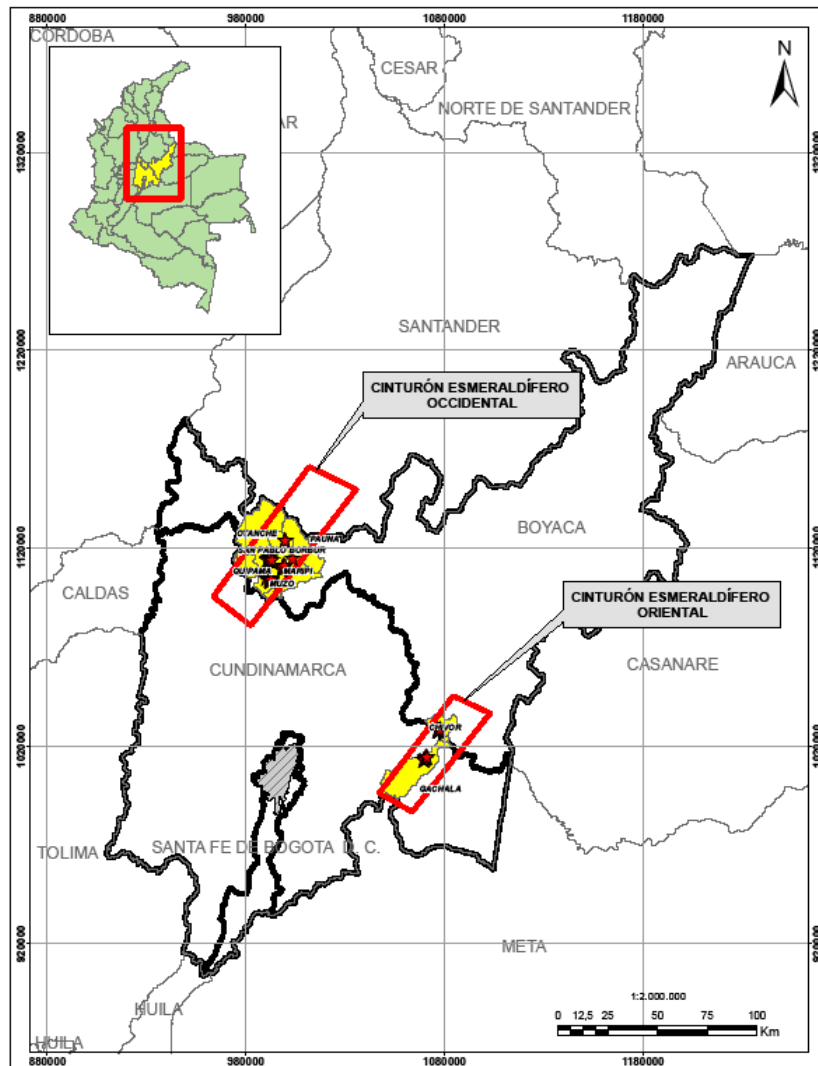


Figura 1. Localización geográfica de los cinturones esmeraldíferos estudiados.

1.2 Geología de la Cordillera Oriental

La Cordillera Oriental (CO) es un cinturón orogénico intracontinental con tendencia N-NE que se extiende por 750 km desde el borde ecuatoriano hasta Venezuela (Taboada, Rivera et al. 2000). Su altura media está cercana a los 3.000 m con cimas que alcanzan los 5.500 m. Esta cadena montañosa limita al E con el flanco oeste de la cuenca de los Llanos orientales y al W con el flanco este de la cuenca central del Magdalena (Cheilletz, Féraud et al. 1994).

Para explicar la génesis de la CO se han desarrollado diferentes modelos; en uno se ha atribuido un papel importante a la subducción de la placa Caribe bajo la CO y, según este modelo, el bloque norte de los Andes (Ecuador, Colombia y Venezuela) se estaría desplazando en sentido relativo NE a la placa suramericana a lo largo de un sistema transpresivo de fallas (Pennington 1981; Freymueller, Kellogg et al. 1993; Kellogg, Vega et al. 1995; Taboada, Rivera et al. 2000). Otros autores sugieren que la placa de Nazca subduce bajo la CO (van der Hilst and Mann 1994; Taboada, Rivera et al. 2000). También se ha sugerido que las fallas y pliegues en la cordillera son producto de la reactivación de un plano de despegue a lo largo de la corteza media o inferior. Este plano de despegue se extendería bajo la Cuenca del Magdalena medio y la Cordillera Central y estaría ramificado desde la zona de subducción de Nazca bajo la Cordillera Occidental (Dengo and Covey 1993; Cooper, Addison et al. 1995; Taboada, Rivera et al. 2000). Por último, el modelo de deformación intracontinental propone que el segmento norte de la CO puede resultar de la subducción del manto litosférico continental bajo la cordillera. En este modelo la dirección de la subducción continental no ha sido determinada y se ha propuesto tanto subducción este como oeste (Colletta, Hebrard et al. 1990; Taboada, Rivera et al. 2000).

La CO tiene un basamento polimetamórfico del Precámbrico y Paleozoico, deformado durante varios eventos orogénicos pre-Mesozoicos. Las rocas del basamento están cubiertas por una espesa secuencia de rocas sedimentarias Mesozoicas y Cenozoicas, fuertemente deformadas durante el Neógeno por cabalgamientos y plegamientos (Irving, 1971; Taboada et al., 2000). Las rocas sedimentarias del Jurásico y Cretácico fueron depositadas dentro de grandes cuencas cuyo origen pudo estar relacionado con un rifting continental Triásico, como consecuencia de un régimen tectónico extensional, unido a la separación de Norte y Sur América (Mojica, Kammer et al. 1996) o, por una cuenca *backarc* localizada al E de la Cordillera Central, como consecuencia de la subducción de la placa oceánica Farallones bajo el NW de Sur América. Durante el Triásico – Paleógeno, la sedimentación predominante fue de aporte continental, variando a netamente marina en el Cretácico. El *backarc* de la CO en el Cretácico temprano fue dominado por los macizos de Santander y Floresta que lo dividieron en las cuencas Tablazo-Magdalena y Cocuy (Cooper, Addison et al. 1995). La estratigrafía de la cuenca Tablazo-Magdalena y flanco oeste de la CO es dominada por sedimentos continentales del Jurásico superior de la Formación Girón, horizontes de areniscas, lodolitas y conglomerados de la Formación Tambor del Cretácico inferior, sedimentos marinos tales como las areniscas y lodolitas de

la Formación Cumbre, rocas calcáreas de la Formación Rosablanca; shales negros de la Formación Paja; calizas y lodolitas de la Formación Tablazo; lodolitas y calizas de la Formación Simití; shales y calizas de la Formación La Luna y lodolitas de la Formación Umir (Cooper, Addison et al. 1995). La cuenca Cocuy está constituida principalmente por rocas cristalinas del basamento (Cooper, Addison et al. 1995), sedimentos continentales del Grupo Farallones y secuencias marinas de shales negros de la Formación Guavio y Macanal (Ulloa and Rodriguez 1976).

Las deformaciones compresivas del Cenozoico reactivaron algunas fallas normales que bordeaban las cuencas cenozoicas, invirtiendo su sentido de movimiento (Colleta et al., 1990). Dicha inversión tectónica de las fallas del basamento generó plegamiento y fallamiento de las gruesas secuencias sedimentarias mencionadas (Taboada, Rivera et al. 2000). La fase tectónica del Eoceno tardío – Oligoceno temprano también generó cabalgamiento con vergencia este a lo largo del piedemonte oriental de la CO (Corredor 1997). Durante estas fases probablemente ocurrió una deformación dextral transpresiva a lo largo de los sistemas de fallas Romeral y Salinas como resultado de la convergencia oblicua entre la paleo placa Caribe y el NW de Sur América (Taboada, Rivera et al. 2000). La acreción del Terreno San Jacinto que ocurrió durante el Paleógeno, parece estar bien correlacionada con la fase transpresiva ocurrida ente el Eoceno-Oligoceno (Duque-Caro 1984; Taboada, Rivera et al. 2000).

Por último, los cabalgamientos con tendencia NE – SW localizados en el piedemonte oriental (Sistema de fallas del Piedemonte Llanero) cambian a tendencia N a la altura de los 6° N aproximadamente; algunos segmentos se unen progresivamente a los cabalgamientos con tendencia N – S del Macizo de Santander, mientras terminan contra fallas NW – SE combinando movimientos inversos y sinextrales: fallas Chucarima y Morronegro (Taboada, Rivera et al. 2000).

1.3 Marco geológico-mineralógico de los depósitos de esmeralda en Colombia

Los depósitos de esmeralda encontrados en la Cordillera Oriental dentro de los denominados cinturones esmeraldíferos Oriental y Occidental (aproximadamente paralelos y separados por 110 km), se hospedan principalmente en unidades constituidas por shales negros y rocas calcáreas formadas durante las transgresiones y regresiones marinas en el Cretácico temprano. En las regiones esmeraldíferas, los principales

sistemas de fallas y pliegues siguen una dirección definida en sentido N-NE, en correspondencia a un *trend* estructural en esa parte de la cordillera (Romero 1993). La formación de esmeraldas muestra una estrecha relación con la evolución tectónica de la Cordillera Oriental a comienzos del Cretácico, que tiende a ser controlada por intensos procesos de formación de brechas, generalmente paralelas a la estratificación de los shales negros (Giuliani, Cheilletz et al. 1993). Las esmeraldas se presentan en venas de calcita-dolomita-pirita (Giuliani, Cheilletz et al. 1995; Reyes Germán, Montoya Diana et al. 2006), y la ganga consiste principalmente de porciones variables de calcita romboédrica, dolomita, albita, cuarzo, fluorita, pirita y REEs-carbonatos (Romero 1993; Giuliani, Cheilletz et al. 1995).

1.4 Cinturón Esmeraldífero Occidental CEOC

El CEOC está ubicado en la zona central de la Cordillera Oriental (flanco oeste) donde afloran rocas cretácicas sedimentarias y algunos depósitos sedimentarios fluvio-torrenciales del Cuaternario (Reyes Germán, Montoya Diana et al. 2006). El cinturón occidental enmarca las unidades geológicas de la cuenca Tablazo-Magdalena (Cooper, Addison et al. 1995).

1.4.1 Estratigrafía del CEOC

Las unidades geológicas del CEOC se componen de rocas sedimentarias de edades entre el Berriasiano y Paleoceno con predominio de material arcilloso e intercalaciones de limolitas y lodolitas calcáreas y no calcáreas (Reyes Germán, Montoya Diana et al. 2006). Las esmeraldas en este cinturón están hospedadas en las formaciones estratigráficas Rosablanca, Muzo y Paja (Ulloa 1980; Romero 1993; Reyes Germán, Montoya Diana et al. 2006) y la mineralización se presenta en brechas, fracturas extensionales, y pockets relacionados a fracturamiento hidráulico (Giuliani, Cheilletz et al. 1995).

A continuación se presentan las formaciones estratigráficas de mayor relevancia para la formación de las esmeraldas en este cinturón, incluidas aquellas que encajan las mineralizaciones, de la más antigua a la más reciente (Figura 2). Las descripciones estratigráficas están basadas en el trabajo "Geología del Cinturón Esmeraldífero Occidental Planchas 169, 170, 189 y 190" publicado por INGEOMINAS (Reyes Germán, Montoya Diana et al. 2006).

Formación Arcabuco (b₁ar)

De edad Berriasiano, es la unidad litoestratigráfica más antigua del CEOC. La parte superior está compuesta por lodolitas laminadas, localmente con capas delgadas de limolitas de cuarzo intercaladas. Presenta intercalaciones de cuarzoarenitas de textura fina, cemento silíceo, micáceas, en estratos medianos y gruesos. La parte baja está conformada por lodolitas arenosas y lodolitas y arcillolitas grises alternadas. Es suprayacida por la Fm Rosablanca probablemente por un faltante estratigráfico de la Fm Cumbre. Su espesor aproximado es de 600m.

Formación Rosablanca (b₂r)

De edad Valanginiano, se caracteriza por presentar en su parte inferior micrita y micrita arcillosa negra, en capas delgadas a gruesas, tabulares y con laminación interna plana paralela e intercalaciones de lodolitas calcáreas carbonosas y de arcillolitas negras. Algunos niveles muestran nódulos micríticos de hasta 0.4 m de diámetro con pirita y calcopirita.

En la parte media de la formación, se encuentra lodolita negra calcárea a ligeramente calcárea en capas delgadas y se intercalan capas delgadas a medianas de micrita arcillosa negra. Hacia la parte superior se observa una secuencia de micritas negras en capas gruesas y medianas. El techo de la formación está compuesto por micrita gris oscuro a negro, en capas gruesas tabulares, intercaladas con capas medianas a gruesas de arcillolitas negras, calcáreas y algunas silíceas y carbonosas, internamente laminadas, con fósiles de bivalvos y amonitas. La Fm Rosablanca es infrayacida por las formaciones Cumbre y Arcabuco y suprayacida por las formaciones Ritoque, Furatena y Paja en la Plancha 170 del IGAC (Figura 2). Se estima que su espesor corresponde como mínimo a 1000 m.

Formación Furatena (b₂f)

La Formación Furatena fue definida por primera vez en el trabajo de Ingeominas (Reyes Germán, et al. 2006). De edad Valanginiano, se constituye por intercalaciones de limolitas micáceas, lodolitas calcáreas, shales y arcillolitas en capas delgadas y medias. En varios segmentos es frecuente la presencia de concreciones calcáreas con pirita. La Formación Furatena suprayace a las rocas de la Formación Rosablanca e infrayace a la Formación

Muzo. Su espesor aproximado, a partir de levantamiento de columnas estratigráficas, varía entre 220m a 1050m.

Formación Paja (b₃b₆p)

De edad Hauteriano – Barremiano- Aptiano tardío, se caracteriza en su parte inferior por micritas negras en capas medianas o gruesas; en menor proporción, se encuentran lodolitas negras, cuarzoarenitas de textura muy fina o cintas de limonitas de cuarzo. Hacia el tope de la formación, predominan arcillolitas poco carbonosas, compactas y finamente laminadas con presencia de nódulos de pirita. Adicionalmente, se encuentran algunas intercalaciones arcillolitas o lodolitas carbonosas negras alternadas con porcelanitas y calizas terrígenas de textura fina. Su límite inferior se presenta concordante transicional con la Formación Rosablanca y concordante neto con la Formación Ritoque. El espesor de la Formación Paja calculado por corte geológico es aproximadamente de 900m.

Formación Muzo (b₃b₄m)

De edad Hauteriviano – Barremiano, fue definida por primera vez en el trabajo de Ingeominas (2006). Constituida por lodolitas calcáreas y no calcáreas intercaladas con arenitas, limolitas y calizas micríticas. Es muy frecuente la albitización de la roca y el rompimiento de la estratificación por formación de brechas hidrotermales; hay venas de calcita, albita, yeso y pirita. Su contacto inferior es transicional rápido a neto con la Formación Furatena y su contacto superior concordante neto a transicional con la Formación Capotes (Figura 2). El espesor aproximado de la Formación Muzo es de 300m.

Formación Capotes (b₅b₆c)

De edad Aptiano tardío – Albiano temprano, se encuentra constituida principalmente por arcillolitas, limolitas y ocasionalmente margas. Son comunes las concreciones con amonitas y en algunos sectores de la parte inferior es calcárea. La parte superior de la Formación Capotes, presenta límite concordante-transicional con la Formación Hiló y su parte inferior, limita concordantemente a neto con la Formación Muzo.

Formación Tablazo (b₆t)

De edad Albiano temprano, se encuentra representada por limolitas arenosas y arenitas calcáreas en la base y limolitas arenosas y lodolitas hacia su parte intermedia. En su

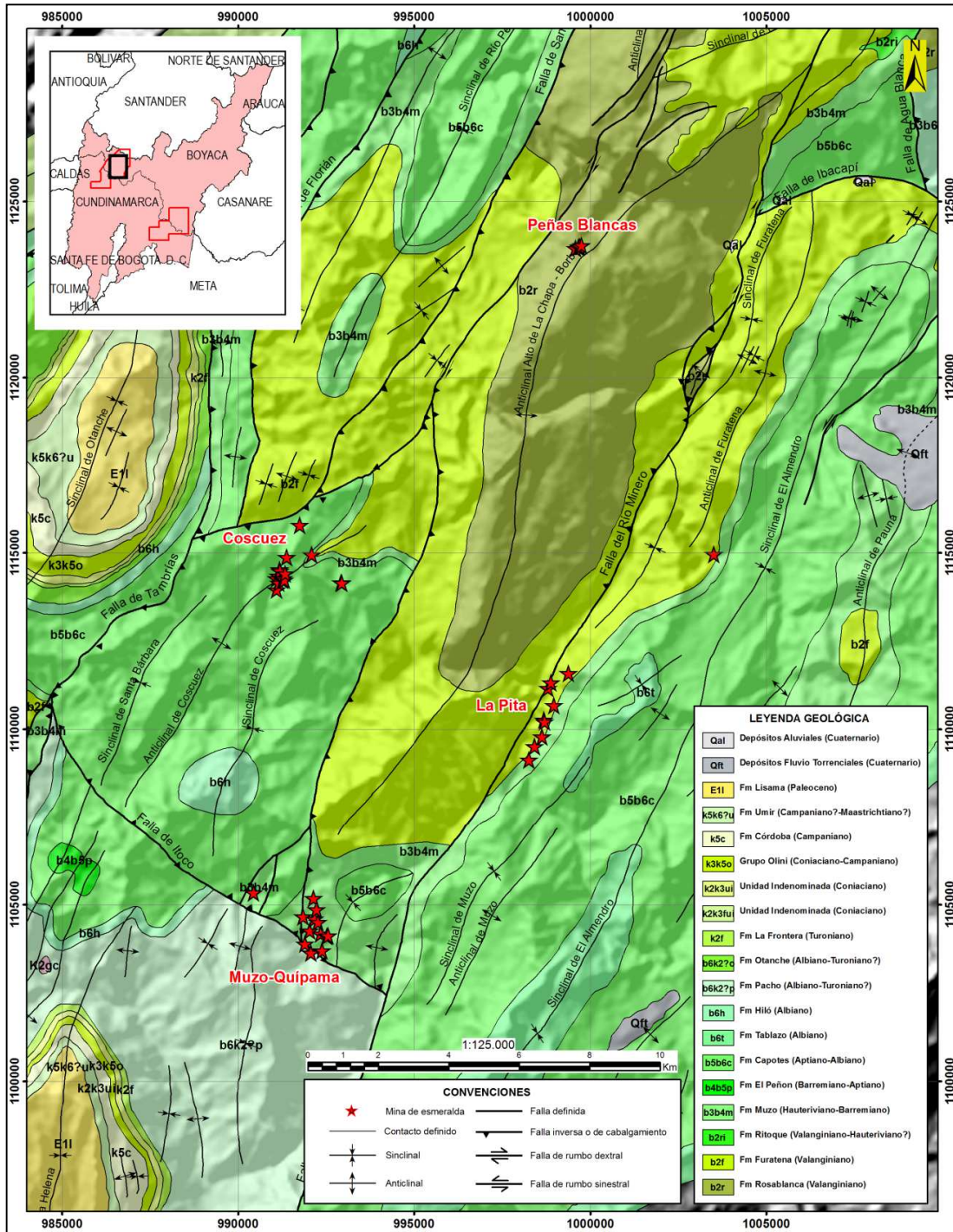


Figura 2. Mapa geológico del Cinturón Esmeraldífero Occidental entre Muzo, Coscuez, La Pita y Peñas Blancas con algunas de las minas de esmeralda más importantes en producción. Observe la ubicación de las mineralizaciones en la Fm Muzo para los Distritos de Muzo-Quípama (al norte de la Falla de Itocho) y Coscuez (sobre el Anticlinal de Coscuez), la Fm Furatena para el sector de La Pita (costado oriental de la Falla del río Minero) y la Fm Rosablanca para el sector de Peñas Blancas (sobre el Anticlinal del Alto de la Chapa). Tomado de (Reyes Germán, Montoya Diana et al. 2006).

techo predominan las arenitas y lodolitas. La Formación Tablazo descansa concordantemente sobre la Formación Capotes.

1.4.2 Geología estructural

Existe un marcado plegamiento en el área; a nivel regional se presentan sinclinales amplios, poco deformados y con cierres estructurales (Figura 2). Los anticlinales presentan cierres generalmente asimétricos, muy rápidos y apretados. En la zona de mineralizaciones de esmeralda, el plegamiento es apretado y puede llegar a ser isoclinal y las fallas son inversas con movimientos transcurrentes (Reyes Germán, Montoya Diana et al. 2006).

A continuación se presentan las fallas y pliegues de mayor relevancia en los yacimientos de Muzo-Quípama, Coscuez, La Pita y Peñas Blancas (Figura 2). Al igual que la estratigrafía, las descripciones estructurales están basadas en el trabajo “Geología del Cinturón Esmeraldífero Occidental Planchas 169, 170, 189 y 1990” publicado por INGEOMINAS (Reyes Germán, Montoya Diana et al. 2006).

Sistema de Fallas de La Salina: son fallas con dirección predominante N30° - 40 E y componente dextral. Estas fallas repiten la secuencia de la Formación Capotes y colocan en contacto a rocas de la Formación Muzo y la Formación Capotes con rocas del Turoniano. Por su extensión geográfica, la Falla La Salina se constituye en la estructura geológica más relevante del CEOC.

Falla Tambrías: falla de cabalgamiento con vergencia al W, coloca rocas de la Formación Muzo sobre rocas de la Formación Otanche.

Falla del Río Minero: su trazo es rectilíneo en dirección N20° - 35 °E. Tiene un comportamiento transcurrente dextral y afecta principalmente a la Formación Furatena y en menor grado a las formaciones Rosablanca y Muzo.

Fallas de Peñas Blancas: es una falla de cabalgamiento que se extiende desde la plancha 170 hasta terminar al sur en la Falla Itoco. Tiene dirección preferencial N20°E, con vergencia al W, sin embargo presenta sinuosidad y puede llegar a N40°E. Cabalga las formaciones Rosablanca, Furatena y Arcabuco. Al norte presenta comportamiento dextral.

Falla de Itoco: es una falla transversal de orientación N50°W, que se desprende de la Falla Tambrías y se extiende a lo largo de la Quebrada Itoco bordeando las zonas mineralizadas de Muzo y Las Pavas (Figura 2). Esta falla es de movimiento sinextral y coloca en contacto rocas de la Formación Muzo con la Formación Capotes.

Falla de San Martín: es una falla subparalela a la Falla de Peñas Blancas; de cabalgamiento con vergencia al W y orientada N40°E. Al norte, la Falla San Martín pone en contacto a las formaciones Cumbre y Rosablanca, y a esta última con la parte media de la Formación Muzo. Esta falla tiene algunos pliegues oblicuos asociados lo que indicaría una componente de rumbo sinextral.

Anticlinal Alto de La Chapa – Borbur: tiene una longitud de 40km, dirección N45°E y buzamiento de superficie de charnela de 80° NW. La Formación Rosablanca aflora en su núcleo; los flancos están en la Formación Furatena y limita al oriente con la Falla del Río Minero y al occidente con la Falla de Peñas Blancas; al sur termina en la Falla Itoco.

Anticlinal de Coscuéz: se extiende desde la Falla Itoco hasta la localidad de San Martín al norte. Al norte contiene en el núcleo rocas de las formaciones Furatena y Muzo y al sur rocas de la Formación Capotes. Se caracteriza por ser una estructura simétrica y poco deformada internamente, excepto en la zona de la mineralización de Coscuéz.

Sinclinal de Coscuéz: es una estructura simétrica que se extiende desde la falla Itoco al sur hasta la Quebrada Miocá. Tiene una amplitud de 3km y longitud de 8km con orientación variable entre NS y N45°E.

Sinclinal y Anticlinal de Muzo: estas estructuras contiguas que se ubican en el valle de la localidad de Muzo son aproximadamente simétricas y en ellas afloran las formaciones Muzo (flanco occidental del anticlinal) y Capotes (flanco oriental).

Sinclinal de El Almendro: situado al oeste de Pauna se caracteriza por ser abierto subvertical con inmersión débil. La orientación de charnela es N30°E y en su núcleo se exponen rocas de la Formación Capotes y Tablazo.

1.4.3 Geología de los depósitos de esmeraldas CEOC

En el CEOC se destacan los distritos mineros de Coscuéz, Maripí, Muzo-Quípama y Peñas Blancas como los más productivos y conocidos en el área (Figura 2); sin embargo,

actualmente, también otros distritos como La Pava y Yacopí, algunos autores (Branquet, Laumonier et al. 1999; Groat, Giuliani et al. 2008) los clasifican como importantes. Las mineralizaciones de las esmeraldas del CEOC están asociadas a las rocas de las formaciones Rosablanca, Muzo y Paja (Branquet, Laumonier et al. 1999; Banks, Giuliani et al. 2000; Reyes Germán, Montoya Diana et al. 2006) y a un ambiente tectónico compresivo dado durante el levantamiento de la Cordillera Oriental en el Mioceno medio (Branquet, Cheilletz et al. 1999; Branquet, Laumonier et al. 1999).

Por su interés para este estudio, se describirán de sur a norte los distritos Muzo - Quípama, Maripí, Coscuez y Peñas Blancas (Figura 2).

Las mineralizaciones de **Muzo – Quípama** se localizan al W de Muzo en las márgenes de la Quebrada Itoco en rocas calcáreas de la Formación Muzo. La mineralización ocurre en vetas de calcita y brechamiento hidráulico (Reyes Germán, Montoya Diana et al. 2006); la mineralogía dominante es calcita-dolomita-albita (Giuliani, Cheilletz et al. 1995). Estudios más detallados, definen secuencias mineralógicas más específicas, entre ellas: cuarzo-albita, calcita-pirita-apatita-rutilo-carbón-pirita-albita, carbonatos de tierras raras-dolomita-pirita-fluorita-calcita (Romero 1993).

Las mineralizaciones de **Coscuez** se localizan al S del corregimiento de Santa Barbará. Se hospedan en rocas calcáreas de la Formación Muzo que forman un anticlinal con cabeceo hacia el SW. La mineralización se presenta en venas y vetas paralelas o perpendiculares, brechamiento hidráulico y zonas con alta disolución y brechamiento, con mineralogía dominante de calcita-dolomita-albita (Reyes Germán, Montoya Diana et al. 2006). Estas mineralizaciones, muestran controles estructurales bien definidos, como son fallas de dirección N20° y N130° - 140° (Giuliani, Rodriguez et al. 1990). Los cristales de esmeralda pueden encontrarse en asociación con cuarzo-codazzita-calcita-pirita-fluorita (Giuliani, Rodriguez et al. 1990).

Las mineralizaciones para el distrito de **Peñas Blancas** se localizan al N de San Pablo de Borbur y al W de Otanche. Se hospedan en las calizas de la Formación Rosablanca, y se presentan en vetas de calcita perpendiculares a la estratificación. La mineralización se concentra en el núcleo del anticlinal de Alto de La Chapa-Borbur. Mineralógicamente la asociación dominante es calcita-dolomita-albita (Reyes Germán, Montoya Diana et al. 2006). Se ha reportado la secuencia de cristalización para esta mineralización: 1) cuarzo y

albita en las paredes de las venas, 2) formación de grandes cristales de oligoclasa, 3) formación de esmeralda, moscovita y por último 4) formación de dolomita y pirita.

El sector de la Pita, se localiza al NW de **Maripí** en la margen oriental del Río Minero y está conformado por varias minas importantes como La Pita, Polveros, Cunas y Totumos. La mineralización se encuentra emplazada en rocas calcáreas inferiores de la Formación Muzo; muestra un gran control estratigráfico y su mineralogía dominante es calcita-dolomita-albita (Reyes Germán, Montoya Diana et al. 2006).

1.5 Cinturón Esmeraldífero Oriental - CEOR

El CEOR está ubicado en el flanco oriental de la Cordillera Oriental (**Figura 1**) y, geológicamente, corresponde a la paleocuenca del Cocuy la cual sufrió procesos de deformación durante el ciclo orogénico cenozoico de los Andes, originando fallas inversas y pliegues que afectan al basamento paleozoico y las secuencias sedimentarias cretácicas.

1.5.1 Estratigrafía

La estratigrafía del CEOR (Figura 3) está representada en su parte basal por una secuencia areno lodosa del Paleozoico Superior de origen continental, correspondiente al Grupo Farallones a la que sobreyacen inconformemente secuencias que se depositaron en el primer avance marino del Cretácico inferior originado sobre una cuenca extensional tipo *rift*; las formaciones aquí depositadas son Batá, Chivor y Santa Rosa. Hacia el tope estratigráfico, se encuentran secuencias marinas depositadas a finales de Cretácico temprano en una cuenca tipo *sinrift*, representadas por las formaciones Lutitas de Macanal, Las Juntas, Une (porción inferior) y Fómeque (Terraza Roberto, Montoya Diana et al. 2008).

A continuación se presentan las formaciones estratigráficas más importantes para la formación de esmeraldas (Figura 3). Las descripciones son sintetizadas del trabajo “Geología del Cinturón Esmeraldífero Oriental Planchas 210, 228 y 229” publicado por INGEOMINAS (Terraza Roberto, Montoya Diana et al. 2008).

Grupo Farallones (Dcf)

De edad Devónico – Carbonífero, está formado por una sucesión sedimentaria siliciclástica principalmente, con capas tabulares gruesas a medias de limolita de cuarzo , conglomerados de guijos de cuarzos, arenitas de cuarzo con matriz ferruginosa, lodolitas silíceas negras, limolitas arenosas y eventualmente intercalaciones de capas gruesas de *packstones*, *wackestones*, *boundstones* y *mudstones* (Dunham, 1962). Su espesor aproximado es 2400 m calculado mediante corte geológico. En el cinturón no se observa el límite inferior del Grupo Farallones, pero presumiblemente este límite es con las rocas metamórficas del Grupo Quetame. Sobre el río Chivor, el contacto superior se presenta con rocas de la Formación Ubalá.

Formación Santa Rosa (b,s)

La Formación Santa Rosa junto a las Formaciones Ubalá y Chivor hacen parte de las unidades, en su momento nuevas, propuestas por INGEOMINAS (Terraza Roberto, Montoya Diana et al. 2008), las cuales sustituyen para la región Ubalá, Gachalá y Chivor a la antigua Unidad Calizas del Guavio. La Formación Santa Rosa es una unidad basal de edad Berriasiano con cambios laterales de facies y de espesor. Presenta conglomerados en su base que cambian de espesor con arenitas de cuarzo y limolitas con bivalvos. En su parte intermedia presenta arcillolitas oscuras con capas delgadas y láminas de evaporitas intercaladas y en su techo presenta arcillolitas y lodolitas oscuras. Esta unidad es infrayacida por el Grupo Farallones y suprayacida por la Formación Chivor. Su espesor se calcula entre 182 a 1100m.

Formación Ubalá (b,u)

Al igual que la Formación Santa Rosa esta unidad basal de edad Berriasiano presenta cambios laterales de facies y de espesor. Se evidencia un conglomerado lenticular de cantos de caliza matriz-soportados y capas de *wackstone* intercaladas. En su parte intermedia presenta arcillolitas grises con intercalaciones con intercalaciones de *wackestone* de bivalvos y capas y láminas de *boundstone*. En la parte superior presenta arenitas cuarzosas y calizas. Esta formación descansa sobre rocas del Grupo Farallones y es suprayacida por la Formación Macanal. El espesor de esta unidad varía entre 90 y 150 m.

Formación Chivor (b₁c)

De edad Berriasiano, la Formación Chivor descansa sobre limolitas de la Formación Santa Rosa y es suprayacida por arcillolitas de la Formación Lutitas de Macanal. Se caracteriza por rocas con texturas evaporíticas laminares y nodulares, de ambientes marinos muy someros y niveles de energía bajos sobre el fondo, probablemente llanuras intermareales con episodios evaporíticos. Presenta calizas *wackestone* y *mudstone* intercaladas con arcillolitas, limolitas, capas de *boundstone* y arcillolitas calcáreas.

Formación Lutitas de Macanal (b₂m)

De edad Valanginiano, la Formación Lutitas de Macanal se caracteriza principalmente por ser una unidad arcillosa con intercalaciones de arenita y limolitas. Su parte basal está representada por arcillolitas grises en capas medianas y en su parte media aparecen los miembros El Fígaro y Los Cedros los cuales corresponden a intervalos estratigráficos de arenitas de origen turbidítico. El espesor aproximado para esta unidad calculado por medio de cortes geológicos varía entre 1100m a 3000m.

Formación Las Juntas (b₃j)

Sucesión areno-arcillosa de edad Hauteriviano, constituida de base a techo por los miembros El Volador, Lutitas Intermedias y Almeida. El Volador (b₃ju) presenta arcillolitas con porcentajes importantes de láminas de arenita cuarzosa en la base y cuarzoarenitas con cemento silíceo hacia el techo. El miembro Lutitas intermedias (b₃jli) está compuesto hacia el techo por arcillolitas laminadas, nódulos huecos con intercalaciones de limolitas, capas nodulares de porcelanita negra y en menor proporción capas de cuarzoarenitas de textura fina. En la base se encuentran intercalaciones delgadas de cuarzoarenitas. Por último el miembro Almeida (b₃ja) está compuesto de capas muy gruesas de cuarzoarenitas tabulares, compactas y cemento silíceo con intercalaciones de arcillolitas. La Formación Las Juntas presenta límites concordantes y transicionales con la Formación Lutitas de Macanal, a la cual suprayace, y a la Formación Fómeque, a la cual infrayace.

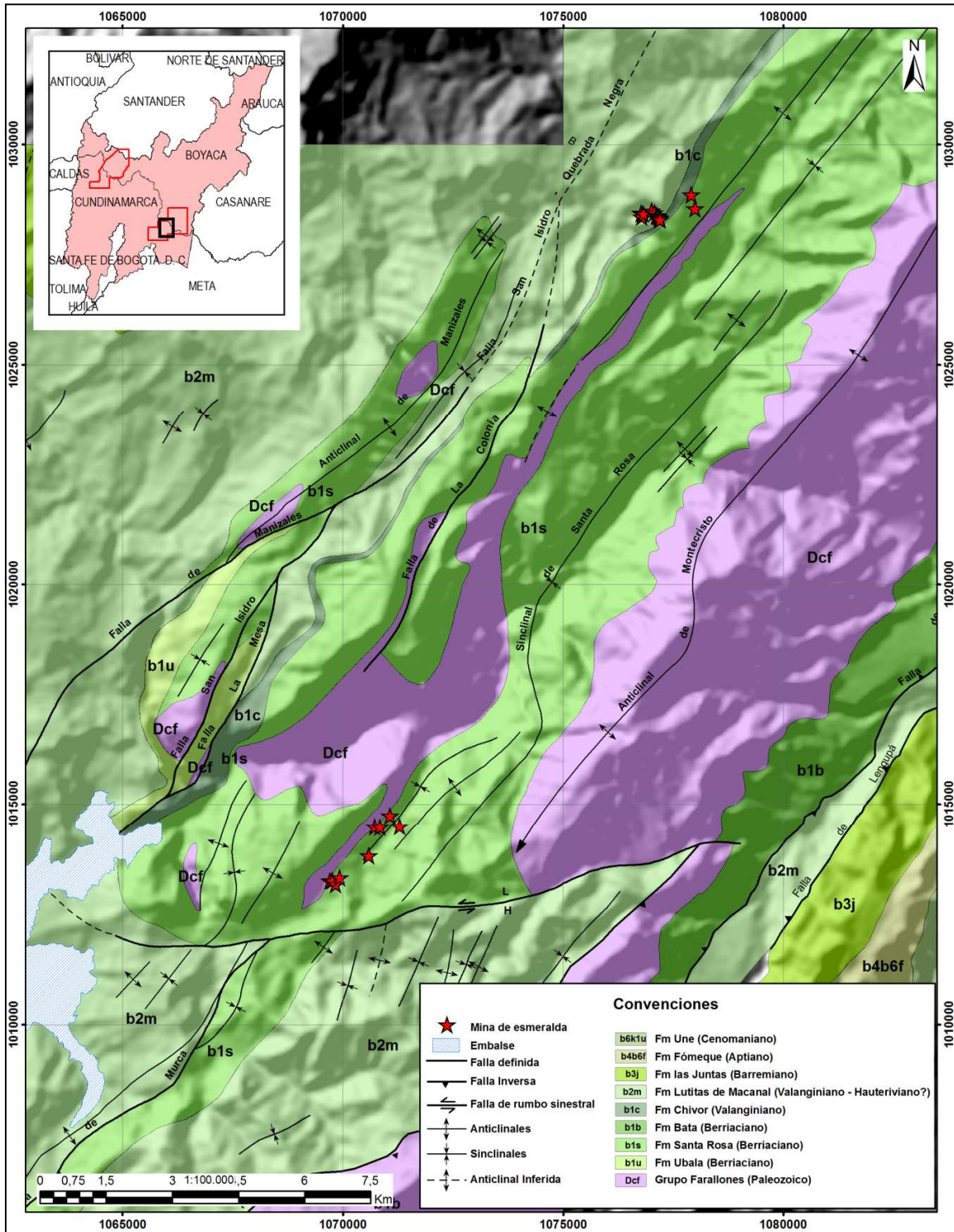


Figura 3. Mapa geológico del Cinturón Esmeraldífero Oriental entre los distritos de Gachalá y Chivor con algunas de las minas de esmeralda más importantes en producción. Observe la ubicación de las mineralizaciones en la Fm Santa Rosa para el distrito de Gachalá (al norte de la Falla el Frijol) y la Fm Chivor para el distrito minero de Chivor (al este de la Falla San Isidro – Quebrada Negra) Tomado de (Terraza Roberto, Montoya Diana et al. 2008).

1.5.2 Geología estructural del CEOR

El Grupo Farallones está presente en la zona de estudio; sobre él, se acumularon rocas cretácicas, las cuales en función de su ubicación con respecto al basamento, presentan diversas características estructurales. El sector oriental está afectado por el sistema de fallas inversas del Piedemonte Llanero con orientación SW-NE y vergencia oriental. Al occidente hay fallas en dirección NE y cabalgamiento de rocas paleozoicas sobre cretácicas junto con fallas más regionales inversas y transcurrentes, con ejes de pliegues oblicuos (Terraza Roberto, Montoya Diana et al. 2008).

Las estructuras que se presentan a continuación (Figura 3) corresponden a las descripciones en el trabajo "Geología del Cinturón Esmeraldífero Oriental Planchas 210, 228 y 229" publicado por INGEOMINAS (Terraza Roberto, Montoya Diana et al. 2008).

Falla de Santa María: Estructura regional con sentido NE-SW de tipo inverso con componente transcurrente dextral. Presenta un ángulo alto de buzamiento y vergencia al SE. Pone en contacto a la Formación Batá con la Formación Macanal.

Falla de Lengupá: Falla regional con trazo paralelo a la Falla de Santa María. Controla el cauce del río Lengupá. Falla de tipo inverso con alto ángulo de buzamiento, vergencia al SE y con componente transcurrente dextral. Esta falla verticaliza las arenitas de la Formación Las Juntas y genera repliegues en las rocas de la Formación Macanal.

Falla el Frijol: localizada entre las localidades de Gachalá y Algodones. Es una falla de tipo sinistral con dirección E-W a N60°E lo cual la hace transversal a todas las estructuras del CEOR. La Falla del Frijol presenta una componente vertical, levantando rocas de la Formación Santa Rosa con respecto a rocas de la Formación Lutitas de Macanal.

Falla de Toquiza: presenta dirección N30°- 45°E y es una falla de tipo inversa con vergencia al occidente, que pone en contacto rocas del Grupo Farallones sobre la Formación Lutitas de Macanal.

Falla de Manizales: es una falla de cabalgamiento con vergencia oriental. El segmento sur de la estructura tiene dirección N25°E y repite parte de la Formación Ubalá; en cuanto el segmento central se orienta N20° - 40 °E y repite la Formación Lutitas de Macanal. La Falla de Manizales finaliza contra la Falla de San Isidro.

Falla San Isidro: se extiende desde el sector norte de Gachalá en donde se desprende de la Falla de Manizales hasta la localidad de Rionegro. Es una falla inversa con dirección general N30° - 45 E y vergencia al oriente con movimiento transcurrente dextral menor. Esta estructura sobrepone rocas paleozoicas del Grupo Farallones sobre las rocas de las Formaciones Ubalá y Santa Rosa; también montan rocas de la Formación Santa rosa sobre rocas de la Formación Lutitas de Macanal.

Falla Quebrada Negra: falla inversa con vergencia SE y evidencias de transcurrancia dextral; presenta orientación SW-NE con buzamiento variable. Afecta principalmente a la formación Chivor la cual se sobrepone a la formación Lutitas de Macanal.

Falla de Murca: localizada al SE de Gachalá y muere en la Falla de Frijol al norte. Es una falla de cabalgamiento con dirección N45°E y vergencia al W. La Falla Murca afecta a la Formación Santa Rosa haciéndola cabalgar sobre la Formación Lutitas de Macanal.

Falla La Colonia: Presenta un trazo orientado N30°E y vergencia al Oriente. Esta falla finaliza al norte contra la Falla de Manizales

Anticlinal de Montecristo: Es un pliegue regional con sedimentitas del Grupo Farallones en el núcleo. Su extensión es de aproximadamente 36 km, con orientación en su eje de N30°E.

Anticlinal de Miralindo: se extiende desde la Cuchilla de Miralindo hasta la localidad El Muceño y se desarrolla en rocas de la Formación Santa Rosa. Es de anotar que en el núcleo ocasionalmente se muestran rocas del Grupo Farallones debido a la erosión. Este anticlinal, presenta una longitud aproximada de 30 km y es un pliegue abierto y vertical con una superficie de charnela orientada N35°E.

Sinclinal de Santa Rosa: está localizado entre el anticlinal de Montecristo y el anticlinal de Miralindo entre las localidades de Santa Rosa y Montecristo. Está formado por varios pliegues, con una estructura principal de 4 km de amplitud y longitud cercana a 40 km. Se caracteriza por ser una estructura abierta y simétrica con un plano axial vertical sin inmersión de la línea de charnela.

1.5.3 Geología de los depósitos de esmeraldas CEOR

El CEOR está constituido principalmente por los distritos mineros de **Gachalá** y **Chivor** (Terraza Roberto, Montoya Diana et al. 2008). Las esmeraldas de estos dos distritos mineralizaron en rocas de las formaciones Santa Rosa y Chivor, formadas en ambientes marinos muy someros con episodios evaporíticos en las cuales la mineralización ocurrió posteriormente durante una fase de migración salina durante un proceso de deformación extensional (Banks, Giuliani et al. 2000; Groat, Giuliani et al. 2008; Terraza Roberto, Montoya Diana et al. 2008).

En general, las mineralizaciones del cinturón oriental se ubican en el flanco W de un anticlinal con orientación N30° E. Particularmente para el distrito minero de Chivor las estructuras mineralizadas obedecen a un ambiente tectónico extensional, que se expresa en la formación de fallas lístricas y brechas (Branquet, Laumonier et al. 1999) dentro de la Formación Chivor (antiguamente llamada Formación de Guavio), representada por *boundstone* y arcillolitas, donde la mineralización de esmeraldas se emplaza en vetas, zonas albitizadas y de brecha (Giuliani, Cheilietz et al. 1993) compuestas principalmente por albita-dolomita-pirita (Terraza Roberto, Montoya Diana et al. 2008).

Las mineralizaciones del distrito de Gachalá se emplazan en la parte inferior de la Formación Santa Rosa, constituida principalmente por arcillolitas carbonosas calcáreas intercaladas con láminas y capas delgadas de *boundstone*. La mineralización ocurre en vetas, zonas albitizadas y en menor proporción en brechas hidrotermales compuestas principalmente por albita-calcita-dolomita (Terraza Roberto, Montoya Diana et al. 2008).

1.6 Características generales de la esmeralda

La esmeralda es un ciclosilicato de aluminio y berilio con la fórmula mineralógica-química $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ (Strunz & Nickels, 2009). Es una variedad verde del mineral berilo, y posee en su estructura Cr^{3+} y/o V^{3+} como elementos cromóforos. La presencia de Cr y V en la estructura del berilo causa una típica fluorescencia roja que permite la luminosidad del color verde-azuloso, pero si el Fe^{3+} está presente en el cristal, dicho efecto es suprimido (Groat, Giuliani et al. 2008). Los tetraedros de SiO_4 se polimerizan para formar anillos de 6 miembros paralelos a 001, y el apilamiento de los anillos resulta en grandes canales paralelos a c (Groat, Giuliani et al. 2008). Dentro de los anillos hexagonales, dos de los

átomos de oxígeno están compartidos con cada grupo SiO_4 que se encuentra a cada lado, generando una relación de $\text{Si}:\text{O} = 1:3$.

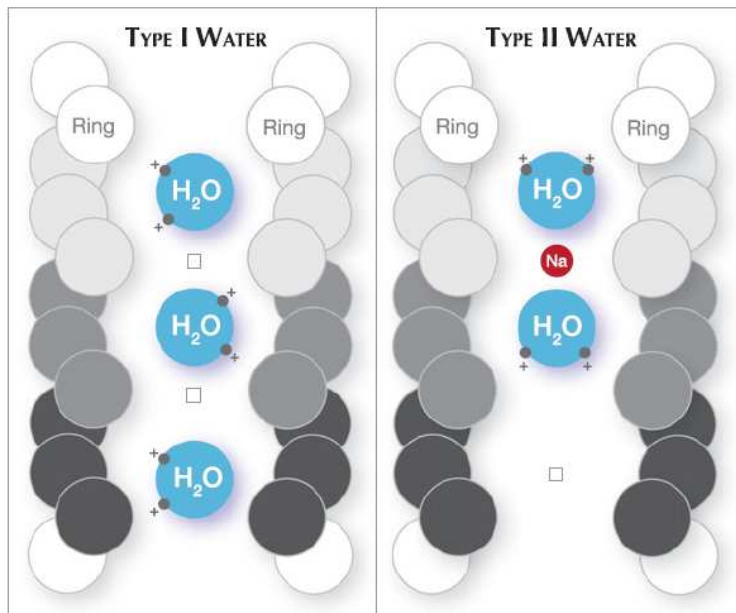
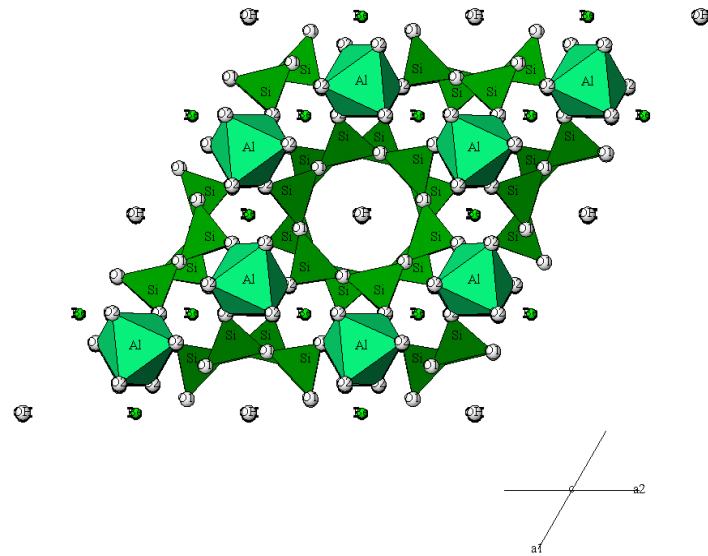


Figura 4: Estructura de los berilos (arriba vista proyectada sobre el plano basal (0001), abajo sección transversal de los micro-canales mostrando los dos tipos de agua con el eje c vertical. Tomado de (Huong 2010).

Entre los anillos hexagonales se encuentran átomos de Al en coordinación octaédrica y átomos de Be en posición tetraédrica distorsionada. En estas posiciones ellos unen los átomos de oxígeno de los anillos Si_6O_{18} y la estructura completa queda unida lateral y verticalmente (Deer et al. 1986). La estructura es similar a un panal de abejas con canales abiertos paralelos al eje z (Gavrilenko 2003). Muchas muestras de berilo contienen concentraciones importantes de metales alcalinos como K, Rb y Cs. Ginsburg (1955) sugiere a partir de análisis de rayos X y datos térmicos, que los canales contienen metales alcalinos y moléculas de agua y Wickersheim & Buchanan (1959) demostraron que el agua alojada en los micro-canales es monomérica, mientras Wood & Nassau (1967) reconocieron dos tipos de agua en el berilo empleando espectroscopia Infrarroja IR y Ultravioleta-Visible UV-VIS. En los canales hay dos sitios donde se alojan tanto las moléculas de agua como los metales alcalinos, el 2a (posición 0,0,1/4) y 2b (posición 0,0,0). El Cs se localiza invariablemente en la posición 2a, mientras que el Na se localiza en la posición 2b cuando las moléculas de agua ya se encuentran ocupando la posición 2a, sin embargo, si se trata de un berilo ligeramente hidratado, tanto el Na como el H_2O ocupan las posiciones 2a (Deer et al. 1986). Se ha comprobado igualmente, que en los berilos hidratados y ricos en metales alcalinos se puede formar la especie solvatada $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2$ en los canales mostrando una relación $\text{H}_2\text{O}:\text{Na}$ de 2:1 (Artioli et al. 1993).

Asimismo, es común la presencia de algunos metales a nivel de trazas, con remplazos isomórficos dentro de la estructura. Estos remplazos corresponden principalmente a: Fe^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Mn^{2+} y Ti^{4+} por Al^{3+} (Gavrilenko 2003). La mayoría de las sustituciones ocurren en el sitio Y, y se observa una relación inversa entre cationes que pueden hacer sustitución isomórfica en esta posición y el Al^{3+} , y una correlación cercana a 1:1 entre $\text{Mg}+\text{Mn}+\text{Fe}$ y $\text{Na}+\text{K}+\text{Rb}+\text{Cs}$; en este sentido, se sugiere que para alcanzar el balance de carga, la sustitución de cationes divalentes por Al en el sitio Y, esta acoplada con la sustitución de cationes monovalentes hacia un sitio en el micro-canal (Groat, Giuliani et al. 2008). Los cationes monovalentes son los metales alcalinos Na^+ , Cs^+ , Rb^+ y K^+ , los cuales se incorporan a la estructura de la esmeralda en estos micro-canales (formados por $\text{Si}_6\text{-O}_{18}$) paralelos al eje c y con cavidades con diámetros heterogéneos de 5.1 y 2.8 Å (Pignatelli, Giuliani et al. 2015).

El berilo puro contiene 14wt% de BeO, 19wt% Al_2O_3 y 67wt% de SiO_2 . Cristaliza en el sistema hexagonal con grupo espacial P6/mcc y hábito prismático caracterizado por seis caras de primer orden $(1\ 0\ \bar{1}\ 0)$ y dos caras pinacoidales $(0\ 0\ 0\ 1)$ (Pignatelli, Giuliani et al.

2015). Su dureza es de 7.5-8 en la escala de Mohs, no presenta exfoliación y tiene un peso específico de 2.68-2.75 g/cm³ (Hurlbut 1974). El berilo es un mineral uniaxial negativo con índices de refracción de 1.575-1.590 para el rayo ordinario y 1.570-1.580 para el extraordinario (Gavrilenko 2003).

El berilo libre de cromóforos es incoloro (goshenita), y su variedad verde, la esmeralda, debe su color a la presencia de trazas de Cr³⁺ y/o V³⁺ que sustituyen al Al³⁺ (Gavrilenko 2003). Otras variedades de berilo importantes son: aguamarina (azul), heliodoro (amarillo), morganita (rosa), bixbita (rojo) y maxixe (azul intenso con matiz violeta).

1.7 Génesis de las esmeraldas Colombianas

A continuación se presenta el modelo genético sedimentario-hidrotermal de las esmeraldas colombianas elaborado por Cheilletz y Giuliani (1996), y aceptado en la actualidad por la mayoría de los expertos, el cual no postula un origen de las esmeraldas por pegmatitas como en la mayoría de las ocurrencias esmeraldíferas en el mundo sino toma en cuenta que la mineralización se hospeda en shales negros carbonosos. Este modelo involucra dos etapas, la primera de ellas estéril y la segunda productiva, destacándose la asociación de grafito y la reducción termoquímica de sulfato evaporítico con la mineralización.

Etapas 1

En una primera etapa un tectonismo compresional provocó la formación de niveles de despegue en los bordes de la Cordillera Oriental, particularmente en los shales negros de edad cretácica, con la subsecuente infiltración de fluido hidrotermal a lo largo de los planos de falla y entre otros disolvió capas evaporíticas presentes. Este fluido alcalino, fuertemente enriquecido en Na, Ca, Mg y SO₄²⁻ promovió una importante interacción fluido-roca, hasta llegar al desarrollo de un tipo de metasomatismo con albitización, carbonatización y lixiviación de Be, Al, Si, Cr, V y REEs, acompañado por el desarrollo de grandes redes de venas extensionales, paralelas a la estratificación en la mayoría de los casos. Salmueras de 300°C de origen evaporítico, promueven albitización y calcitización de los shales a lo largo de los planos de despegue y el desarrollo de venas extensionales. Las venas de carbonato generadas eran estériles, y consistían principalmente de calcita fibrosa y pirita, la última en gran parte debido a la reducción del sulfato evaporítico y en parte del azufre de origen orgánico. Episodios de cizallamiento horizontal generaron

planos de despegue en zonas de transición mecánica en el límite entre el shale negro y unidades de conglomerados y areniscas.

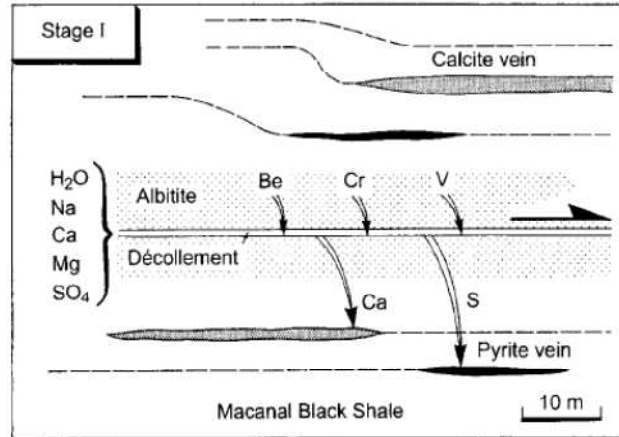


Figura 5. Etapa 1, modelo de formación de esmeraldas colombianas. Tomado de Cheilletz & Giuliani (1996).

Etapa 2

Una continuación del acortamiento general es marcado por el desarrollo de brechas a lo largo de cabalgamientos y anticlinales relacionados a cabalgamientos, donde las estructuras de la Etapa 1 son retrabajadas y brechadas. Se produce plegamiento disarmónico y brechas hidráulicas a causa del incremento en la presión del fluido hidrotermal donde la transición entre la etapa 1 y 2 puede atribuirse a cambios en la geoquímica del fluido con la subsecuente precipitación de esmeraldas. El relleno del set de venas extensionales ahora productivo da también cambios mineralógicos con la presencia de calcita y dolomita romboédrica, pirita, cuarzo, albita, moscovita, fluorita, parisita y esmeralda. Calcita y pirita son los minerales más abundantes que precipitaron dentro del sistema de venas durante todo el proceso de mineralización. Esta etapa presenta igualmente, unos patrones de pliegues complejos, caracterizados por la propagación de anticlinales y cabalgamientos muy activos con desarrollo de brechas estratiformes, plegamientos y fracturamiento de estructuras de la Etapa 1, cuyos patrones de pliegues y fallas constituyen la trampa necesaria para la mineralización de esmeralda.

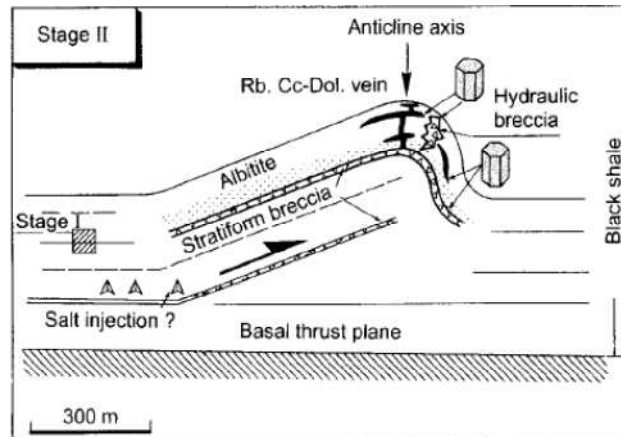
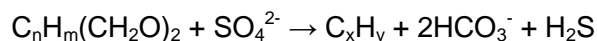


Figura 6. Etapa 2, modelo de formación de esmeraldas colombianas. Tomado de Cheilietz y Giuliani (1996). (Cheilietz and Giuliani 1996).

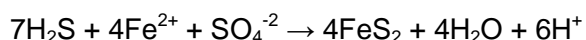
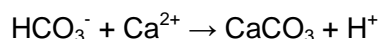
Un factor importante a destacar es la asociación de antracita con la mineralización de esmeralda, o sea la presencia de fases ricas en carbono simultáneas con los carbonatos en las venas esmeraldíferas. Los compuestos orgánicos activados por removilización local de materia orgánica de la roca caja, influyen la reacción hidrotermal en los sitios de precipitación de esmeralda como lo indican cristales hijos en inclusiones fluidas (Giuliani G., Cheilietz A. et al. 1993).

Igualmente, la reducción termoquímica de sulfato presenta gran relevancia dentro del modelo genético puesto que es la responsable de la precipitación simultánea de grandes cantidades de pirita. Los elementos traza y las características isotópicas indican la reducción de sulfatos evaporíticos marinos para formar pirita, para lo cual se ha propuesto la siguiente reacción (Leventhal 1990):



Donde C_nH_m y C_xH_y representan moléculas orgánicas. El bicarbonato generará posteriormente calcita al reaccionar con Ca, al igual que el ácido sulfhídrico producirá pirita por su reacción con Fe, que en volumen son los minerales más abundantes en los depósitos de esmeralda.

El fluido mineralizante, altamente enriquecido en Na, Ca, Fe y Mg, tuvo un alto carácter alcalino cuando reaccionó con los shales negros ricos en materia orgánica, sin embargo, la producción de calcita y pirita a partir de HCO_3^- y H_2S promueven un decrecimiento en el pH de la solución:



Con la disminución progresiva del pH, el fluido se va acercando a la neutralidad y se vuelve menos activo. Las soluciones hidrotermales alcalinas son conocidas por favorecer el transporte de Be como carboberilatos de manera especial durante la albitización cogenética; la precipitación de berilo se generará subsecuente a la disminución del pH (Charoy and Pollard 1989). La formación de pirita es admitida también como un factor importante en secuestrar hierro de las soluciones hidrotermales y evitar así su incorporación en los berilos, permitiendo la formación de esmeraldas pobres en Fe.

1.8 Edades de las esmeraldas colombianas

Dos edades distintas de formación de los depósitos de esmeralda han sido obtenidas por análisis de $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en moscovita singenética para los distritos oriental y occidental. Edades del Eoceno-Oligoceno (38-32 Ma) para las minas de Coscuez y Muzo (Cheilletz, et al. 1994) y límites entre el Cretácico y Terciario (60 Ma) para las minas de Chivor y Macanal (Cheilletz, et al. 1995). Otros estudios basados en la geoquímica del Rb-Sr sugieren una mineralización coetánea para los cinturones Oriental y Occidental con edades de 61 y 60 Ma respectivamente (Romero Ordoñez, et al. 2000). Estudios más recientes (Mantilla et al. 2007), asocian la formación de los depósitos de esmeraldas con el clímax de la orogenia Andina, correspondiente a edades mucho más recientes de $12.4 \pm 0.9\text{Ma}$ (edad Miocena) mediante dataciones Re-Os.

1.9 Clasificación genética

La esmeralda es la variedad de berilo más valiosa y esto se debe en parte a que su origen requiere que dos elementos con comportamiento geoquímico opuesto, coincidan espacialmente, y permitan su formación. Este es el caso del Be, Si y Al como constituyentes principales de los berilos, y al otro lado el Cr y V como elementos cromóforos. Por un lado el Be es un elemento litófilo (Goldschmidt, 1937) e incompatible debido a su radio iónico pequeño que se acumula en rocas ácidas de la corteza continental, con concentraciones promedio de 2.8 ppm en la corteza y 5 ppm (Taylor 1964) en granitos, y mayores concentraciones de valor económico sobre todo en rocas pegmatíticas graníticas, mientras que el Cr es un elemento típico de rocas máficas y

ultramáficas del manto o de la corteza oceánica (valores Clarke 100 ppm en la corteza, Taylor 1964). Los eventos geológicos que permiten la coincidencia espacial de estos dos elementos en particular, son los que tratan de englobarse en los sistemas de clasificación genética para esmeraldas; a continuación se presentan los más relevantes.

Son diversos los esquemas de clasificación genética que han sido propuestos para depósitos de esmeralda, basados principalmente en el tipo de litología dominante o en el origen del material aportante de cromo y berilio. Gavrilenko (Gavrilenko 2003) diferencia las siguientes situaciones geológicas que juntan espacialmente berilio y cromo:

Be 1. Esmeraldas en vetas de pegmatitas, 2. Esmeraldas en complejos metasomáticos relacionados con el magmatismo granítico, 3. Fluidos hidrotermales o connate / meteóricos activados por metamorfismo / actividad tectónica.

Origen de **Cr** 1. Zonas de cizalla, 2. Terrenos graníticos / rocas verdes, 3. Lutitas / metalutitas. Según esta clasificación las esmeraldas colombianas se ubican en el origen 3 de Cr y Be, mientras sus similares de Brasil y Zambia se ubican en el origen 2 de Cr y Be.

Otra clasificación (Dereppe, Moreaux et al. 2000) apoyada en estudios de microsonda de esmeraldas de diferentes orígenes alrededor del mundo, diferencia cinco categorías de depósitos: 1. Relacionadas con intrusiones de pegmatitas graníticas y venas hidrotermales en rocas máficas-ultramáficas (Ndola Rural-Zambia, Carnaíba-Socotó-Belmont-Capoeirana-Brasil), 2. Tectonismo en rocas máficas-ultramáficas (Santa Terezinha-Itaberaí-Brasil), 3. Zonas de sutura oceánica (Swat Valley-Pakistan, Panjsher Valley-Afganistán), 4. Cabalgamientos y fallas en shales negros (Colombia) y 5. Granito tipo Cupola (Nigeria).

Schwarz & Giuliani (Schwarz and Giuliani 2001) proponen dos tipos de depósitos principales: aquellos relacionados a intrusiones graníticas (Tipo 1) y depósitos con control tectónico (Tipo 2). La gran mayoría de depósitos de esmeralda pertenecen al Tipo 1, los cuales a su vez pueden o no tener presencia de esquisto en la zona de contacto. Las esmeraldas colombianas pertenecen al Tipo 2 puesto que su mineralización es controlada por estructuras tectónicas, y a su vez al subgrupo de shales negros con presencia de venas y brechas. A continuación se presenta este esquema de clasificación:

Tabla 1. Clasificación de depósitos esmeraldíferos según predominancia de intrusiones graníticas o de control tectónico en esquistos y shales según Schwarz & Giuliani (2001).

Tipo 1: Relacionado a intrusiones graníticas		Tipo 2: Controlados por estructuras tectónicas	
Pegmatita con esquito en la zona de contacto	Pegmatita sin esquito en la zona de contacto	Esquistos sin pegmatitas	Shales negros con venas y brechas
Bahía, Minas Gerais, Tauá (Brasil). Kafubu (Zambia). Mananjary (Madagascar). Khaltaro (Pakistan). Montes Urales (Rusia).	Kaduna (Nigeria). Eidsvoll (Noruega).	Panjsher (Afganistán). Habachtal (Austria). Santa Terezinha (Brasil). Swat Valley (Pakistán).	Colombia

2. ANÁLISIS EXPLORATORIO DE DATOS EDA

El análisis exploratorio de datos EDA (*Exploratory Data Analysis*) fue desarrollado por J.W. Tukey y, esencialmente, comprende un estado intermedio entre la estadística descriptiva e inferencial (Cox and Jones 1981). En el EDA se busca identificar las principales características de un *dataset* o maximizar su comprensión, así como generar ideas para investigaciones más profundas de los datos (Cox and Jones 1981). Se busca descubrir la estructura interna de los datos, determinar las variables con mayor cantidad de información y determinar valores extremos (Carranza 2008; Reimann, Filzmoser et al. 2011). Algunas técnicas del EDA permiten una mejor comprensión de los datos mediante la “visualización” de los mismos (Reimann, Filzmoser et al. 2011). A continuación se presentan las herramientas más importantes de la estadística descriptiva y EDA.

2.1 Valor central

Se necesita identificar un valor central en la distribución y una medida de la dispersión de los datos. Existen varias medidas estadísticas para determinar el valor central y la variación de una distribución de datos.

La medida más utilizada como medida de valor central es la media aritmética o media, que corresponde al promedio aritmético de un conjunto de datos (ver ecuación 1) pero puede ser afectada fuertemente por *outliers*, lo que la hace no robusta (Reimann, Filzmoser et al. 2011). Para una distribución normal, la media es la mejor medida (más precisa) de valor central (Filzmoser, Hron et al. 2009).

$$\text{media aritmética } \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} \quad \text{Ecuación 1}$$

La media geométrica G se calcula con la raíz n-ésima de la productoria de N datos y es (ver ecuación 2) muy utilizada con distribuciones asimétricas a la derecha (Rollinson

1993). Para su cálculo se requiere que todos los datos sean positivos, no se permiten ceros y datos negativos (Reimann, Filzmoser et al. 2011).

$$G = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n x_i} = \sqrt[n]{x_1 \times x_1 \times \dots \times x_n} \quad \text{Ecuación 2}$$

La moda es el valor con la más alta probabilidad de ocurrencia y se calcula normalmente a partir del histograma (Dixon and Massey 1969). Puede existir más de una moda en un conjunto de datos.

La mediana divide la distribución de los datos en dos mitades iguales. Los datos son clasificados a partir del dato más bajo hasta el más alto, y el valor central de los datos ordenados es conocido como la mediana (Reimann, Filzmoser et al. 2011). La mediana no es afectada por la presencia de outliers y se considera una medida robusta de centralidad (Filzmoser, Hron et al. 2009).

En general la mediana es la medida más adecuada de valor central cuando se trabaja con distribuciones con formas diferentes y al mismo tiempo es una medida robusta ante una proporción considerable de valores extremos (Reimann, Filzmoser et al. 2011).

2.2 Medidas de dispersión

El valor central puede ser usado para comparar datos, sin embargo, incluso con el mismo valor central, los datos pueden exhibir distribuciones completamente diferentes y se requiere una medida adicional de variación, para una mejor descripción de los datos (Reimann, Filzmoser et al. 2011).

El rango como medida de dispersión (el valor máximo – valor mínimo), es extremadamente sensible a los valores extremos y en general no es un buen descriptor de la variación de los datos geoquímicos especialmente (Reimann, Filzmoser et al. 2011).

El rango intercuartílico IQR es el equivalente robusto del rango, y en lugar de calcular el MAX-MIN, se calcula la diferencia entre el primer y tercer cuartil de los datos (Filzmoser, Hron et al. 2009). Así el 25% inferior y superior de los datos no se utilizan en el cálculo. Para lograr conformidad con las medidas de dispersión, el IQR necesita ser multiplicado por un factor constante y para una distribución normal el valor es 0.7413 - IQR= 0.7413*(Q3-Q1) (Reimann, Filzmoser et al. 2011).

La desviación estándar SD, considera (como la media) cada medición individual y se calcula el promedio de las desviaciones al cuadrado de los valores individuales con respecto a la media (Dixon and Massey 1969). La SD describe la dispersión promedio de los datos alrededor del valor central (Miller, Miller et al. 2002).

$$SD (s) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{Ecuación 3}$$

Cuando se calcula la desviación estándar para datos reales, el problema nuevamente, es que el valor de cada dato tiene el mismo peso, y si los datos son asimétricos o presentan valores extremos, no solo se sesgará la media, sino la SD también tendrá un sesgo (Reimann, Filzmoser et al. 2011). Debido a este hecho, la SD no debería ser calculada sin una verificación previa de la distribución, pero en el caso de obtener datos con distribución normal, la SD es la mejor medida de dispersión. (Reimann, Filzmoser et al. 2011).

El equivalente robusto de la SD es la desviación media absoluta MAD y también es una medida de la desviación media de un valor central (Carranza 2008). Para calcular la MAD, el valor central tomado es la mediana y las desviaciones absolutas son calculadas a partir de esta. A diferencia de la SD, no es necesario tomar la raíz cuadrada porque el MAD está en las mismas unidades que los datos (Reimann, Filzmoser et al. 2011). La mediana de las desviaciones absolutas genera un valor que debe ser multiplicado por una constante que varía de acuerdo a la distribución de los datos (para una distribución normal es 1.4826) (Reimann, Filzmoser et al. 2011).

El rango, el IQR, la SD y MAD tienen relación directa con las unidades en que están expresados los datos, sin embargo, el coeficiente de variación CV es independiente de la magnitud de los datos y por ende de las unidades de medida de los mismos (Miller, Miller et al. 2002; Reimann, Filzmoser et al. 2011). Usualmente se expresa en porcentaje y es muy útil para comparar la variación de los datos medidos en diferentes unidades, o la variación con datos donde las medianas son muy diferentes (Dixon and Massey 1969). El CV también es conocido como la desviación estándar relativa RSD y está definido como $CV=100*SD/media$ (Miller, Miller et al. 2002). El coeficiente de variación robusto CVR utiliza el MAD y la mediana (Filzmoser, Hron et al. 2009).

2.3 El histograma

Uno de los diagramas más utilizados para representar la distribución de los datos es el histograma el cual es construido mediante barras dentro de las cuales cada valor es representado por una cantidad igual de área (Reimann, Filzmoser et al. 2011). El histograma permite la detección rápida de la simetría de una distribución y determinar si los datos muestran un solo máximo (unimodal) o varios (distribución multimodal) al igual que la existencia o no de datos dispersos, en uno o ambos extremos de la distribución (Filzmoser, Hron et al. 2009).

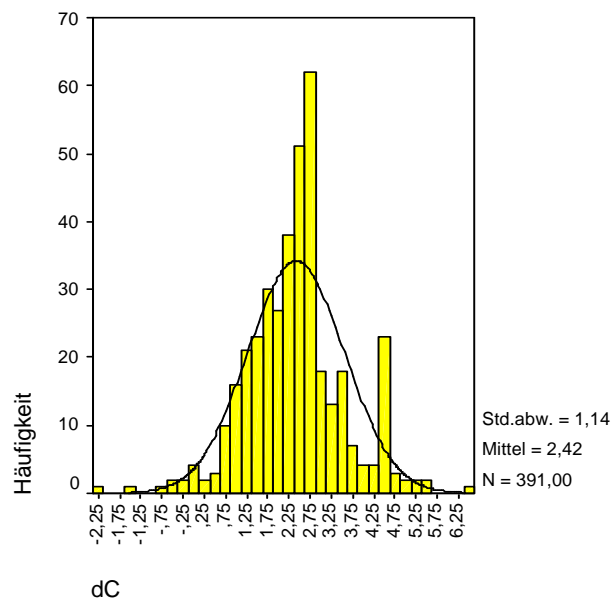


Figura 7. Ejemplo de histograma (isotopía estable δC_{PDB} de mármoles con curva de distribución normal) tomado de (Cramer, 2004).

Los intervalos a lo largo del eje X son adaptados al número de clases requerido, el cual es seleccionado de tal forma, que el rango total de los datos de la variable sea cubierto (Reimann, Filzmoser et al. 2011). Existen varias reglas para determinar el intervalo óptimo o el número de clases; una de las más simples es \sqrt{n} para el número de clases, donde n es el número de muestras en el data set (Dixon and Massey 1969). El eje Y muestra el número de observaciones en cada clase o, alternativamente, la frecuencia relativa de valores en porcentaje (Miller, Miller et al. 2002).

2.4 El boxplot

Es uno de los gráficos con mayor información para mostrar la distribución de los datos. Es construido alrededor de la mediana, la cual divide cualquier dataset en dos mitades iguales (Reimann, Filzmoser et al. 2011). Tukey en 1977, introdujo el *boxplot* como una herramienta en el análisis exploratorio de datos (Reimann 2005). La línea que divide la caja corresponde a la mediana, y los extremos inferior y superior de la caja corresponden al cuartil 1 y 3 respectivamente (Filzmoser, Hron et al. 2009). Dentro de la caja se encuentra el 50% de los datos y corresponde al IQR (Q3-Q1). Para definir la longitud de los bigotes del diagrama (límite inferior-Li y límite superior-Ls) es necesario multiplicar el IQR por 1.5, de esta forma el límite superior corresponde a $Q3+1.5*IQR$ y el inferior a $Q1-1.5*IQR$ (Reimann, Filzmoser et al. 2011). Los valores que se encuentren por arriba o por debajo de Ls y Li se consideran outliers (Reimann 2005). Con el *boxplot*, además de la media, es posible conocer la dispersión de los datos, la cual corresponde a la longitud de la caja, al igual que la simetría de la distribución, al comparar la mediana con la simetría de la caja y extensión de los bigotes (Reimann, Filzmoser et al. 2011).

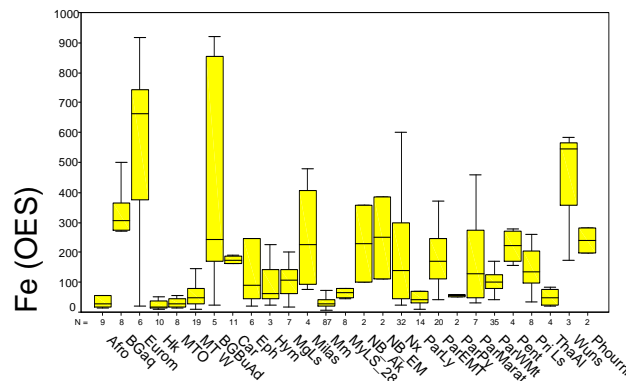


Figura 8: Boxplot de Fe (ppm) en mármoles arqueológicos tomado de Cramer (2004).

Debido a que el *boxplot* está basado en cuartiles, este no será afectado considerablemente por *outliers* (Hoaglin, Mosteller et al. 2000) pero sí, por distribuciones asimétricas, y en ese sentido, es importante verificar la distribución y utilizar, cuando sea necesario la versión logarítmica del *boxplot* (Reimann, Filzmoser et al. 2011).

2.5 Datos composicionales

En un sistema numérico cerrado las variables individuales no son independientes unas de otras ya que están relacionadas al ser expresadas como parte de un todo en porcentaje o

partes por millón por ejemplo (Reimann, Filzmoser et al. 2012). Las variables suman un valor constante, 100%, 1 o 1.000.000 y al ser expresadas como porcentajes, no son libres de variar independientemente (Reimann, Filzmoser et al. 2011). Este hecho generará al menos una correlación negativa falsa, forzada por la naturaleza cerrada de los datos composicionales (Carranza 2008). El problema de realizar análisis estadísticos con sistemas numéricos cerrados ha sido ampliamente discutido en la literatura (Butler 1976; Le Maitre 1982; Aitchison 1986; Aitchison, Barceló-Vidal et al. 2002; Reimann, Filzmoser et al. 2011). En análisis estadísticos multivariados, los sistemas numéricos cerrados tienen importantes consecuencias que muchas veces no son tenidas en cuenta, con correlaciones negativas artificiales (mucho más frecuentes que en sistemas abiertos) produciendo resultados inestables o erróneos (Rock 1988; Reimann, Filzmoser et al. 2011).

Para hacer la apertura de datos y evitar el efecto del cierre, se pueden emplear varias transformaciones. El trabajo pionero en resolver este problema fue realizado por Aitchison en 1986 (Aitchison 1986; Reimann, Filzmoser et al. 2011). Las transformaciones logarítmicas aditivas (alr-additive logratio) y centradas (clr-centred logratio) fueron derivadas de este trabajo. Posteriormente, se introdujo la transformación logarítmica isométrica (ilr-isometric logratio), la cual posee tanto buenas propiedades matemáticas como geométricas (Egozcue, Pawlowsky-Glahn et al. 2003; Reimann, Filzmoser et al. 2011).

La transformación alr es un procedimiento simple en el cual una de las variables en el set de datos es "sacrificada" para realizar la apertura. La transformación consiste en dividir cada resultado analítico de cada muestra por el resultado de la variable sacrificada (Reimann, Filzmoser et al. 2011). Un problema importante con la transformación alr es que una selección diferente de la variable que se utiliza para el cociente, puede resultar en diagramas un tanto diferentes (Reimann, Filzmoser et al. 2012).

Una forma alternativa de abrir los datos es dividiendo cada valor de una variable por la media geométrica G de todas las variables para cada individuo, y luego calcular su logaritmo - transformación clr (Rollinson 1993). En esta transformación es necesario que todas las variables estén expresadas en la misma unidad de medida y tiene la ventaja, de que no se debe seleccionar un divisor (Reimann, Filzmoser et al. 2012). Sin embargo, tiene el inconveniente que la matriz de covarianza resultante no puede ser invertida dado que es numéricamente singular, lo que hace imposible realizar algunos análisis

estadísticos multivariados con los datos clr-transformados (Reimann, Filzmoser et al. 2011).

Al igual que con la transformación alr, la clr resulta en la pérdida de la relación con las unidades de la variable original, sin embargo, no se pierde ninguna variable como con la transformación alr (Carranza 2008). Debido a que la transformación clr no depende de los resultados de la selección de una variable y al mismo tiempo usa todas las variables, este es el método seleccionado normalmente para hacer la apertura de datos geoquímicos (Reimann, Filzmoser et al. 2011).

Con la transformación ilr es posible calcular la matriz de covarianza y su inversa, lo que no es posible con las transformación alr o clr (Reimann, Filzmoser et al. 2012). Sin embargo, durante esta transformación, la dimensión del data set es reducida por uno y la relación directa con la variable original se pierde completamente (Reimann, Filzmoser et al. 2011).

2.6 Análisis de componentes principales PCA

El objetivo principal del análisis de componentes principales PCA es la reducción de dimensionalidad (Rollinson 1993; Carranza 2008; Filzmoser, Hron et al. 2009; Reimann, Filzmoser et al. 2011). En geoquímica aplicada y ciencias ambientales la mayoría de los *datasets* consisten en muchas variables y la inspección gráfica de los datos es más fácil de realizar con un dispersograma de dos variables únicamente (Reimann, Filzmoser et al. 2011). En la inspección gráfica de la estructura principal de los datos en un *dataset* multivariado, es muy útil encontrar dos componentes que expresen la variabilidad inherente del *dataset* completo tanto como sea posible y estos son los primeros dos componentes principales (Filzmoser, Hron et al. 2009). El PCA generará tantos componentes como variables tenga el *dataset*; sin embargo, la mayoría de la información inherente, está incluida en los primeros componentes (pocos), resultando en una considerable reducción en la dimensión del *dataset* (Reimann, Filzmoser et al. 2011).

Con la reducción de la dimensionalidad via PCA es posible remover el “ruido” en los datos multivariados, permitiendo una predicción mejorada de otra variable, o la discriminación o clasificación de los datos multivariados (Filzmoser, Hron et al. 2010). Los PCA se basan en la matriz de correlación o covarianza, y para datos composicionales, como se explicó anteriormente, se debe considerar una apropiada transformación para abrir los datos. Los

componentes principales consideran al máximo las varianzas de todas las variables (Reimann, Filzmoser et al. 2011).

2.6.1 Acondicionamientos generales para PCA

En la naturaleza los elementos químicos ocurren en niveles de concentración muy diversos, y esto se puede convertir en un problema en técnicas donde se consideran simultáneamente todas las variables, porque la variable con la varianza más grande tendrá la mayor influencia sobre el resultado (Reimann, Filzmoser et al. 2011). La varianza está relacionada con la magnitud absoluta, y es por esto que los datos expresados en unidades diferentes no se deben mezclar en el mismo análisis multivariado (Rock 1988). Con datos geoquímicos crudos, que incluyan elementos mayores, menores y traza el tratamiento es improductivo porque es predecible que los elementos menores y traza no tendrán mayor influencia sobre el resultado (Reimann, Filzmoser et al. 2011). Los datos necesitan ser estandarizados a medias y varianzas comparables aunque la estandarización de los datos, no tendría mucho sentido si la distribución de los datos es muy asimétrica – como es normal en datos de geoquímica aplicada – dado que los efectos de la asimetría sobre la covarianza y correlación son significativos (Filzmoser, Hron et al. 2009). Debido a que la correlación o covarianza es la base de los PCA, los resultados estarán fuertemente influenciados si hay una alta asimetría en los datos.

Es claro que los diferentes elementos menores y traza exhiben variabilidades muy diferentes, algunos con rangos que cubren un orden de magnitud, mientras otros pueden cubrir tres o más. Debido a la amplia diferencia en magnitud observada para datos geoquímicos es recomendable realizar una transformación logarítmica, puesto que los elementos con mayor variación tendrán un mayor peso en los PCA.

A pesar que los datos en geoquímica regional, prácticamente nunca muestran una distribución normal (Reimann 2005) y que cuando se utiliza PCA, la normalidad de los datos no es esencial, hay que recordar que este método está basado en la matriz de correlación o covarianza, y que dicha matriz es fuertemente afectada por datos de distribución no-normal y por la presencia de *outliers* (Reimann, Filzmoser et al. 2011).

Los *outliers* pueden ser removidos antes del análisis estadístico, o utilizar métodos estadísticos capaces de manejarlos (Robustos) puesto que la influencia de los valores extremos debe ser reducida (Filzmoser, Hron et al. 2010). Los resultados de los PCA en

geoquímica aplicada, están controlados a menudo por *outliers* y no centrados en el cuerpo de los datos a pesar de que el propósito real de este método, es develar estructuras internas en los datos (Reimann, Filzmoser et al. 2011). Una forma de reducir el impacto de los *outliers* es aplicar versiones robustas de los PCA cuyo objetivo es ajustar la mayoría de los datos, contrario a la estimación clásica, donde todos los datos, incluyendo *outliers* y valores extremos, son ajustados (Filzmoser 1999).

Un problema adicional, corresponde a la presencia de datos censurados, y ocurre muy a menudo al trabajar con datos geoquímicos, ya que para algunas determinaciones, una proporción de los resultados, se encuentra por debajo del límite de detección inferior del método analítico (Reimann, Filzmoser et al. 2011). Para el análisis estadístico, estos datos censurados son a menudo remplazados por la mitad del límite de detección, sin embargo, una proporción considerable de todos los datos con un valor idéntico puede influenciar seriamente la estimación de la correlación (Reimann, Filzmoser et al. 2011).

PCA asume que los datos representan muestras independientes y aleatorias de una distribución multivariada, sin embargo, las variables medidas en geoquímica aplicada usualmente tienen una dependencia espacial, las cuales pueden enmascarar por completo correlaciones geoquímicas (Filzmoser 1999; Filzmoser, Hron et al. 2009).

Finalmente, uno de los principales requerimientos para obtener resultados estables a partir de PCA, es que exista un número suficiente de muestras por número de variables, determinando la dimensionalidad de los datos (Reimann, Filzmoser et al. 2011). Diferentes reglas han sido sugeridas (Le Maitre 1982), por ejemplo, $n > p^2 + 3p + 1$ donde n es el número de muestras y p el número de variables. Si se usan reglas más tolerantes por ejemplo $n > p^2$ o $n > 9p$ o $n > 8p$, el número de muestras es aún bajo en relación a números de variables. En este sentido para muchos *datasets* no se debería utilizar el set completo de variables para PCA (Filzmoser, Hron et al. 2009; Reimann, Filzmoser et al. 2011). La selección de variables puede estar basada tanto en razonamiento geoquímico, conocimiento sobre el área de estudio, posible elementos fuente o modelos de exploración (Reimann, Filzmoser et al. 2011). Sin embargo, cuando todas las variables están fuertemente correlacionadas, es posible usar PCA incluso cuando el número de muestras es mucho menor al número de variables (Filzmoser 1999; Filzmoser, Hron et al. 2009).

2.6.2 Aplicación del análisis de componentes principales PCA

El objetivo del PCA es explicar la mayor cantidad de información contenida en los datos en el menor número de componentes posibles (Reimann, Filzmoser et al. 2011). En estadística el contenido de información es expresado por la variabilidad (Filzmoser, Hron et al. 2010). PCA busca la dirección en el espacio multivariado que contenga la máxima variabilidad, dirección del primer componente principal (PC1). El segundo componente principal (PC2) debe ser ortogonal al PC1 y contener la máxima cantidad de variabilidad remanente. Componentes principales subsecuentes seguirán este mismo principio. Ellos deben ser ortogonales al componente principal previo y contener el máximo de variabilidad remanente (Filzmoser, Hron et al. 2009).

Como se comentó anteriormente, la dirección del primer componente principal busca el máximo de variabilidad en los datos y posteriormente, todos los puntos de datos son proyectados ortogonalmente sobre PC1, resultando en nuevos puntos de datos que son llamados *scores* del primer componente principal (Reimann, Filzmoser et al. 2011). PC2 estará en la dirección ortogonal a PC1, y de nuevo, todos los puntos estarán ortogonalmente proyectados sobre PC2, resultando en los *scores* del PC2. La dirección de cada componente principal es expresada por sus *loadings*, los cuales transmiten la relación a las variables originales; así, cada componente principal tendrá tantos *loadings* como variables existan (Filzmoser, Hron et al. 2009).

Matemáticamente el PCA puede ser visto como una descomposición de la matriz de covariancia o matriz de correlación en sus "*eigenvectors* y *eigenvalues*" (Reimann, Filzmoser et al. 2011). Los *eigenvectors* son los *loadings* de los componentes principales abarcando el nuevo sistema de coordenadas del PCA y la cantidad de variabilidad contenida en cada componente principal, es expresada por los *eigenvalues* los cuales son simplemente las varianzas de los *scores* (Filzmoser 1999; Filzmoser, Hron et al. 2009; Reimann, Filzmoser et al. 2011).

2.6.2.1 Scree plot

Puesto que el objetivo principal del PCA es explicar la mayor variabilidad que sea posible con el menor número de componentes principales, es útil estudiar cuanta variabilidad es explicada por cada componente individual y esto se logra con el *scree-plot* (Cattell 1966), donde cada componente principal es ploteado contra la varianza explicada (Reimann, Filzmoser et al. 2011).

2.6.2.2 Biplot

Para visualizar simultáneamente los *scores* y *loadings* de los componentes principales, se puede recurrir a un gráfico conocido como biplot, el cual contiene información sobre los *loadings* (formando flechas) y *scores* (puntos) (Gabriel 1971; Filzmoser, Hron et al. 2009). Así, las relaciones entre variables (vía *loadings*) y observaciones (vía *scores*) se hace visible. Los *loadings* representan los elementos o variables, y sus magnitudes son directamente proporcionales a la variabilidad comprendida en los dos componentes mostrados al mismo tiempo que el ángulo entre cualquiera de las variables (flechas) es una medida de la correlación entre ellas (Reimann, Filzmoser et al. 2011). Si la flecha es muy pequeña indica que los dos componentes planteados prácticamente no tienen información sobre esta variable (Filzmoser, Hron et al. 2009).

2.7 Análisis Cluster

El objetivo principal del análisis cluster es dividir un número de observaciones o variables medidas, en grupos o clusters que presenten características o comportamientos similares (Hartigan 1975; Kaufman and Rousseeuw 1990; Everitt and Dunn 2001; Reimann, Filzmoser et al. 2011). Un análisis cluster, resultará en un determinado número de clusters donde las muestras o variables dentro de él, sean lo más similares posibles al mismo tiempo que las diferencias entre clusters sean muy grandes (Reimann, Filzmoser et al. 2011). El análisis cluster debe determinar el número de grupos así como los miembros de las observaciones o variables en estos grupos, y para determinar la pertenencia a cada cluster, la mayoría de los métodos, usan una medida de similaridad entre las mediciones (Templ, Filzmoser et al. 2008). La similaridad es expresada usualmente, en términos de distancias entre las observaciones en el espacio de datos multivariado (Reimann, Filzmoser et al. 2011).

El cambio en las técnicas de clustering o la adición-supresión de una variable en el análisis, puede generar diferentes resultados y en este contexto, el análisis cluster, debe ser usado como una herramienta en el EDA, para elucidar el comportamiento multivariado de un *dataset* (Templ, Filzmoser et al. 2008). Comparar los resultados de diferentes técnicas puede ser útil para obtener una visión más profunda de la estructura multivariada de los datos, siempre que se es consciente, que un solo análisis multivariado (cluster, PCA o análisis de factores) no es una prueba estadística para definir relaciones entre variables o muestras y sus agrupaciones (Filzmoser, Hron et al. 2010).

Mientras que el PCA usa la matriz de correlación para reducir dimensionalidad o extraer factores “comunes” de un data set, la mayoría de las técnicas de análisis cluster usan medidas de distancia para asignar observaciones a un grupo determinado (Templ, Filzmoser et al. 2008). Los coeficientes de correlación, varían entre -1 y +1, donde 0 indica independencia lineal al mismo tiempo que los coeficientes de distancia varían entre 0 e ∞ , con cero indicando completa identidad (Reimann, Filzmoser et al. 2011). Una ventaja de usar en primer lugar el análisis cluster sobre un gran data set geoquímico, es encontrar *subsets* más homogéneos (clusters), y luego desarrollar otros procesamientos de datos (Filzmoser, Hron et al. 2010). De hecho, el análisis cluster, puede ser usado en dos formas diferentes: a) para agrupar las variables y detectar relaciones entre ellas, y b) para agrupar las muestras en *subsets* de datos homogéneos. Históricamente esto se ha referido como modo-R y modo-Q respectivamente (Reimann, Filzmoser et al. 2011).

2.7.1 Acondicionamientos generales para el análisis cluster

Al igual que los PCA, en los análisis cluster los diferentes niveles de concentración en los elementos, pueden convertirse en un problema debido a que variables de alta varianza influenciarán mayormente los resultados dado que la varianza está relacionada a una magnitud absoluta.

Como se mencionó anteriormente, los *outliers* afectan el PCA e igualmente pueden tener una influencia severa sobre el análisis cluster, dado que pueden afectar la medida de distancia y distorsionar la verdadera estructura de los datos (Reimann, Filzmoser et al. 2011). Los *outliers* deben ser removidos antes de realizar el análisis cluster o se deben aplicar métodos que puedan lidiar con estos *outliers* (Kaufman and Rousseeuw 1990).

Nuevamente, el tema de los datos cerrados, puede ser un problema cuando se realiza análisis cluster ya que la distancia entre las observaciones cambia si se aplica una transformación para abrir los datos y consecuentemente los resultados del análisis cluster van a cambiar (Reimann, Filzmoser et al. 2011).

2.7.2 Medidas de distancia

La “distancia” en un análisis cluster no tiene nada que ver con distancia geográfica; es una medida de similaridad entre muestras en un espacio multivariado definido por las

variables o, una medida de similaridad entre variables (Bandemer and Näther 1992; Reimann, Filzmoser et al. 2011).

Para clustering de muestras, las distancias Euclidianas o Manhattan entre las muestras son muy usadas y normalmente, ambas medidas permiten resultados comparables (Reimann, Filzmoser et al. 2011). Para el estudio de clustering de variables, se pueden usar también medidas de correlación (Varmuza and Filzmoser 2016).

2.7.3 Clustering de muestras

Una tarea muy importante en el análisis cluster, es escoger entre los diferentes métodos de clustering para realizar la agrupación de muestras en clases (Clusters). Si cada muestra es asignada a un cluster, esto se conoce como partición (Templ, Filzmoser et al. 2008). También es posible construir particiones jerárquicas, agrupando las muestras entre 1 y n clusters (donde n = número de muestras). Esto es llamado clustering jerárquico (Kaufman and Rousseeuw 1990) y con él, siempre se generan n soluciones cluster, y con base en esas soluciones, se debe decidir cuál resultado es más apropiado (Reimann, Filzmoser et al. 2011).

En general, hay dos procedimientos principales: una muestra puede ser asignada a un solo cluster (*hard clustering*) o puede ser distribuida entre varios (*fuzzy clustering*) (Templ, Filzmoser et al. 2008). El *fuzzy clustering* permite que una muestra pertenezca, en cierto grado, a varios grupos (Lazzerini, Jain et al. 2000) y esto, en términos de geoquímica aplicada, genera resultados muy útiles porque revela si varios procesos, caracterizados por los clusters, han influenciado una muestra (Reimann, Filzmoser et al. 2011).

2.7.4 Métodos jerárquicos

Las técnicas **aglomerativas** son ampliamente utilizadas e inician con clusters de muestras individuales (cada muestra forma su propio cluster) y posteriormente, aumentan los grupos clusters paso a paso. Los procedimientos más intensivos, inician de manera inversa, con un cluster que contiene todas las muestras y luego sucesivamente, se va dividiendo en grupos - **clustering divisivo** (Filzmoser, Baumgartner et al. 1999).

En el algoritmo aglomerativo, el número de clusters es reducido uno por uno por combinación (enlace) de los grupos más similares en cada paso del algoritmo. Existen varios métodos para enlazar dos clusters, los más conocidos son: enlace promedio,

enlace completo y enlace simple (Kaufman and Rousseeuw 1990). El método de enlace promedio considera los promedios de todas las parejas de distancias entre las muestras de dos clusters y los dos clusters con la mínima distancia promedio son combinados en un nuevo cluster. El método de enlace completo busca la máxima distancia entre las muestras de dos clusters, luego, los clusters con la distancia máxima más pequeña son combinados. Por último, el enlace simple, considera la mínima distancia entre todas las muestras de dos clusters y los clusters con la mínima distancia más pequeña son combinados (Reimann, Filzmoser et al. 2011).

El enlace simple resultará en cadenas de clusters porque para la agrupación es suficiente que solo dos muestras de diferentes clusters estén juntas. El enlace completo resultará en clusters muy homogéneos en las etapas tempranas de aglomeración, sin embargo, los clusters resultantes, serán pequeños y el enlace promedio, es un término medio entre los otros dos métodos, y usualmente presenta un mejor desempeño en aplicaciones típicas de geoquímica aplicada y ambiental (Reimann, Filzmoser et al. 2011).

Debido a que las soluciones cluster crecen en forma de árbol (empiezan con ramificaciones y terminan en el tronco) los resultados son presentados en un gráfico llamado dendrograma (Kaufman and Rousseeuw 1990). Las líneas horizontales indican el enlace de dos muestras o clusters y los ejes verticales presentan la similaridad como una medida de la distancia (Reimann, Filzmoser et al. 2011). El enlace de dos grupos a una amplia distancia indica una fuerte disimilaridad y viceversa. Por lo tanto, una clara estructura cluster debería estar indicada si las observaciones están enlazadas a muy cortas distancias (Filzmoser, Baumgartner et al. 1999).

2.7.5 Clustering de variables

Con este análisis cluster, es posible encontrar grupos de variables que presenten un comportamiento similar y precisamente, uno de los mejores métodos para mostrar estos resultados es el dendrograma proveniente del *cluster hierarchical* (Templ, Filzmoser et al. 2008).

Es muy común, desarrollar análisis cluster con todas las muestras y variables disponibles, sin embargo, se ha observado que la adición-substracción de una o dos variables irrelevantes (muy baja variabilidad) puede tener consecuencias importantes en la definición de clusters (Filzmoser, Baumgartner et al. 1999). La inclusión de tan solo una

variable irrelevante puede ser suficiente para ocultar el clustering real en los datos (Gordon 1999; Reimann, Filzmoser et al. 2011). La selección de las variables para iniciar el análisis cluster es de importancia considerable al trabajar en geoquímica y ciencias ambientales donde existen una multitud de variables (Reimann, Filzmoser et al. 2011).

El clustering de variables también puede ser usado para seleccionar variables importantes de cada cluster y de esta manera reducir dimensionalidad para el clustering de las muestras. Este acercamiento puede ser particularmente útil con *datasets* que tienen un número insuficiente de muestras para soportar el número de variables (Filzmoser, Baumgartner et al. 1999; Templ, Filzmoser et al. 2008).

3. MARCO METODOLÓGICO

En este capítulo se presenta la metodología de la investigación, la cual inicia con la compilación bibliográfica de información geográfica y geológica de la zona de estudio, información de la cristaloquímica de la esmeralda y de las técnicas analíticas empleadas en los análisis. Posteriormente, el muestreo, análisis de laboratorio (geoquímica, espectroscopia de absorción, Infrarroja, Raman y análisis petrográficos) y finalmente, el procesamiento de datos mediante metodologías estadísticas y software especializado (ver Figura 9).



Figura 9. Esquema del marco conceptual realizado en la investigación.

3.1 Compilación bibliográfica

En esta primera etapa se condensó la información geológica más relevante de los dos cinturones esmeraldíferos, tomando como base los informes geológicos publicados por INGEOMINAS en 2006 y 2008. Se recopiló la información más relevante sobre la cristaloquímica de esmeraldas y la geoquímica de los sedimentos activos finos de

corriente y se compiló la información relevante concerniente al tratamiento estadístico univariado y multivariado mediante el análisis exploratorio de datos EDA, análisis cluster y análisis por componentes principales PCA.

3.2 Muestreo

3.2.1 Cristales de esmeralda

Durante múltiples salidas de campo a los municipios de Chivor, Muzo y San Pablo de Borbur en Boyacá y Gachalá en Cundinamarca (Figura 10, Figura 12 y Figura 13), se georreferenciaron las bocaminas en sistema de coordenadas origen Bogotá central y Datúm Bogotá, se realizaron observaciones geológicas – mineralógicas y se colectaron las muestras. La recolección de las muestras se efectuó entre 2012 y 2016 y la mayoría de los cristales de esmeralda fueron comprados directamente en las bocaminas de cada distrito.

En total 229 muestras de esmeralda fueron suministradas por el Centro de Desarrollo Tecnológico de la Esmeralda CDTEC, con el apoyo económico y logístico de la Federación Nacional de Esmeraldas de Colombia FEDESMERALDAS (Figura 11 y Tabla 2) de las localidades mostradas en la Figura 12 y Figura 13. En general se trató de completar 15 muestras de esmeralda por cada mina, para tener una muestra de la población estadísticamente aceptable y relación costo beneficio acorde con los recursos disponibles para la adquisición de las gemas.

En el anexo A se encuentra la información de localización de cada una de las muestras de esmeralda junto con los resultados de los análisis de laboratorio.



Figura 10. Mina La Paz en Cosquez (arriba) y Puerto Arturo en Muzo (abajo).



Figura 11. Muestras de esmeralda de la Mina La Abuela en Coscuez.

Tabla 2. Relación del número de muestras analizadas en cada Cinturón Esmeraldífero, Distrito y Mina.

Cinturón Esmeraldífero	Distrito	Mina	Número de muestras
CEOC	Coscuez	La Abuela	15
		La Paz	15
	Muzo	Amarillal	15
		Catedral	15
		Palo Blanco	15
		Puerto Arturo	14
		Retorno	15
	Quípama	Santo Domingo	15
CEOR	Chivor	Coliflor	15
		Oriente	12
		Palo Arañado	15
		San Gregorio	8

Cinturón Esmeraldífero	Distrito	Mina	Número de muestras
	Gachalá	Diamante	15
		Nuevo Diamante	15
		Tesoro	15
		Tesorito	15
TOTAL MUESTRAS			229

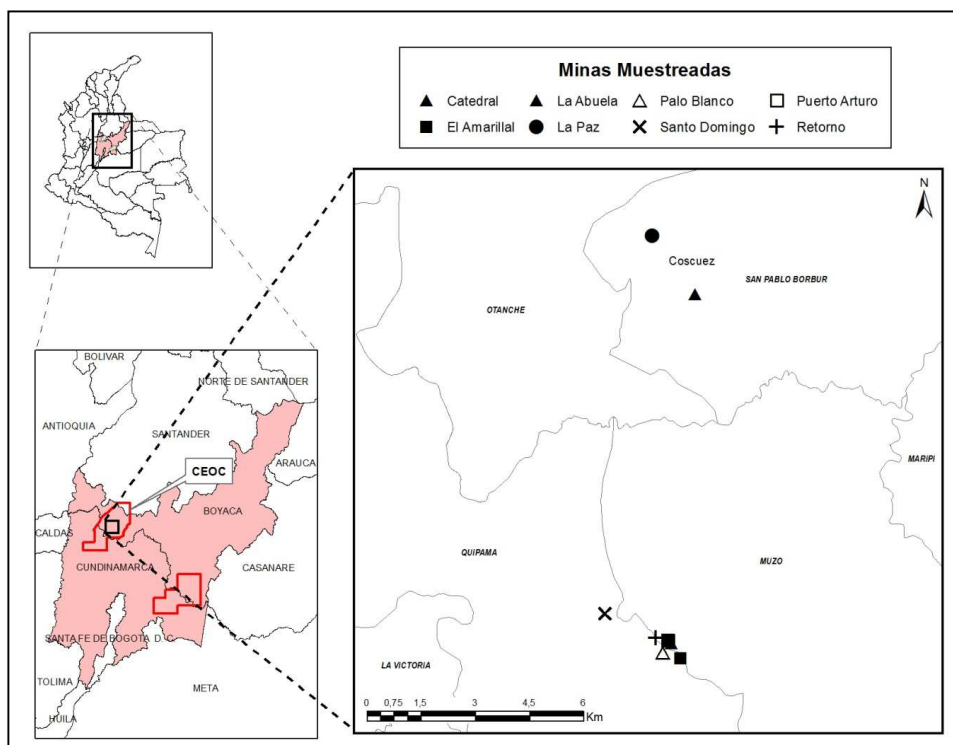


Figura 12. Mapa de localización de minas muestreadas CEOC.

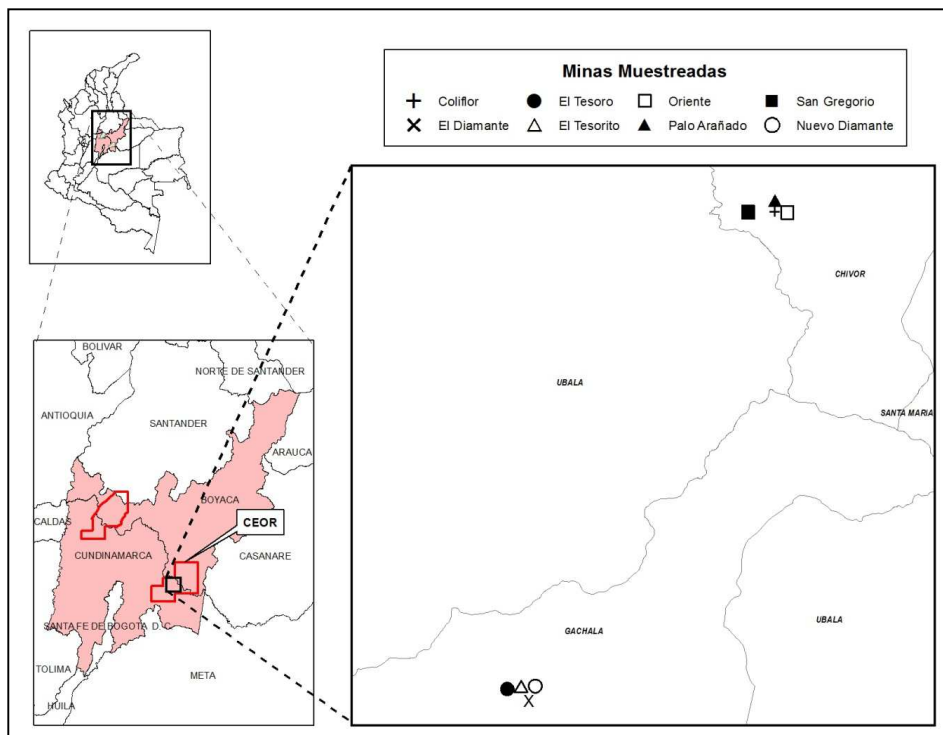


Figura 13. Mapa de localización de minas muestreadas CEOR.

3.2.2 Sedimentos

Como complemento del trabajo se integró la información geoquímica de 3.712 muestras de sedimento colectadas en las planchas 169, 170, 171, 172, 189, 190, 191, 192, 208, 209, 210, 211, 227, 228, 229, 247 y 248 del IGAC, facilitada por la Dirección de Recursos Minerales del Servicio Geológico Colombiano SGC (Figura 14). El levantamiento de información geoquímica obedeció a un programa de muestreo geoquímico sistemático y se realizó a escala 1:25.000. La densidad de muestreo del sedimento activo fino de corriente fue 1 muestra cada 9 km² aproximadamente, sin embargo, en gran parte de la plancha 189 la densidad aumentó a 4 km².

En el anexo A se encuentra la información analítica y de localización de las muestras de sedimento activo.

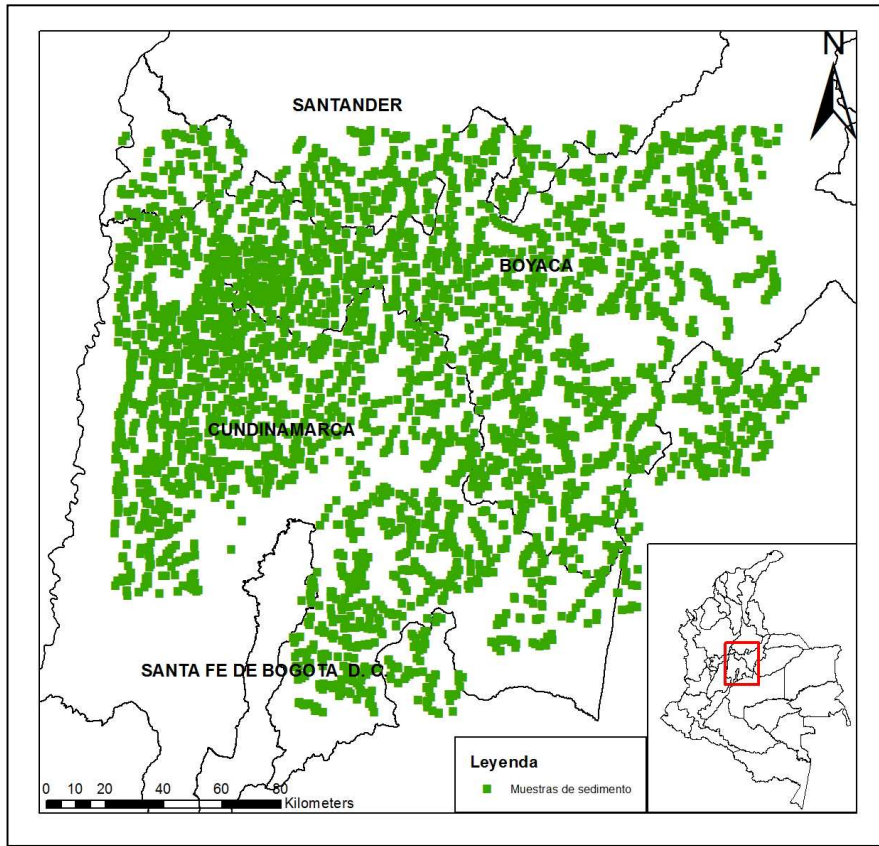


Figura 14. Mapa de localización de muestras de sedimento activo fino del SGC.

3.3 Análisis de laboratorio

Acompañado por análisis petrográficos, en esta etapa se realizaron análisis mineralógicos (UV-VIS-NIR, IR, Raman) y geoquímicos en cristales de esmeralda por LA-ICP-MS, y de muestras de sedimento activo de corriente por múltiples metodologías analíticas.

3.3.1 Análisis geoquímicos

3.3.1.1 Cristales de esmeralda

A 229 muestras de esmeralda se les realizó en el Laboratorio MinerLab un montaje en resina epóxica y pulido (Figura 15), con orientación en zona de uno de los planos cristalinos con el eje c. Posteriormente, las muestras fueron enviadas a la Universidad de Tasmania donde fueron practicados los análisis de LA-ICP-MS.

Los cristales fueron analizados en un Espectrómetro de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente y Ablación Laser LA-ICP-MS, en la Unidad Analítica del Centro de

Excelencia en Recursos Minerales CODES de la Universidad de Tasmania. El equipo cuenta con un sistema de ablación laser **RESOLution** S150 Excimer (Australian Scientific Instruments) acoplado a un ICP-MS Agilent 7900x. El tamaño del punto de la ablación fue de 100 μm con una densidad de energía de $\sim 3.5\text{J}/\text{cm}^2$ y una tasa de repetición de 10Hz. La ablación de las muestras se realizó en atmósfera de He y posteriormente el aerosol se mezcló con Ar (gas conductor) para su transporte al ICP-MS. En la calibración se utilizó el material de referencia certificado **NIST612** (vidrio dopado con elementos traza), y el GSD-1G se usó como estandar secundario. La cuantificación se realizó por normalización de $\text{BeO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ a 100%wt. Se analizaron los siguientes isótopos: ^7Li , ^9Be , ^{23}Na , ^{24}Mg , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{39}K , ^{43}Ca , ^{45}Sc , ^{47}Ti , ^{51}V , ^{53}Cr , ^{55}Mn , ^{57}Fe , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{69}Ga , ^{71}Ga , ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge , ^{75}As , ^{77}Se , ^{85}Rb , ^{88}Sr , ^{89}Y , ^{90}Zr , ^{93}Nb , ^{118}Sn , ^{121}Sb , ^{125}Te , ^{133}Cs , ^{137}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{153}Eu , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb , ^{175}Lu , ^{178}Hf , ^{181}Ta , ^{208}Pb , ^{209}Bi , ^{232}Th and ^{238}U .

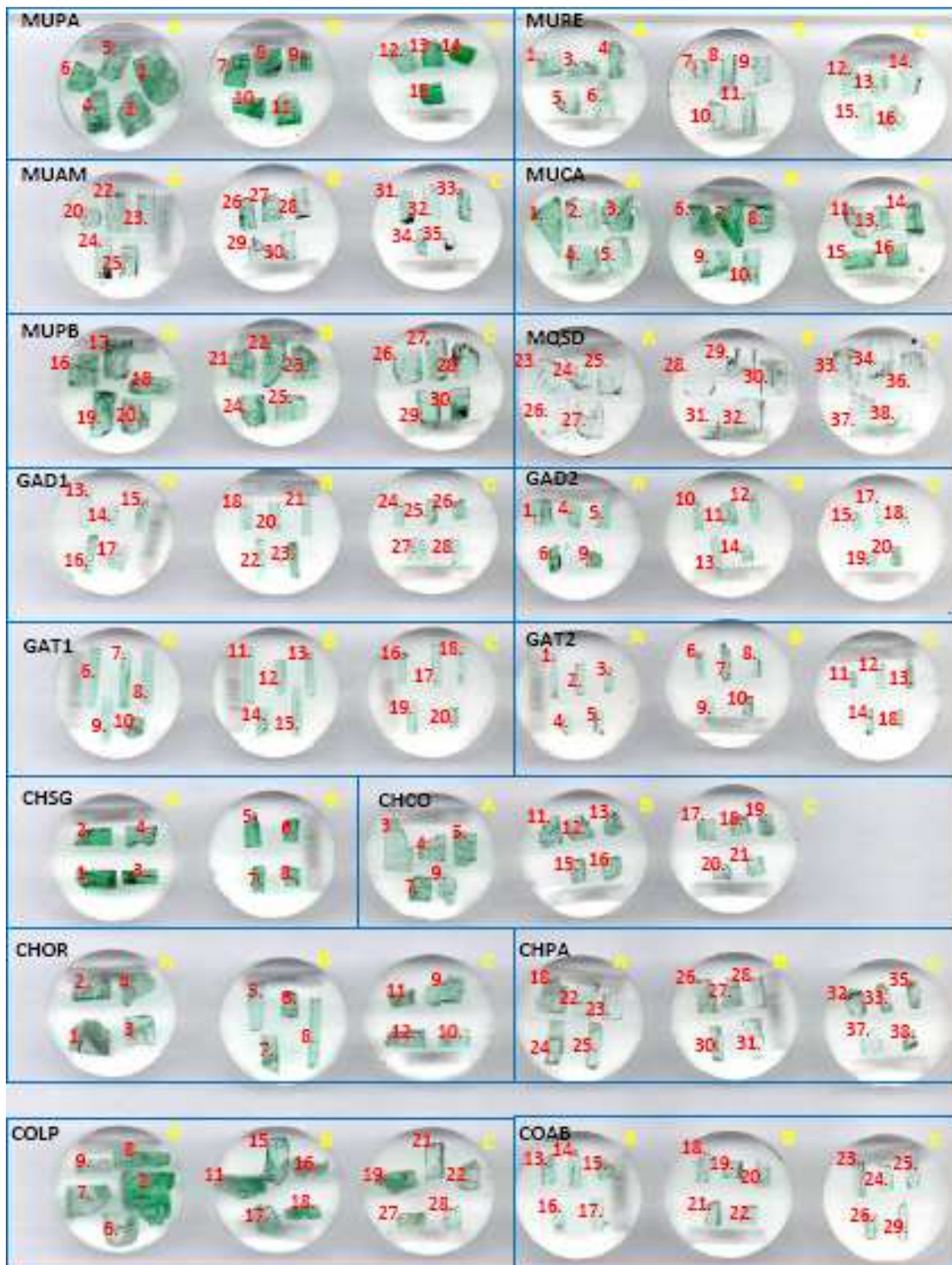


Figura 15. Montaje en resina epóxica de 229 cristales de esmeralda. La etiqueta de cada mina corresponde a: MUPA-Puerto Arturo, MURE-Retorno, MUAM-Amarillal, MUCA-Catedral, MUPB-Palo Blanco, MQSD-Santo Domingo, GA-D1-Diamante, GAD2-Nuevo Diamante, GAT1-Tesoro, GAT2-Tesorito, CHSG-San Gregorio, CHCO-Coliflor, CHOR-Oriente, CHPA-Palo Arañado, COLP-La Paz, COAB-La Abuela.

3.3.1.2 Metodología usada para el análisis de sedimentos activos

La preparación de la totalidad de las muestras de sedimentos activos del Servicio Geológico se realizó en el Laboratorio de Geoquímica Analítica de dicha institución, mientras los análisis geoquímicos se llevaron a cabo tanto en el SGC (3.371 sedimentos) como en el laboratorio del Instituto de Exploración Geofísica y Geoquímica de China IGGE (341 sedimentos de la plancha 189).

Las muestras fueron secadas a temperatura ambiente y disgregadas de forma manual (Figura 16). Posteriormente se realizó el tamizado a malla 60 ASTM (250 μm) con subsecuente homogenización y cuarteo hasta obtener 100g. La pulverización se realizó en un molino de bolas de nitruro de silicio hasta una malla final ASTM 200 (75 μm).

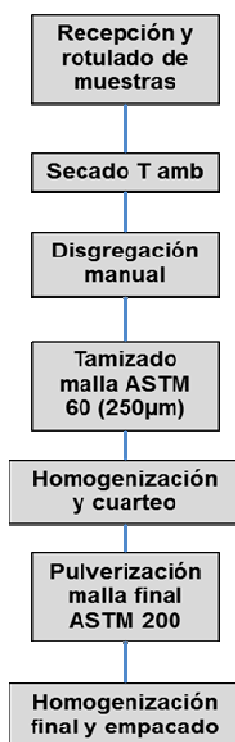


Figura 16. Diagrama de flujo – preparación de muestras de sedimentos activos finos.

En el laboratorio del SGC los elementos mayores Si, Al, Ca, Mg, Fe, Na y K fueron analizados por Espectrometría de Absorción Atómica AAS y ataque químico por HF-HCl-HNO₃ y los elementos menores y traza Li, Be, Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Y, Ag, Cd, In, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Tl, Pb, Bi, Th, U mediante Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo

ICP-MS y ataque tetrácido. El Hg se analizó por descomposición térmica y amalgamación con Au acoplada a AAS y el Mo se analizó por AAS con ataque por agua regia.

Tabla 3. Relación de los elementos analizados, metodología y límite de cuantificación-Laboratorio SGC.

Elemento	Unidad de Concentración	Preparación de muestra	Técnica Analítica	Límite de cuantificación
Si	%	HF-HCl-HNO ₃	AAS	0.36
Al	%	HF-HCl-HNO ₃	AAS	0.18
Fe	%	HF-HCl-HNO ₃	AAS	0.10
Ca	%	HF-HCl-HNO ₃	AAS	0.10
Mg	%	HF-HCl-HNO ₃	AAS	0.10
Na	%	HF-HCl-HNO ₃	AAS	0.11
K	%	HF-HCl-HNO ₃	AAS	0.08
Li	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.5
Be	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.1
Sc	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.05
V	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.2
Cr	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.5
Mn	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.8
Co	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.8
Ni	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.5
Cu	ppm	4-Acidos	ICP-MS	1
Zn	ppm	4-Acidos	ICP-MS	4
Ga	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.2
Rb	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.2
Y	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.05
In	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.005
Ag	ppm	4-Acidos	ICP-MS	1
Cd	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.08
Cs	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.05
Ba	ppm	4-Acidos	ICP-MS	1
Pb	ppm	4-Acidos	ICP-MS	2
Tl	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.01
Bi	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.05
Th	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.1
U	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.005

Elemento	Unidad de Concentración	Preparación de muestra	Técnica Analítica	Límite de cuantificación
As	ppm	4-Acidos	ICP-MS	1
Sr	ppm	4-Acidos	ICP-MS	1
Se	ppm	4-Acidos	ICP-MS	3
Mo	ppm	Agua regia	AAS	2
Hg	ppb	Sin preparación	DT-AAS	7
La	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.1
Ce	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.1
Pr	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.1
Nd	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.1
Sm	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.005
Eu	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.005
Gd	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.005
Tb	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.005
Dy	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.005
Ho	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.005
Er	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.005
Tm	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.005
Yb	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.005
Lu	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.005

Para las muestras analizadas en el IGGE las metodologías fueron las siguientes: Au por vía húmeda GF-AAS agua regia y concentración con espuma de poliuretano; Ag, B, Sn por Espectrometría de Emisión ES; As, Se, Sb, Hg, Ge por Generación de Hidruros y Espectrometría de Fluorescencia Atómica HG-AFS; Ba, Br, Cl, Nb, Pb, Rb, S, Sr, Th, V, Zn, Zr, Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P mediante fluorescencia de rayos X - XRF; Bi, Cd, Co, Cs, Cu, Ga, Hf, Mo, Ni, Sc, Ta, Tl, U, W, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Tm, Y, Yb, Lu por ICP-MS; Be, Cr, Li por Plasma Acoplado Inductivamente a Espectroscopía de Emisión Atómica ICP-AES; F por Electrodo de Ion Selectivo ISE; I por Colorimetría COL.

Tabla 4. Relación de los elementos analizados, metodología y límite de detección-Laboratorio IGGE.

Elemento	Unidad de Concentración	Preparación de muestra	Técnica Analítica	Límite de detección
Au	ppb	Agua regia	GF-AAS	0.2

Elemento	Unidad de Concentración	Preparación de muestra	Técnica Analítica	Límite de detección
Ag	ppb	DC Arc	ES	20
As	ppm	Agua regia	HG-AFS	1
B	ppm	DC Arc	ES	2
Ba	ppm	Pastilla Prensada	XRF	5
Be	ppm	4-Acidos	ICP-OES	0.2
Bi	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.05
Br	ppm	Pastilla Prensada	XRF	1.5
Cd	ppm	4-Acidos	ICP-MS	20
C	%	Combustión Oxidativa	GC	0.1
Cl	ppm	Pastilla Prensada	XRF	20
Co	ppm	4-Acidos	ICP-MS	1
Cr	ppm	Pastilla Prensada	XRF	5
Cs	ppm	4-Acidos	ICP-MS	1
Cu	ppm	4-Acidos	ICP-MS	1
F	ppm	Fusión alcalina	ISE	100
Ga	ppm	Pastilla Prensada	XRF	2
Ge	ppm	HF-HNO ₃ -H ₂ SO ₄	HG-AFS	0.1
Hf	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.2
Hg	ppm	Agua regia	CV-AFS	2
I	ppm	Fusión alcalina	COL	0.5
In	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.02
Li	ppm	4-Acidos	ICP-OES	1
Mn	ppm	Pastilla Prensada	XRF	10
Mo	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.2
N	ppm	Combustión Oxidativa	GC	20
Nb	ppm	4-Acidos	ICP-MS	2
Ni	ppm	4-Acidos	ICP-MS	2
P	ppm	Pastilla Prensada	XRF	10
Pb	ppm	4-Acidos	ICP-MS	2
Rb	ppm	Pastilla Prensada	XRF	5
S	ppm	Pastilla Prensada	XRF	50
Sb	ppm	Agua regia	HG-AFS	0.05
Sc	ppm	4-Acidos	ICP-MS	1
Se	ppm	HF-HCl-HNO ₃ -H ₂ SO ₄	HG-AFS	0.01
Sn	ppm	DC Arc	ES	1
Sr	ppm	4-Acidos	ICP-OES	5
Ta	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.1
Te	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.01
Th	ppm	4-Acidos	ICP-MS	1

Elemento	Unidad de Concentración	Preparación de muestra	Técnica Analítica	Límite de detección
Tl	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.1
U	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.2
V	ppm	Pastilla Prensada	XRF	5
W	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.2
Zn	ppm	4-Acidos	ICP-MS	2
Zr	ppm	Pastilla Prensada	XRF	2
Ce	ppm	4-Acidos	ICP-MS	1
Dy	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.1
Er	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.1
Eu	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.1
Gd	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.1
Ho	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.1
La	ppm	4-Acidos	ICP-MS	1
Lu	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.1
Nd	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.1
Pr	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.1
Sm	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.1
Tb	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.1
Tm	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.1
Y	ppm	4-Acidos	ICP-MS	1
Yb	ppm	4-Acidos	ICP-MS	0.1
SiO ₂	%	Perla Fundida	XRF	0.1
Al ₂ O ₃	%	Perla Fundida	XRF	0.1
FeO	%	HF-H ₂ SO ₄	VOL	0.1
Fe ₂ O ₃	%	Pastilla Prensada	XRF	0.1
MgO	%	4-Acidos	ICP-OES	0.05
CaO	%	Perla Fundida	XRF	0.05
Na ₂ O	%	4-Acidos	ICP-OES	0.05
K ₂ O	%	Perla Fundida	XRF	0.05
MnO	%	Perla Fundida	XRF	0.05
P ₂ O ₅	%	Perla Fundida	XRF	0.05
TiO ₂	%	Perla Fundida	XRF	0.05

3.3.2 Análisis petrográfico

Los análisis petrográficos se llevaron a cabo en un microscopio Olympus BX51 en las instalaciones del Servicio Geológico Colombiano. Los análisis se realizaron sobre 3 secciones delgadas del distrito minero de Muzo, minas Puerto Arturo (dos muestras) y Tequendama. En el análisis se identificaron minerales primarios, secundarios y accesorios además de texturas, asociaciones mineralógicas y secuencias de cristalización.

3.3.3 Análisis micro-Raman

A muestras seleccionadas de esmeraldas, se les practicó análisis micro-Raman en el laboratorio de espectroscopía del CDTEC. La finalidad de estos ensayos fue el estudio de las señales producidas por la molécula de CO₂ en las inclusiones fluidas del mineral.

La espectroscopia micro-Raman se desarrolló en un equipo Thermo-Almega acoplado a un microscopio Olympus BX51, empleando un láser verde de 532 nm, detector CCD, grating de 2.400 líneas/mm y rango analítico entre 440 y 1.600 cm⁻¹. Se trabajó con apertura espectrográfica de 25 μm pinhole, 5 exposiciones y tiempo de exposición de 60s.

3.3.4 Análisis Infrarrojo

Se analizaron muestras seleccionadas de esmeralda mediante espectroscopia infrarroja. Las muestras fueron orientadas con el eje c perpendicular a la dirección de la radiación. Estos análisis fueron realizados en el Centro de Desarrollo Tecnológico de la Esmeralda CDTEC y se centraron en la determinación relativa de H₂O Tipo I y II de los micro-canales del berilo.

La espectroscopia infrarroja se realizó en un equipo FT-IR Thermo Nicolet 6700 con fuente IR, detector DTGS/KBr, beamsplitter de KBr, resolución de 4 cm⁻¹ y rango analítico entre 600 y 7.500 cm⁻¹. Se empleó un polarizador de radiación de ZnSe con ángulos de máxima y mínima absorción a 120° y 210° respectivamente.

3.3.5 Análisis UV-VIS-NIR

Se analizaron muestras seleccionadas de esmeralda mediante espectroscopía de absorción UV-VIS-NIR. Al igual que en los análisis IR, las muestras fueron orientadas con el eje c perpendicular a la dirección de la radiación. Los análisis fueron realizados en el

Centro de Desarrollo Tecnológico de la Esmeralda CDTEC y el objetivo fue determinar las transiciones electrónicas de los electrones externos de los elementos cromóforos mediante las bandas de absorción y de emisión.

Los análisis se realizaron en un equipo GGTL D-C 3 Multi-Source Research UV-VIS-NIR con fuentes de xénon y halógena de alta potencia, esfera de integración de 15 cm de diámetro, accesorio de polarización, espectrofotómetro CCD de doble canal, rango de lectura entre 240 y 1100 nm, resolución de 0.6 nm y 200 scans.

3.4 Procesamiento de datos

El procesamiento de datos consistió fundamentalmente en un análisis exploratorio de datos y estadística descriptiva con diferentes medidas de tendencia central y de dispersión. Dada la naturaleza composicional de los análisis geoquímicos y al problema de la suma constante (datos cerrados), se realizó la apertura de datos mediante transformaciones logarítmicas según Aitchison (1986).

Adicionalmente, se realizó un análisis estadístico multivariado mediante matrices de correlación, análisis por componentes principales PCA y análisis Cluster, con el objetivo de determinar los ensamblajes de elementos o firmas geoquímicas de cada distrito y/o cinturón. El procesamiento estadístico y geoestadístico se realizó en R, y algunos gráficos en ioGAS y GCDTKit. (Janoušek, Farrow, & Erban, 2006; R Core Team, 2014).

4. OBSERVACIONES PETROGRÁFICAS

El análisis petrográfico de tres secciones delgadas pertenecientes a las minas Tequendama y Puerto Arturo, distrito de Muzo implicó el conteo de 300 puntos, identificando a los minerales primarios con el símbolo (I), a los minerales secundarios con (II) y minerales accesorios. En el estudio se determinaron texturas, asociaciones mineralógicas y secuencias de cristalización para la mineralización. Finalmente, se realizó la clasificación textural la roca según Folk (1954).

4.1 Mina Tequendama

La roca caja de la muestra M-T-10 se clasifica texturalmente como limolita arcillosa (Folk, 1954) con estructura plano paralela dada por capas muy finas, clasto soportada y cristales de tamaños que varían entre arcilla y limo (0.0025 – 0.0150 mm). Se diferenciaron principalmente dos capas, una enriquecida en cristales de cuarzo, albita, moscovita, sericita y poca materia orgánica (Figura 17 A, C) y otra enriquecida en materia orgánica, calcita y pirita (Figura 17 B, C). Los cristales de cuarzo (I) (15%), son anhedrales a subhedrales con fuerte extinción ondulante y bordes irregulares. Los cristales de albita (I) (30%), son euhedrales a subhedrales levemente sericitizados y los cristales de calcita (I) (15%) son anhedrales con birrefringencia mayor del tercer orden y alto relieve. La matriz arcillosa (I) (15,8%) presenta formas tabulares a subhedrales, y la materia orgánica (10,8%) se observa de tonalidades oscuras a rojizas. Como minerales accesorios se observa a la pirita (5%) en forma cúbica y circón (trazas).

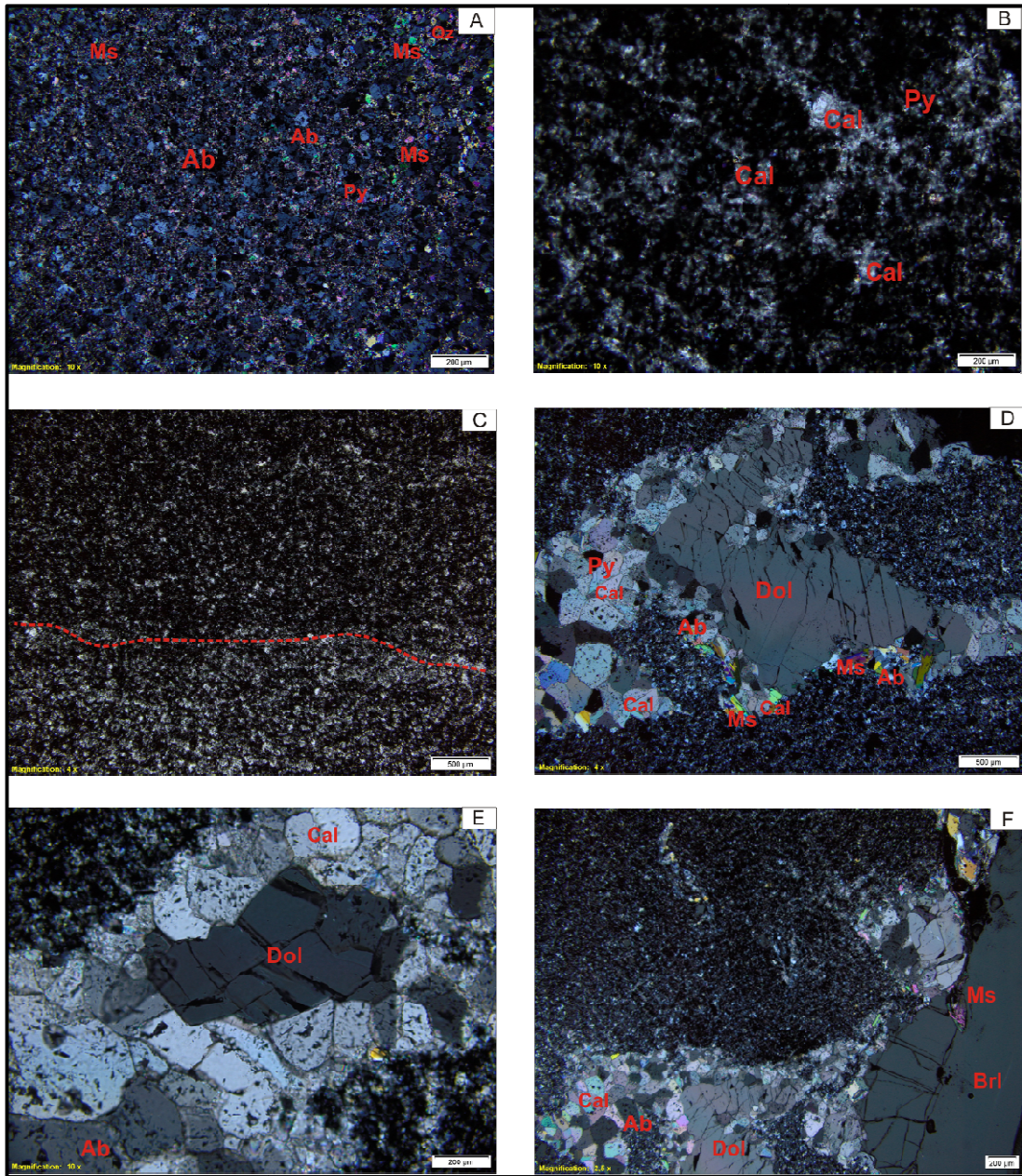


Figura 17. Microfotografías de roca encajante y mineralización de la mina Tequendama muestra M-T-10 (A) Lámina constituida por cristales de albita (Ab), cuarzo (Qtz) y pirita (Py) en matriz de moscovita (Ms). (B) Capa muy fina de calcita (Cal), pirita inmersos en matriz de materia orgánica + arcillas? (C) Capa muy fina marcada con línea roja, parte inferior capa finade Ab + Qz + Py + MS, parte superior capa fina de Cal + Py+ materia orgánica + arcillas. (D) Vena de Ab + Cal ± Dol ± Py ± Brl ± Ms (E) y (F) Cristal de berilo (Brl) subhedral en otra área de la vena de Ab + Cal ± Py ± Dol± Brl ± Ms. (Símbolos de minerales Kretz R. 1983 y Spear F.S. 1993).

La roca es cortada por una vena de 8 mm rellena principalmente de albita + calcita ± dolomita ± pirita ± moscovita ± berilo. Los cristales de berilo son subhedrales, incoloros y de relieve bajo a medio. La albita es subhedral a euhedral con macla polisintética,

generalmente, entre los cristales de calcita. La calcita es subhedral de altos tonos de birrefringencia. La dolomita a diferencia de la calcita, se presenta más euhedral, de alto relieve y en cristales individuales.

El orden de cristalización de los cristales en la vena es: albita(II) - calcita (II) – pirita (II) – dolomita (II) – berilo (II) – moscovita (II)? (Figura 17 D, 1E, 1F).

4.2 Mina Puerto Arturo

Se analizaron dos muestras de la Mina Puerto Arturo. La muestra M-PA-1 es una esparita carbonosa limosa (Folk, 1954) grano soportada con tamaño de grano limo a arena muy fina (0,0040 – 0,080 mm). Se encuentra constituida principalmente de calcita (I) (72%), poco contenido de plagioclasa (15%) (I) y materia orgánica (13%). Los cristales de calcita presentan forma subhedral redondeada a subredondeada y se encuentran en contacto cóncavo – convexo con la albita. Los cristales de plagioclasa son subhedrales subredondeados, alterados levemente a calcita y sericita. Eventualmente son encontrados lentes de materia orgánica, pirita y algunos circones (Figura 18 A).

La vena que corta la roca, se caracteriza por presentar albita (II) + calcita (II) ± dolomita (II) ± berilo. La albita se muestra euhedral a subhedral con macla polisintética y fuertemente alterada a calcita; la dolomita presenta forma euhedral y exfoliación romboédrica bien marcada. El berilo se presenta en cristales individuales prismáticos incoloros con bajo relieve en tamaños mayores a 10 mm (Figura 18 B, C y D). Para los cristales que rellenan la vena, el orden de cristalización es albita (II) – calcita (II) – dolomita (II) - berilo.

En la muestra M-PA-2 la roca caja es una micrita limosa (Folk, 1954), de tamaño de grano arcilla a limo, constituida por cristales de calcita (30%), cuarzo (8%), arcillas (32%) y materia orgánica (30%). La roca se encuentra cortada por dos familias de vetillas y una vena.

La primera familia de vetillas presenta tamaños entre 0.031mm y 0.200 mm y están rellenas de albita + calcita ± pirita. La segunda familia presenta tamaños de 0.0030 a 0.0050 mm, están constituidas por albita ± cuarzo ± calcita y cortan a la primera familia de vetillas (Figura 19A).

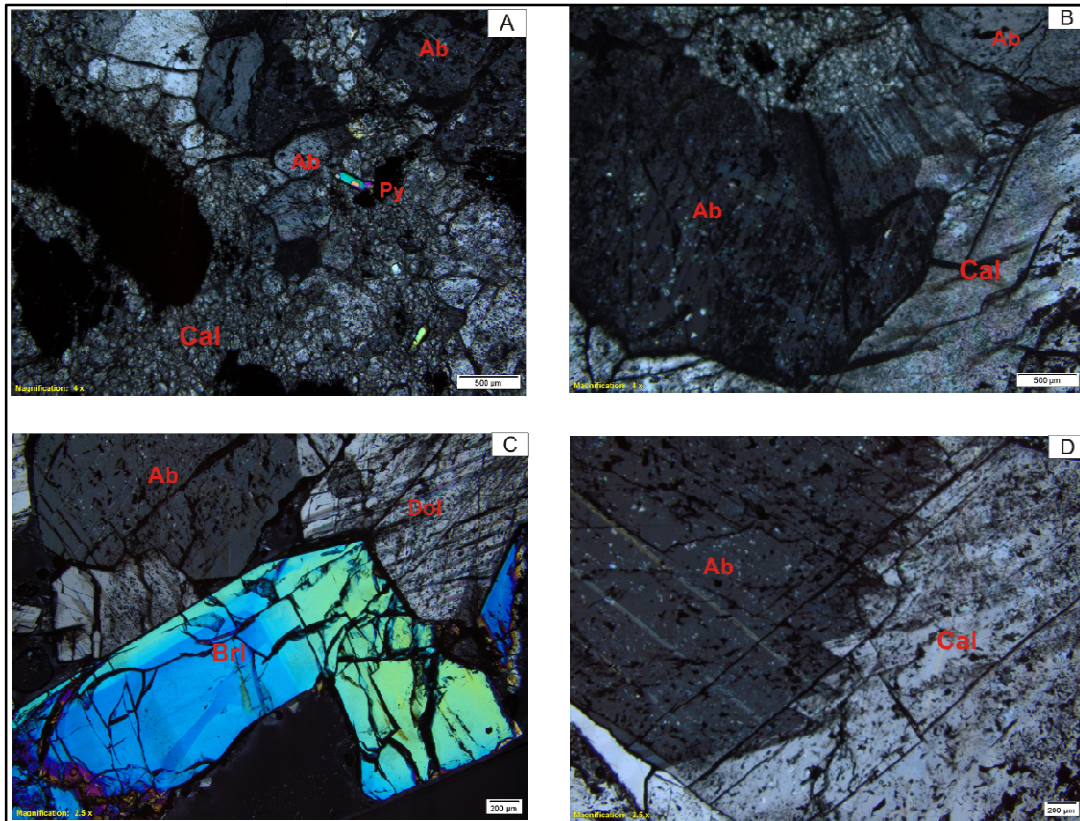


Figura 18. Microfotografías muestra M-PA-1. (A) Roca caja constituidos por calcita (Cal), albita (ab), pirita (Py) y lentes de materia orgánica. (B) Cristales de Ab + Cal de la vena. (C) Cristales de albita, dolomita (Dol) y berilo (Brl) en la vena. (D) Cristal de albita alterado por calcita. (Símbolos de minerales Kretz, R. 1983 y Spear, F.S. 1993).

La vena presenta cristales de dolomita \pm albita \pm cuarzo \pm berilo. Los cristales de berilo se presentan prismáticos, incoloros y con bajo relieve en tamaños que varían entre 5 mm a 20 mm. (Figura 19 B, C, D). La albita es euهدral a subهدral con o sin macla polisintética, y se presenta siempre en asociación con calcita. Los cristales de calcita por su parte, se observan subهدrales a anهدrales en su mayoría con aspecto terroso, algunas veces es destacable su exfoliación romboédrica y pliegues *kink – band*. La dolomita por el contrario es euهدral, de alto relieve y se presenta como cristales independientes. La secuencia de cristalización para la vena es albita – cuarzo – dolomita – berilo.

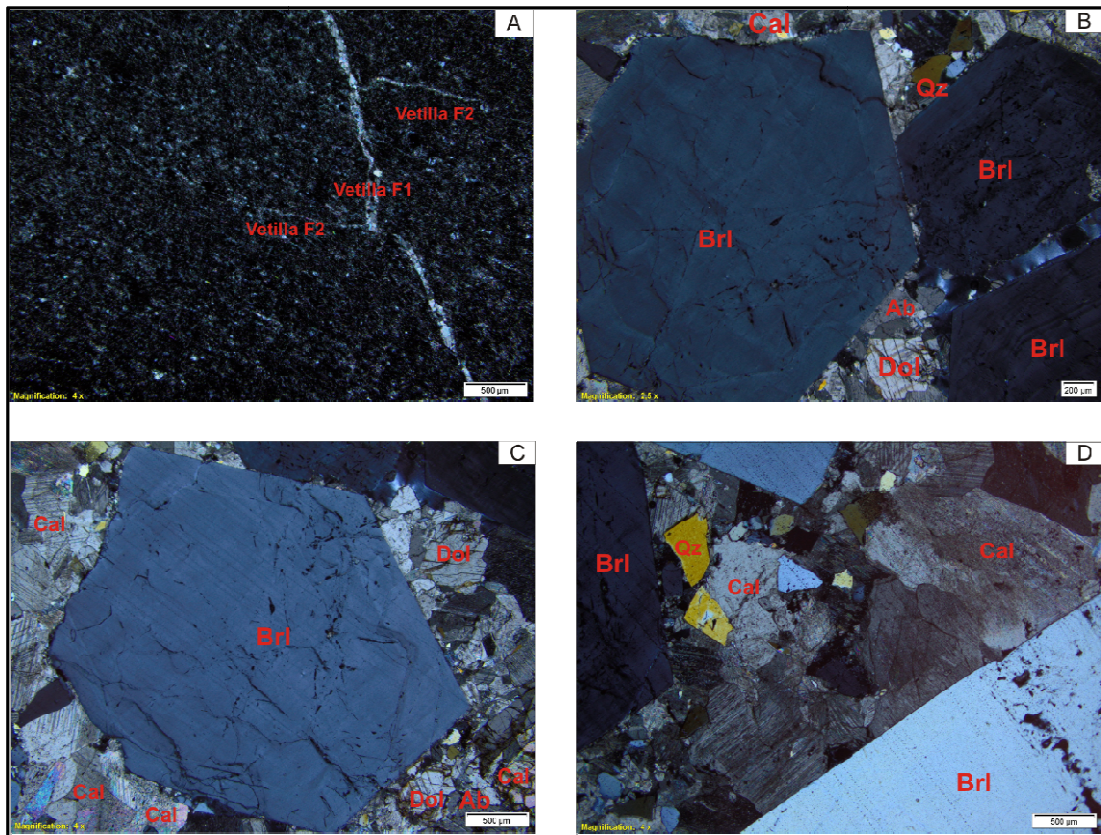


Figura 19. Microfotografías muestra M-PA-2. (A) Micrita limosa, cortada por dos familias de vetillas. Vetillas de familia 1 (F1) de $Ab + Cal \pm Py$ cortan a vetillas de familia 2 (F2) $Ab + Cal \pm Qtz$. (B) (C) (D) Cristal de Berilio (Brl), asociado a cristales de albita (Ab), dolomita (Dol), cuarzo (Qtz), en vena. (Símbolos de minerales Kretz, R. 1983 y Spear, F.S. 1993).

5. GEOQUÍMICA DE LAS ESMERALDAS COLOMBIANAS

En este capítulo discutimos las características cristal químicas generales de las esmeraldas, el estado actual de la geoquímica de esmeraldas colombianas, y una descripción breve de algunos depósitos de otros orígenes. También se muestran algunas diferencias entre los resultados obtenidos de la geoquímica de esmeraldas, mediante Fluorescencia de rayos X y LA-ICP-MS. Posteriormente, se abordan los resultados del procesamiento estadístico de los datos geoquímicos de las esmeraldas analizadas, que involucran la clasificación general de berilos en función de la concentración de metales alcalinos, transformación de los datos composicionales, determinación de la matrices de correlación de Pearson, análisis Cluster y PCA. Por último, se realiza una discriminación para cada cinturón esmeraldífero y distrito minero empleando nuevamente las herramientas estadísticas mencionadas anteriormente.

5.1 Geoquímica de las esmeraldas colombianas y de otros orígenes – estado actual

La distribución de elementos traza en esmeraldas y relaciones del tipo Ga-Fe, Cs-Sc y Na/Li-Cs/Ga permitieron en algunos casos, asignar la procedencia geográfica específica (Schwarz 1992; Schwarz D. 2011). En general, bajas concentraciones de Fe y metales alcalinos con respecto a sus similares de Zambia y esmeraldas sintéticas hidrotermales, son características de esmeraldas colombianas (Schmeter 1993).

Análisis químicos por LA-ICP- MS en esmeraldas colombianas han reportado valores intermedios de la relación V/Cr = 0.2-10, valores de metales alcalinos bajos (8.400ppm) y contenidos variables de Ga (entre 5-50 ppm) y muy bajos de Fe (150-2.200 ppm) y Cs (5-30 ppm) (Schwarz D. 2011).

Análisis químicos mediante microsonda electrónica en esmeraldas de los distritos mineros de Muzo, Coscuez, Yacopí, Chivor, Somondoco y Gachalá con un número de muestras por distrito de 20, 7, 11, 14, 4 y 4 respectivamente (Schwarz 1992) reportan relaciones V/Cr entre 0.9 y 1.3 para Muzo, Coscuez, Yacopí y Gachalá, y relaciones comparativamente bajas para Chivor y Somondoco 0.45-0.47. Asimismo, concentraciones bajas de Fe para Muzo, Gachalá y Chivor (700-1000 ppm), intermedias para Yacopí y Coscuez (1700-1900 ppm) y altas para Somondoco (3000 ppm). En cuanto a Na y Mg, Gachalá presentó las concentraciones más bajas (2500 y 3400 ppm respectivamente), en tanto que Yacopí (10000 ppm Mg y 7000 ppm Na) y Coscuez (10000 ppm Mg y 8000 ppm Na) presentaron los valores más elevados. En los diagramas de dispersión Schwarz (Schwarz 1992) sugiere que el Mg^{2+} está remplazando isomórficamente al Al^{3+} octaédrico, que las concentraciones de Na^+ y Al^{3+} varían inversamente y que cuando un metal divalente remplace isomórficamente al Al^{3+} octaédrico también se incorporará Na^+ en los canales de la estructura del ciclosilicato. También se sugiere que el Fe^{2+} y Fe^{3+} remplazan isomórficamente al Al^{3+} y que las concentraciones de Mg^{2+} y Na^+ varían proporcionalmente debido a sustitución acoplada.

Bosshart (Bosshart 1991) reporta concentraciones medidas por microsonda electrónica en esmeraldas colombianas de Na y Mg de 0.7 y 0.6 wt% respectivamente, los cuales son contenidos muy bajos al compararlos con esmeraldas de otros orígenes, relaciones V/Cr alrededor de 0.33 y concentraciones de Fe relativamente bajas (entre 0.1 y 0.3 wt%). El autor afirma que los cromóforos que pueden generar color verde en el berilo son los metales de transición: Cr, V, Fe, Ni, Mn, Co y Cu, pero que el Co y Cu, parecen estar ausentes en las esmeraldas y las concentraciones de Ni y Mn pueden no tener efectos en el color en presencia de Cr y V. Esto debido a que concentraciones muy bajas de Cr^{3+} (25 ppm) enmascararían completamente la presencia de V y Fe.

Existen varios trabajos de análisis químico sobre esmeraldas de diversos orígenes en Europa, Asia, Suramérica y África, realizados mediante análisis por microsonda electrónica. En el depósito Byrud (Eidsvall) en Noruega (Rondeau 2008), se reportan concentraciones relativamente altas de V (2,44 wt.% V_2O_3), moderadas de Cr (0,33 wt.% Cr_2O_3) y relaciones V/Cr de hasta 24,3. Adicionalmente, bajas concentraciones de Mg y Na (0,1 wt% como óxidos), Rb (21-61 ppm), Cs (35-127 ppm) y Fe (467-1024 ppm). Para

esmeraldas de Afganistán se han reportado valores de 0.27 wt.% de FeO, 0.22 wt.% de MgO, 0.21 wt.% de Na₂O y bajas relaciones de V/Cr 0.4 (Bowersox G. 1991). Para el depósito de Capoeirana en Brasil, se referencian valores relativamente altos de Na (Na₂O 1.41 wt.%) y Mg (MgO 1.80 wt.%), valores intermedios para Fe (FeO 0.54 wt.%), y relaciones muy bajas de V/Cr 0.06 (Epstein 1989). En Zimbabue (Mina Sandawana), se reportan concentraciones de Na₂O entre 2.07-2.41 wt.%, MgO entre 2.52-2.75 wt.%, Cs₂O entre 0.06-0.10 wt.% y FeO entre 0.45-0.82 wt.%, además de relaciones muy bajas V/Cr 0.05.

Las investigaciones de diversos autores (Stockton 1984; Bosshart 1991; Schwarz D. 2011) no discriminan los distritos mineros ni las minas de las esmeraldas colombianas analizadas, tampoco indican el número de muestras analizadas, lo que no permite resultados estadísticamente confiables a cerca de la población. Adicionalmente, no se describen las condiciones bajo las cuales fueron realizados los análisis ni se aborda el tema de la toma de muestra (Bosshart 1991; Schwarz 1992; Schwarz D. 2011), factor este último, muy importante, puesto que la veracidad de los resultados es función directa de la trazabilidad de la procedencia geográfica de las muestras. Una debilidad intrínseca de los análisis semi-cuantitativos (e.g. microsonda electrónica) es que presentan valores relativos, son difíciles de calibrar, con elevados límites de detección, es un análisis de la superficie del mineral y excluyendo una serie de elementos trazas potencialmente indicativos de la fuente. Al contrario, técnicas con bajos límites de detección como LA-ICP-MS permiten ampliar el rango y la confiabilidad de los elementos trazas relevantes.

En el desarrollo de la investigación, la geoquímica de esmeraldas se abordó en primera instancia mediante Fluorescencia de rayos X (XRF) puesto que es una técnica analítica no destructiva, no se requiere preparación de la muestra en detalle, es una técnica rápida y de relativo bajo costo, sin embargo, los resultados obtenidos no fueron óptimos debido a las limitaciones de esta técnica para detectar elementos livianos como Be y Li (o detectarlo solo a partir de % como Na y Mg), altos límites de detección y al tratarse de un análisis total, no es posible seleccionar zonas “limpias” de inclusiones en el berilo, por ende, en el análisis se incluyen también inclusiones como sulfuros y carbonatos (entre otros minerales), muy típicas en las esmeraldas colombianas.

Los análisis fueron realizados en un espectrómetro de Fluorescencia de rayos X de energía dispersiva EDXRF EPSILON 5 PANALYTICAL equipado con un tubo de rayos X de Sc-W y un detector de Ge (77K), empleando parámetros fundamentales como método de cuantificación, tiempos de lectura de 840s y entrada manual de Be 13,15 %wt. Los elementos analizados fueron: Al, Si, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Tl, Ba y Cs.

A continuación se presentarán de forma condensada y simple, algunos ejemplos donde es posible contrastar los resultados obtenidos mediante LA-ICP-MS y XRF y, donde es evidente la total inconsistencia de los datos obtenidos por ambas metodologías, salvo el caso de algunos metales de transición.

Para el caso de elementos livianos, donde el límite de detección de XRF es bastante elevado (orden wt %), se observa un comportamiento extremo de los XRF-resultados en relación a los resultados obtenidos por LA-ICP-MS (ver Figura 20) dado que más del 90% de los resultados están bajo el límite de detección, y por otro lado, las muestras que presentan datos, están en un rango de concentración con un orden de magnitud superior a los resultados de LA-ICP-MS.

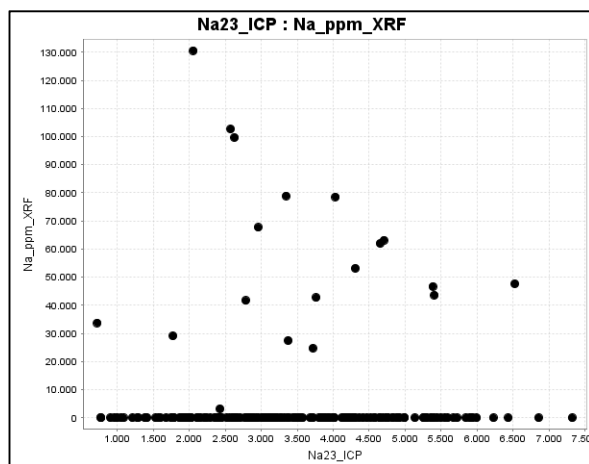


Figura 20. Variación de la concentración de Na-XRF vs Na-LA-ICP-MS en muestras de esmeralda.

Esta misma tendencia se mantiene para el caso de Mg, presentando datos bajo el límite de detección en la mayoría de lecturas y al mismo tiempo, datos con un orden magnitud arriba de las concentraciones reportadas por LA-ICP-MS.

El comportamiento con los elementos mayores mejora un poco y las unidades de concentración obtenidas por la dos metodologías son comparables, sin embargo, para el caso de Al, el dispersograma es bastante errático y no es posible observar ninguna tendencia, además, en los diagramas de boxplot, se observa una diferencia importante en cuanto a la dispersión de los datos, siendo significativamente mayor para LA-ICP-MS, pero obteniéndose medias bastante comparables (ver Figura 21).

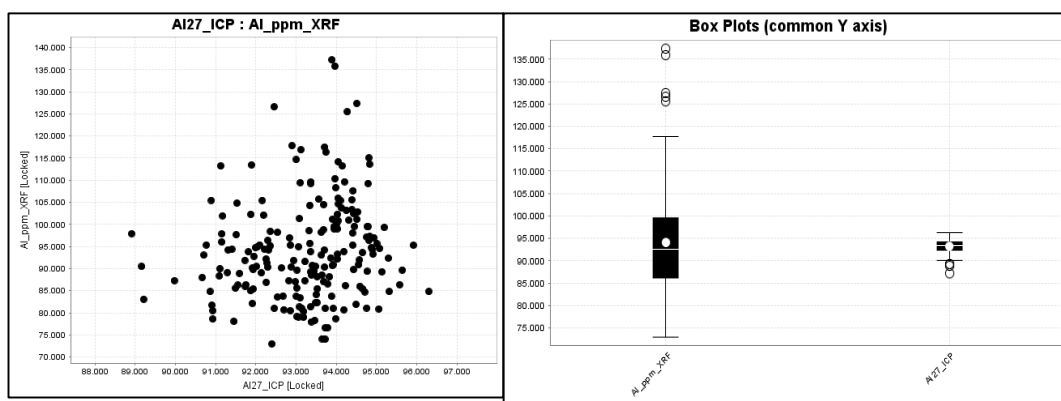


Figura 21. Variación de la concentración de Al-XRF vs Al-LA-ICP-MS en muestras de esmeralda (izquierda) y diagramas boxplot Al-XRF vs Al-LA-ICP-MS (derecha).

El comportamiento para los demás elementos analizados es muy parecido al caso de Al, un dispersograma errático y sin ninguna tendencia clara, más allá que el orden de magnitud en las unidades es comparable. Se presentaron algunas excepciones, específicamente en los elementos cromóforos V, Cr y Fe y también para el Ga. Para estos elementos el dispersograma si mostró una relación directa con una tendencia lineal clara, sin embargo, los resultados obtenidos por XRF siempre estuvieron sobreestimados en relación con los resultados de LA-ICP-MS, mostrando valores en la mediana siempre superiores (ver Figura 22). Los resultados obtenidos por XRF para Fe muestran sin embargo, una desviación mucho más pronunciada con respecto a V y Cr en el dispersograma y las medias de Cr presentaron las mayores diferencias con 2.840 ppm mediante XRF y 1.137 ppm por LA-ICP-MS.

En conclusión, para la mayoría de elementos los análisis realizados por XRF no son compatibles o comparables con los realizados mediante La-IPC-MS, salvo casos especiales presentados por V, Cr, Fe y Ga. Esto se debe, entre otras razones, a la naturaleza puntual del análisis por LA-ICP-MS vs en análisis total de XRF, dado que no es posible seleccionar una zona de análisis libre de inclusiones en la muestra, y en este

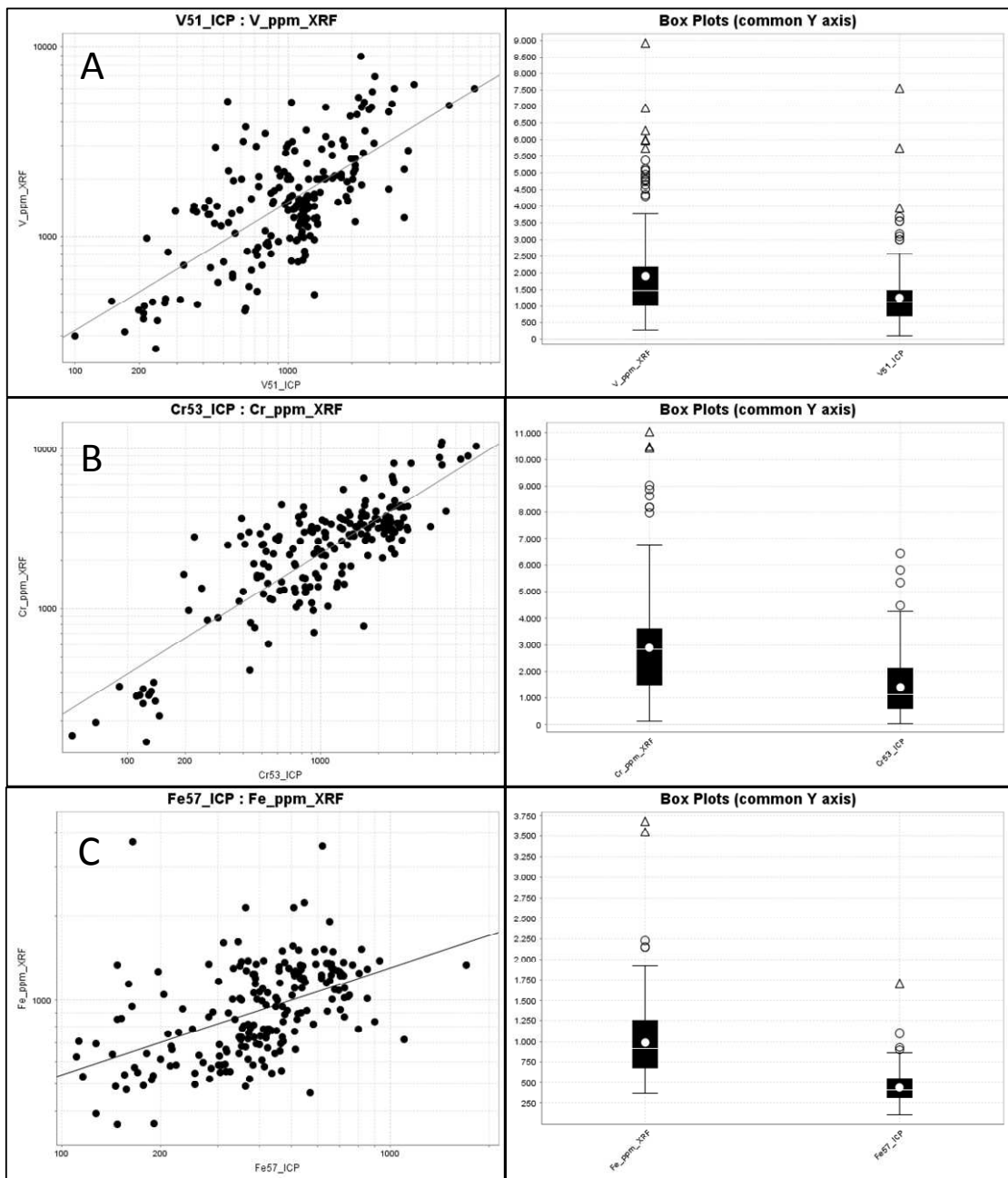


Figura 22. A. Variación de la concentración de V-XRF vs V-LA-ICP-MS en muestras de esmeralda (izquierda) y diagramas boxplot V-XRF vs V-LA-ICP-MS (derecha). **B.** Variación de la concentración de Cr-XRF vs Cr-LA-ICP-MS en muestras de esmeralda (izquierda) y diagramas boxplot Cr-XRF vs Cr-LA-ICP-MS (derecha). **C.** Variación de la concentración de Fe-XRF vs Fe-LA-ICP-MS en muestras de esmeralda (izquierda) y diagramas boxplot Fe-XRF vs Fe-LA-ICP-MS (derecha).

sentido, el resultado del análisis incluye el aporte de elementos foráneos. La presencia de sulfuros es evidente por XRF, con reportes de SO_3 entre 200-2.000 ppm al igual que de carbonatos, con reportes de CaO entre 100-10.000 ppm; elementos que por LA-ICP-MS

no fueron detectados como es de esperarse en un análisis de berilo en un área libre de inclusiones. Igualmente, los resultados obtenidos por XRF para Fe mostraron una desviación positiva más pronunciada en el dispersograma con respecto a V y Cr, lo cual podría atribuirse a la presencia de inclusiones de pirita en las muestras.

5.2 Procesamiento estadístico de los datos geoquímicos de las esmeraldas

Como se mencionó en el numeral anterior (5.1), las investigaciones geoquímicas realizadas sobre esmeraldas hasta el momento presentan limitantes importantes, y es que los análisis fueron realizados por metodologías semi-cuantitativas como microsonda electrónica (salvo un caso particular); adicionalmente, el análisis de 1 o 2 muestras de alguna mina en particular, dificulta el obtener conclusiones validas, dada la baja representatividad de la población que se desea estudiar. Por eso, el presente trabajo representa un avance, porque a partir de los resultados geoquímicos de 229 muestras de esmeralda, colectadas en 16 minas de los distritos mineros de Muzo, Coscuez, Quípama, Chivor y Gachalá (ver Tabla 2, Figura 12 y Figura 13 de la metodología) se pudo realizar un procesamiento estadístico de un dataset representativo que además, gracias al uso de LA-ICP-MS incluye más elementos traza con un límite de detección mucho más bajo (orden ppb). Este dataset permite el uso sensato no solamente de la estadística descriptiva y univariada, sino también multivariada, como el análisis de componentes principales y el análisis cluster.

5.3 Consideraciones estadísticas iniciales

De acuerdo con los datos obtenidos mediante LA-ICP-MS, se cuantificaron 16 elementos traza adicionales a Be, Al y Si (esenciales) en las muestras de esmeralda, y es importante discutir de manera breve, donde se pueden encontrar alojados dichos elementos en la estructura de las esmeraldas. En este sentido, el cociente entre el radio del catión (RC) sobre el radio del anión (RA) es una base simple y bastante útil para conocer el número de coordinación del catión y por ende generar una idea clara de donde se puede ubicar en la estructura cristalina. En primer lugar, los cationes trivalentes Cr^{3+} , V^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} presentan radios cristalinos de 0.755, 0.78, 0.76 y 0.88 Å respectivamente (ver Tabla 5) y cocientes RC/RA entre 0.41-0.73 lo que indica un número de coordinación 6 y estructura

atómica octaédrica. En este sentido, es muy probable que estos metales traza se encuentren haciendo reemplazo isomórfico con el Al^{3+} (octaédrico dada su similitud en estado de oxidación y en el radio iónico). Metales divalentes con concentraciones apreciables como Fe^{2+} , Mn^{2+} y Mg^{2+} (y Ni^{2+} , Zn^{2+} en menor concentración) presentan cocientes RC/RA entre 0.41-0.73 igualmente, y dado que las cargas difieren en tan solo una unidad con el Al^{3+} y sus radios iónicos son muy similares, estarían probablemente haciendo reemplazamiento isomórfico con el Al^{3+} al igual que los cationes trivalentes.

Tabla 5. Radio cristalino para algunos elementos teniendo en cuenta el estado de oxidación, configuración electrónica y número de coordinación. Tomado de R. D. Shannon Acta Cryst. (1976) A32, 751-767.

ION	OX. State	Elec. Config.	Coord. #	Spin State	Crystal Radius
Al +3	3	2p 6	4		0,53
Al +3	3	2p 6	6		0,675
Be +2	2	1s 2	4		0,41
Cr+3	3	3d 3	6		0,755
Cs+1	1	5p 6	6		1,81
Cs+1	1	5p 6	8		1,88
Cs+1	1	5p 6	12		2,02
Fe+2	2	3d 6	4	HS	0,77
Fe+2	2	3d 6	4	HS	0,78
Fe+2	2	3d 6	6	LS	0,75
Fe+2	2	3d 6	6	HS	0,92
Fe+3	3	3d 5	4	HS	0,63
Fe+3	3	3d 5	6	LS	0,69
Fe+3	3	3d 5	6	HS	0,785
Ga+3	3	3d 10	4		0,61
Ga+3	3	3d 10	6		0,76
Ge+4	4	3d 10	4		0,53
Ge+4	4	3d 10	6		0,67
K+1	1	3p 6	6		1,52
K+1	1	3p 6	8		1,65
K+1	1	3p 6	12		1,78
Li+1	1	1s 2	4		0,73
Li+1	1	1s 2	6		0,9
Mg+2	2	2p 6	4		0,71
Mg+2	2	2p 6	6		0,86
Mn+2	2	3d 5	4	HS	0,8
Mn+2	2	3d 5	6	LS	0,81
Mn+2	2	3d 5	6	HS	0,97
Mn+4	4	3d 3	4		0,53
Mn+4	4	3d 3	6		0,67
Na+1	1	2p 6	6		1,16
Na+1	1	2p 6	8		1,32
Na+1	1	2p 6	12		1,53
Ni+2	2	3d 8	4		0,69
Ni+2	2	3d 8	4		0,63
Ni+2	2	3d 8	6		0,83
O-2	-2	2p 6	4		1,24
O-2	-2	2p 6	6		1,26
Rb+1	1	4p 6	6		1,66
Rb+1	1	4p 6	8		1,75
Rb+1	1	4p 6	12		1,86
Sc+3	3	3p 6	6		0,885
Sc+3	3	3p 6	8		1,01
Si+4	4	2p 6	4		0,4
Ti+4	4	3p 6	4		0,56
Ti+4	4	3p 6	6		0,745
Ti+4	4	3p 6	8		0,88
V+3	3	3d 2	6		0,78
V+4	4	3d 1	6		0,72
V+4	4	3d 1	8		0,86
Zn+2	2	3d 10	4		0,74
Zn+2	2	3d 10	6		0,88

En adición a lo anterior, la Figura 23 muestra una correlación inversamente proporcional entre la concentración de aluminio y los metales divalentes y trivalentes mencionados anteriormente, lo que refuerza aún más la probable presencia de estos metales en posiciones octaédricas reemplazando isomórficamente al Al^{3+} .

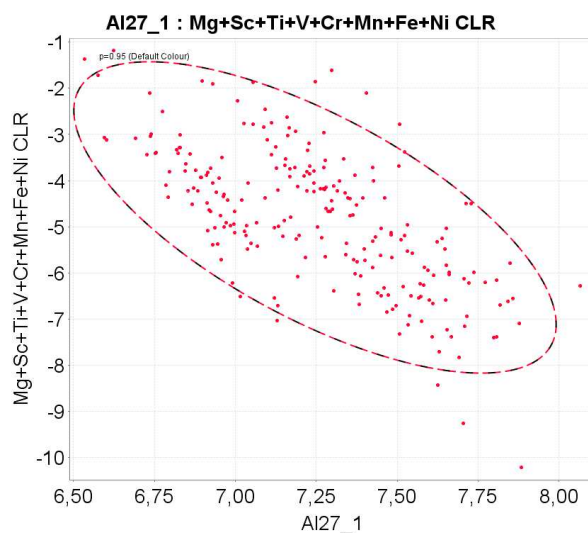


Figura 23. Variación de la concentración de los metales di y tri-valentes $\text{Mg+Sc+V+Cr+Mn+Fe+Ni}$ en función de la concentración de Aluminio.

El intercambio de iones trivalentes por Al^{3+} mantiene el balance de carga del cristal, sin embargo, cuando se trata de iones divalentes como Fe^{2+} , Mn^{2+} y Mg^{2+} se genera un desbalance en la carga y esta debe ser compensada por una sustitución acoplada de un catión monovalente (Groat et al. 2008), este es el caso de los metales alcalinos Na^+ , K^+ , Rb^+ y Cs^+ los cuales presentan radios iónicos de 1.53, 1.78, 1.86 y 1.99 Å y cocientes RC/RA mayores a 1, lo que indica un número de coordinación 12, sin embargo, en la estructura de los berilos estos iones de gran tamaño se acomodan en los micro-canales con diámetros de 2.8 Å en la posición 2b y 5.1 Å en la posición 2a. La importante correlación entre Na^+ y Mg^{2+} (ver Figura 24) confirmaría la sustitución acoplada entre un metal divalente (Mg) y un monovalente (Na) reemplazando al aluminio en la estructura para conservar el balance de carga. En general, se observa la misma tendencia entre los cationes monovalentes de mayor concentración como Fe^{2+} , Mn^{2+} y Mg^{2+} y los metales alcalinos (ver Figura 25).

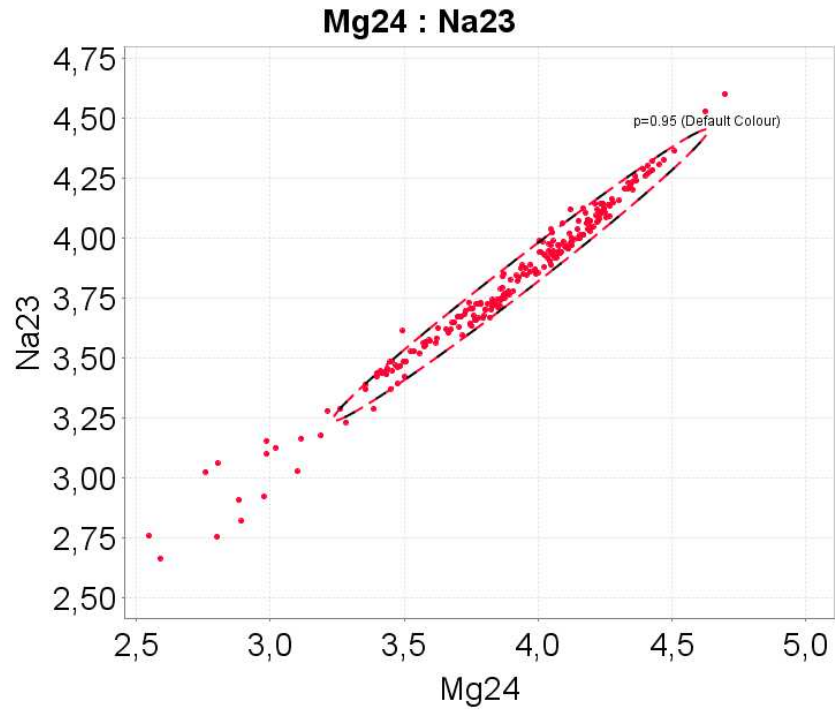


Figura 24. Variación de la concentración de Na en función de la concentración de Mg.

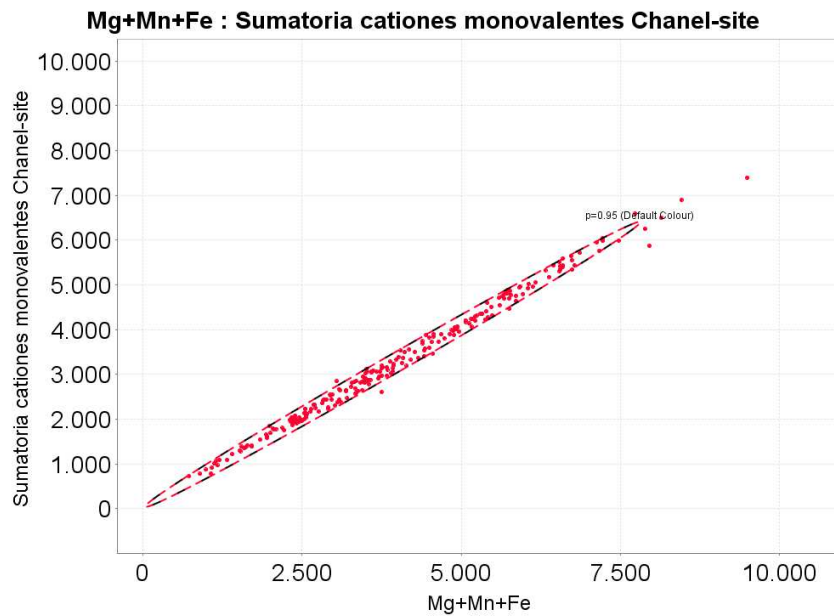


Figura 25. Variación de la concentración de metales monovalentes en función de la concentración de Mg+Mn+Fe.

5.4 Resultados del procesamiento estadístico

Los resultados se presentarán de manera sistemática, desde lo más general, como la distribución de los datos y examinando cuales variables aportan más información, hasta los resultados de la estadística multivariada con las diferentes asociaciones o ensamblajes de elementos para cada zona en particular. Asimismo, se presentarán las zonas estudiadas, a una escala regional, incluyendo toda el área esmeraldífera, pasando por cada cinturón y distrito minero hasta llegar a algunas minas en particular.

Las distribuciones de los elementos analizados son muy variadas. La mayoría de elementos traza presentaron lo que podría ser una distribución log-normal, este es el caso de Sc, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn y Ti. El Be, Si y Ge presentaron una distribución normal, el Al, una distribución asimétrica negativa y Na, Mg asimétrica positiva. Por último el Li, K, Ga, Rb y Cs presentaron distribuciones bimodales y multimodales. Los gráficos con las distribuciones de cada una de las variables, junto con algunos parámetros estadísticos relevantes, se encuentran en el ANEXO A. A continuación se presentan algunos histogramas representativos (Figura 26):

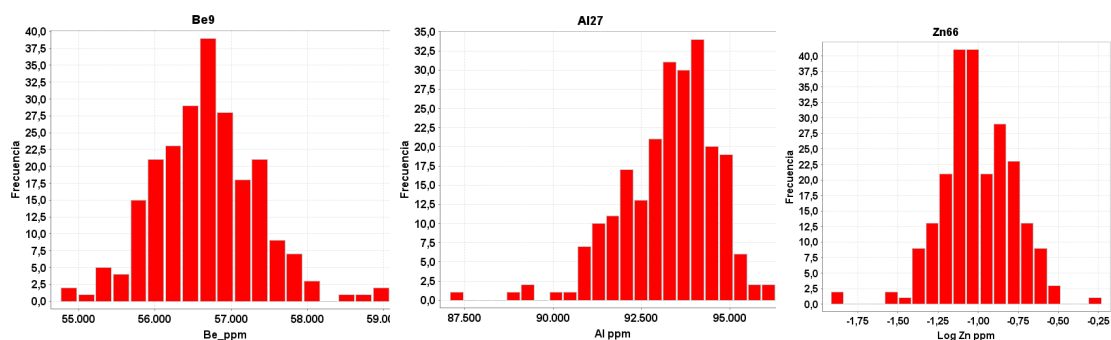


Figura 26. Histogramas de Be (distribución normal), Al (asimétrica negativa) y Zn (lognormal).

La variabilidad es una forma de determinar la “información” que aporta cada variable y como se mencionó anteriormente, el coeficiente de variación CV es un parámetro estadístico independiente de la magnitud de los datos y por ende, muy útil al comparar la variabilidad de diferentes variables sin importar su unidad de medición.

Empleando el coeficiente de variación robusto (CVR), las variables con la mayor variabilidad (superior a 100%) son K, Sc, Ti, Ni, Rb, seguidas de Li, Na, Mg, V, Cr, Mn, Fe,

Zn, Ga, con variabilidades superiores a 50%. El Ge presentó un CVR de 27 y, por último, los elementos mayores Be, Si, Al presentaron variabilidades casi nulas, menores a 1.5%.

5.5 Clasificación de berilos

Los valores obtenidos para los elementos principales y algunos menores (ver Tabla 6) se encuentran, en términos generales, en el rango normal de los berilos lo que confirma la utilidad de LA-ICP-MS para el análisis de berilos y esmeralda en particular, además de contar con bajos límites de detección.

Tabla 6. Parámetros estadísticos básicos de las muestras de esmeralda analizadas por LA-ICP-MS y seis berilos de referencia. **Berilo 1:** Berilo rico en metales alcalinos, Pegmatita, Mohave Country, Arizona. **Berilo 2:** Berilo blanco, Oberfalz Alemania. **Berilo 3:** Cristal de aguamarina, Cherlovaya Gora USSR. **Berilo 4:** Esmeralda sintética Chatham. **Berilo 5:** Berilo alcalino azul calidad gema, Mina Maxixe, Minas Gerais, Brasil. **Berilo 6:** Esmeralda, Zambia.

Elemento	n	Mediana wt%	SD	Max	Min	Berilo1 wt%	Berilo2 wt%	Berilo3 wt%	Berilo4 wt%	Berilo5 wt%	Berilo6 wt%
SiO ₂	229	66,67	0,18	67,34	66,23	59,52	65,75	65,60	64,30	62,52	62,23
BeO	229	15,72	0,19	16,40	15,20	12,49	12,50	13,82	13,20	11,30	11,90
Al ₂ O ₃	229	17,66	0,25	18,19	16,45	10,63	19,75	18,60	18,65	18,08	15,41
Na ₂ O	229	0,4114	0,1851	0,9869	0,0969	1,16	0,56	0,10	0,56	1,28	2,63
MgO	229	0,5456	0,2746	1,4408	0,0965	2,16	0,01	0,07	0,10	0,25	0,76
Li ₂ O	229	0,00961	0,00437	0,02643	0,00531	0,23	-	0,00	-	0,98	-
K ₂ O	229	0,00098	0,00172	0,00742	0,00010	0,16	0,48	0,09	0,21	-	2,89
Rb ₂ O	229	0,00014	0,00014	0,00069	0,00003	-	-	-	-	-	-
Cs ₂ O	229	0,00115	0,00043	0,00222	0,00041	6,68	-	0,02	-	2,80	-
V ₂ O ₅	229	0,18917	0,15637	1,34738	0,01781	-	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	229	0,17904	0,15215	0,93949	0,00757	0,09	-	-	2	-	0,33
Fe ₂ O ₃	229	0,05529	0,03103	0,24435	0,00991	2,08	0,17000	0,13000	0,30000	0,03000	0,04000
Sc ₂ O ₃	229	0,01842	0,01785	0,11994	0,00015	-	-	-	-	-	-
TiO ₂	229	0,00019	0,00097	0,00751	0,00002	0,05	0,03000	-	0,05000	-	-
MnO	229	0,00003	0,00002	0,00010	0,00000	0,29	0,03000	-	-	-	0,02
NiO	229	0,00001	0,00003	0,00031	0,00000	-	-	-	-	-	-
ZnO	229	0,00001	0,00001	0,00007	0,00000	-	-	-	-	-	-
Ga ₂ O ₃	229	0,00297	0,00140	0,00828	0,00116	-	-	-	-	-	-
GeO ₂	229	0,00003	0,00001	0,00006	0,00001	-	-	-	-	-	-
CaO	229	-	-	-	-	0,11	0,3	0,25	0,73	0,22	0,31

La presentación de los resultados en wt% y óxidos de metales se hizo para facilitar la comparación entre los resultados del trabajo y los reportes de literatura. En este sentido se muestran berilos de diferente naturaleza como berilos ricos en metales alcalinos (berilo 1), berilo blanco (berilo 2), aguamarina (berilo 3), esmeralda sintética (berilo 4) y esmeralda de Zambia (berilo 6).

Teóricamente, el berilo puro tiene una concentración de SiO₂ de 67 wt%, 19 %wt Al₂O₃ y 14 %wt de BeO. La mediana de los valores obtenidos en los cristales de esmeralda analizados es de 66.67 wt% SiO₂ y en las muestras de referencia varía entre 59.5 y 65.7

wt%. En aluminio el valor medio de Al_2O_3 fue de 17.66 wt% y en las muestras de referencia el valor varía entre 10.63 y 19.75 wt%, mientras que la mediana de BeO fue de 15.72 wt% mostrando un enriquecimiento de 1.72 wt% con respecto al valor teórico, mientras que el valor para las muestras de referencia oscila entre 11.30 y 13.82 wt% de BeO.

Por otro lado, se ha propuesto un esquema de clasificación para berilos de pegmatitas graníticas (ver Tabla 7) con base en la variación de metales alcalinos, sin tener en cuenta las características físicas y morfológicas del mineral (Hawthorne & Cerný 1977). Esta clasificación a pesar de no contemplar la ocurrencia de berilos en un ambiente sedimentario-hidrotermal, es un buen punto de partida para una clasificación inicial de las muestras estudiadas.

Tabla 7. Clasificación de berilos en función de la variación de metales alcalinos – Berilos de pegmatitas graníticas (Hawthorne & Cerný 1977).

	Clasificación	Concentración metales alcalinos	Ocurrencia
1	Berilo libre de álcali	Concentración total de metales alcalinos <0.1 wt. %	Se encuentran en <i>vugs</i> de pegmatitas grafitosas y granitos con estructura tipo schlieren.
2	Berilo potásico empobrecido en álcali y berilo sodi-potásico	K predominante entre 0.5-1 wt. %	En pegmatitas con estructura tipo schlieren y <i>pockets</i> y en núcleos de cuarzo de cuerpos pegmatíticos.
3	Berilo sódico	Na predominante entre 0.5-1 wt. %	Se encuentran en pegmatitas con ensamblajes ricos en albita pero muy pobres en metales alcalinos raros.
4	Berilo Na-Li	Rangos de Na entre 0.0-2.0 wt. %, Li ≤ 0.6 wt. % y baja concentración de Cs	En pegmatitas que contienen litio.

5	Berilo Li-Cs	Alta concentración de Na y Li con Cs > 0.5 wt. %	En pegmatitas ricas en Li altamente diferenciadas con lepidolita ± pollucita y presencia de cristales hidrotermales en <i>vugs</i> .
---	--------------	--	--

La concentración media de Na expresada como óxido es de 0.4114 wt% y específicamente para las muestras del CEOC está en 0.56 wt% Na₂O lo que permite clasificarlas como Berilo sódico asociado a ensamblajes ricos en albita y pobres en metales alcalinos raros. En el CEOC el distrito con mayor concentración de Na es Muzo con 0.59 wt% seguido de Coscuez y Quípama con 0.53 y 0.50 wt% de Na₂O respectivamente. Por otro lado, las esmeraldas del CEOR presentan un valor medio de Na₂O de 0.30 wt% (0.29 y 0.32 wt% Na₂O para Chivor y Gachalá) lo cual las deja afuera del sistema de clasificación por estar arriba de 0.1 wt% y no pertenecer el grupo de berilo libre de álcali, y debajo de 0.5 wt% el cual es el mínimo para pertenecer al grupo de berilo sódico. Evidentemente, conocemos que estas muestras al igual que las del CEOC están asociadas a albita y la clasificación 3 de berilo sódico es la más adecuada así unas presenten valores por debajo de 0.5 wt%.

5.6 Transformación clr

Los datos no se trabajaron directamente, dado que por su naturaleza composicional pueden presentar falsas correlaciones por efecto del cierre. De las transformaciones logarítmicas disponibles para realizar la apertura de los datos, se empleó la transformación clr (centered logratio) dada la ventaja que presenta este método al no tener que sacrificar una variable como divisor y al mismo tiempo por ser el método con mejor comportamiento para datos geoquímicos en particular. A continuación, se muestra un ejemplo de la naturaleza composicional de los datos, al plotear dos elementos esenciales del berilo (Si-Al) y como por efecto del cierre, se observa una falsa correlación negativa (Figura 27); en esta misma figura, puede verse como, gracias a la apertura de los datos mediante la transformación clr, este efecto queda completamente corregido.

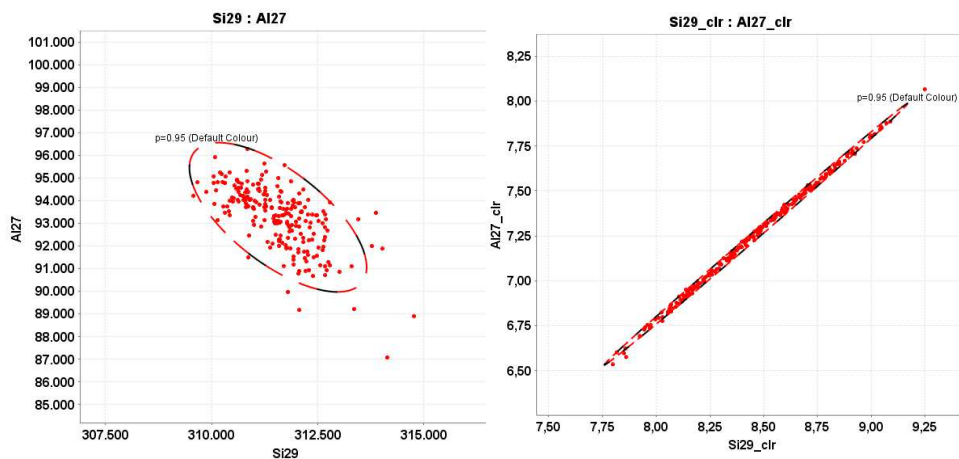


Figura 27. Dispersograma Si-AI para datos crudos (izquierda) y clr-transformados (derecha).

5.7 Matriz de correlación

La matriz de correlación de Pearson permite explorar el comportamiento de los datos de forma bivariada. Esta matriz está basada en el coeficiente de correlación de Pearson, el cual es una medida de la relación lineal entre dos variables. El análisis de correlación estima la extensión de dicha relación entre dos variables, siendo 1 la relación directa más fuerte, -1 la relación inversa, y 0 cuando las dos variables no presentan ninguna correlación. A continuación (Figura 28) se presenta la matriz de correlación de Pearson (1966) con los datos previamente clr-transformados (evitando falsas correlaciones) para la totalidad de las muestras de esmeralda:

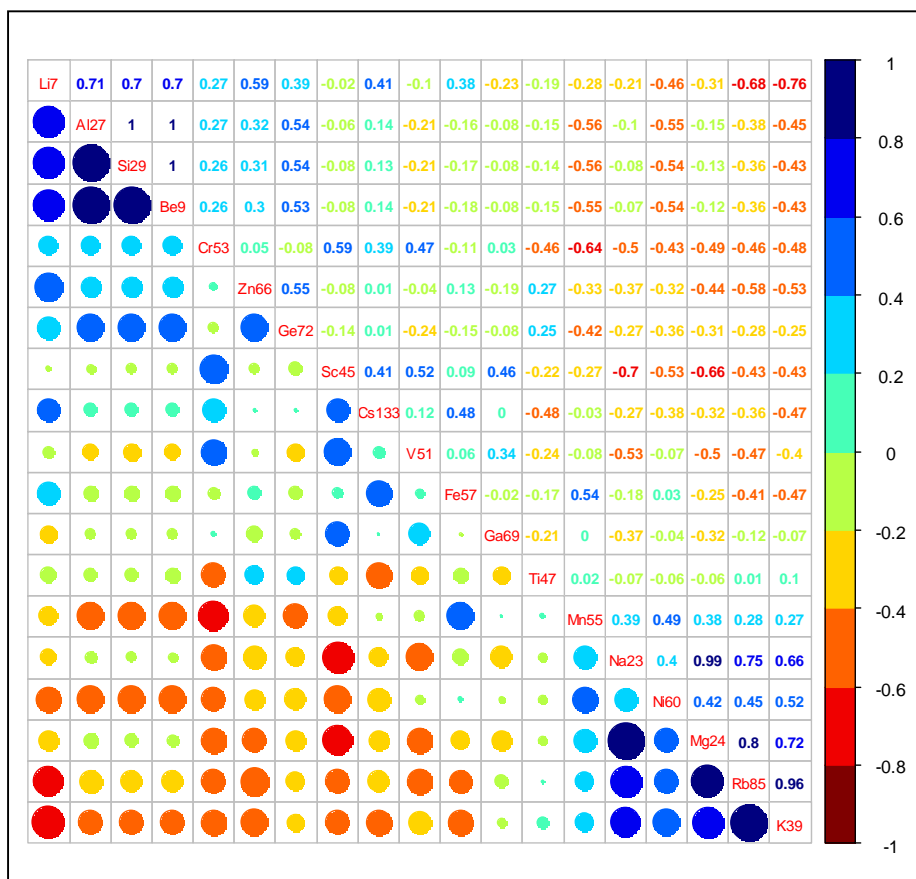


Figura 28. Matriz de correlación de Pearson (1966) con datos clr-transformados.

Con la matriz de correlación, es posible observar una correlación directa muy fuerte (coeficiente entre 0.8 y 1) entre los elementos esenciales del berilo Al-Si-Be y fuerte (coeficiente entre 0.6 y 0.8) entre el Li y estos 3 elementos. Igualmente, existe una marcada correlación directa entre los metales alcalinos K-Na-Rb y Mg. Por otro lado, el Li, presenta correlaciones inversas fuertes con K y Rb, y el Sc presenta el mismo comportamiento con el Mg y el Na, así como el Mn con el Cr. Cabe resaltar que este coeficiente presenta un comportamiento óptimo con distribuciones normales, no detecta otro tipo de relación que no sea lineal y no es una medida robusta.

5.8 Análisis Cluster

Aplicando el tratamiento estadístico multivariado, se realizó un análisis cluster jerárquico con método de enlace promedio de los elementos químicos determinados, donde el

dendrograma fue cortado para un número $k = 5$, resultando en 5 grupos clusters (Figura 29):

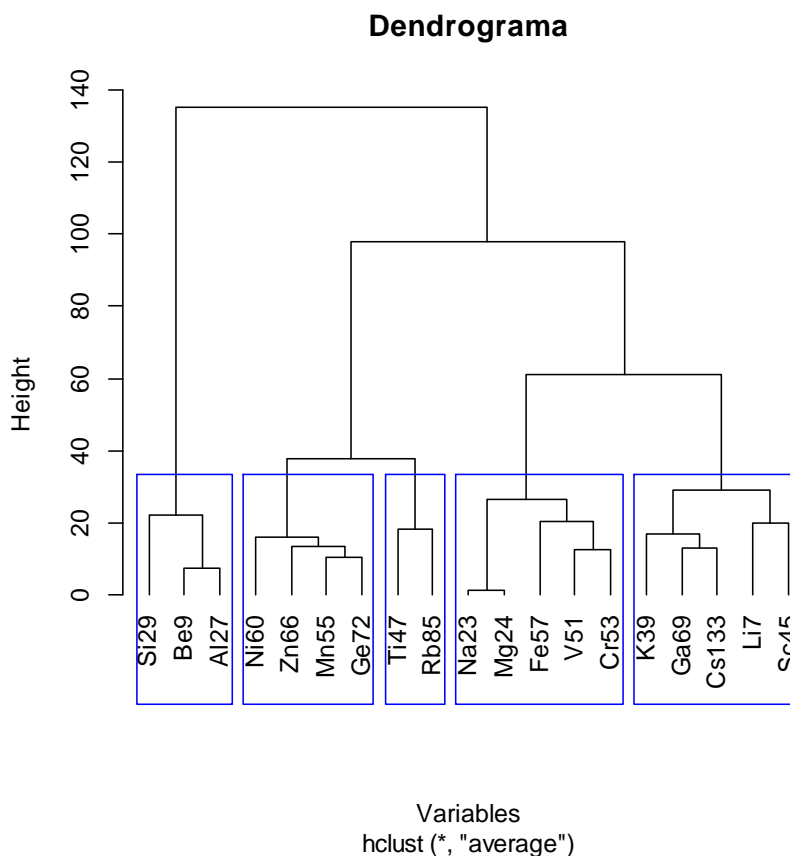


Figura 29. Dendrograma de variables con método linkage average y $k=5$ – datos cl-transformados.

El dendrograma muestra un cluster con variables completamente aisladas, las cuales corresponden a los elementos esenciales del berilo Al-Be-Si. Un segundo cluster agrupa a Ni-Zn-Mn-Ge con una similaridad cercana al cluster número 3 compuesto por Ti-Rb. El cuarto cluster muestra a las variables con mayor similaridad Na-Mg, agrupadas a los cromóforos Cr-V-Fe. El quinto grupo cluster presenta cierta similaridad con el cuarto, y agrupa a Li-Sc con K-Ga-Cs. El cluster de Al-Be-Si, coincide con la asociación presentada por la matriz de correlación de Pearson, al igual que la alta correlación entre Na y Mg.

Adicionalmente, se realizó un análisis cluster jerárquico con método de enlace promedio, esta vez para las **muestras de las diferentes localidades**, en el cual el dendrograma fue cortado para un número $k = 3$, resultando en 3 clusters (Figura 30):

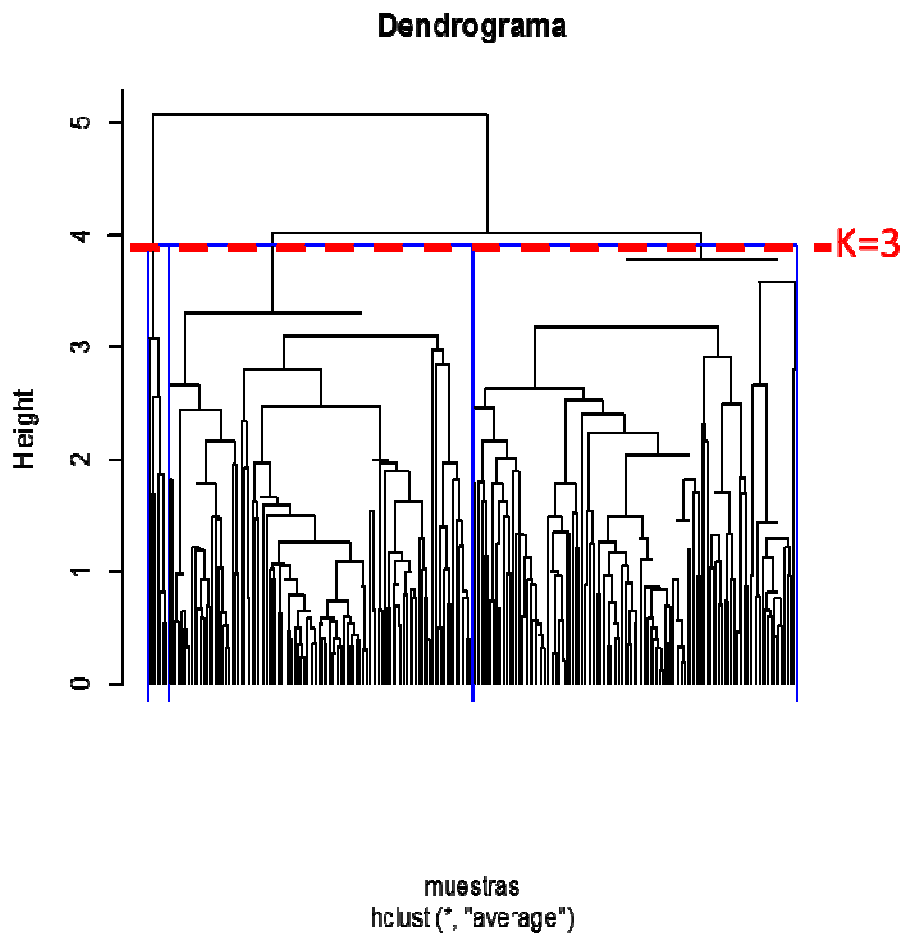


Figura 30. Dendrograma de muestras de las diferentes localidades con método linkage average y $k=3$ – datos clr-transformados.

Estos 3 clusters marcan muy bien los dos cinturones esmeraldíferos, el 1 y 2 corresponden al CEOR y el 3 al CEOC (Figura 31). Los cluster 1 y 2 muestran enriquecimiento relativo en Al, Sc y Cr, y particularmente el 1 en Li y el 3 en Ti y V. Por otro lado, el cluster 3, presenta enriquecimiento en Na, Mg, K, Mn, Ni, Ga y Rb.

Los dendrogramas y grupos cluster de la totalidad de las muestras, cinturones esmeraldíferos, distritos mineros y minas, puede consultarse en el ANEXO B.

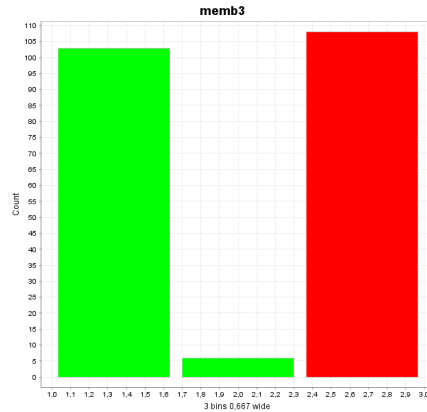


Figura 31. Distribución de muestras en cada uno de los cinturones esmeraldíferos para el análisis cluster k=3. En verde el CEOR y rojo CEOC.

5.9 PCA

Como segundo método de tratamiento estadístico multivariado se realizó un análisis por componentes principales PCA, tratando de reducir la dimensionalidad del *dataset* con la mínima pérdida de información o variabilidad posible y buscando ensamblajes de elementos característicos de la zona esmeraldífera en general. Dado que este análisis tiene como base la matriz de covarianza o correlación, es muy importante trabajar con los datos clr-transformados. A continuación se presenta el PCA de variables con los datos crudos y transformados, donde se evidencia la efectividad de la apertura lograda con la transformación clr (Figura 32).

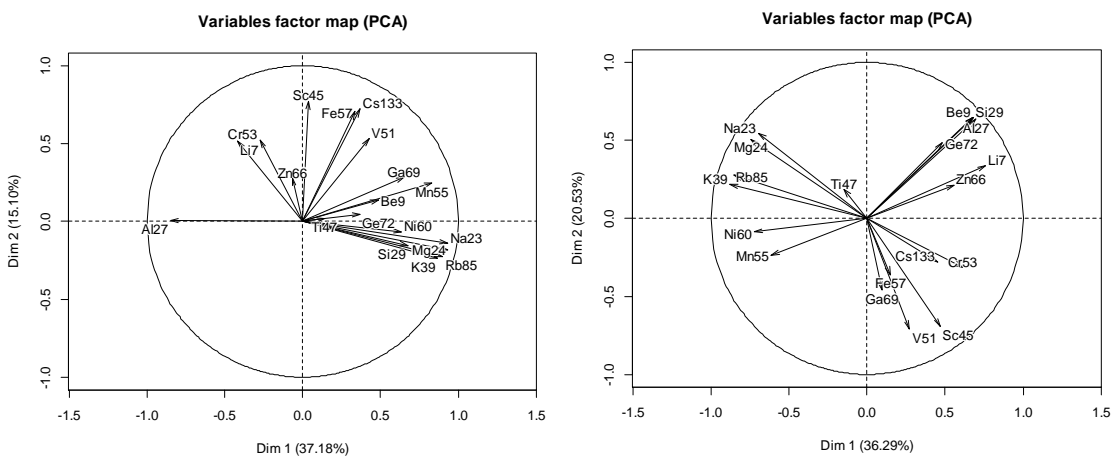


Figura 32. Biplot de variables del componente principal 1 vs. 2 para datos crudos (izquierda) y clr-transformados (derecha).

El PCA de variables confirma los ensamblajes recurrentes por las metodologías anteriores, entre Al-Si-Be, Na-Mg y Rb-K. Adicionalmente, está mostrando una correlación fuerte Li-Zn y moderada entre Cr-Cs, Ni-Mn y Sc-V-Fe-Ga. La información de Ti, no está contenida en ninguno de los dos componentes PC1 y PC2, y la información de Fe, Cs y Ga es limitada, dada la corta longitud de los eigenvectores para estas variables.

El PCA para las muestras (Figura 33) evidencia la efectividad del PC1 para discriminar los cinturones esmeraldíferos. Los scores de las muestras del CEOR están ubicados en los valores positivos del PC1, relacionados con Be,Si,Al,Li,Cr~Sc~Zn y las muestras del CEOC se encuentran ubicadas hacia valores negativos del PC1, mostrando afinidades entre Rb,K,Na,Mg,Ni,Mn. Adicionalmente, el componente principal 3 (PC3), separa muy bien las muestras del CEOR, que corresponden a los distritos de Chivor y Gachalá.

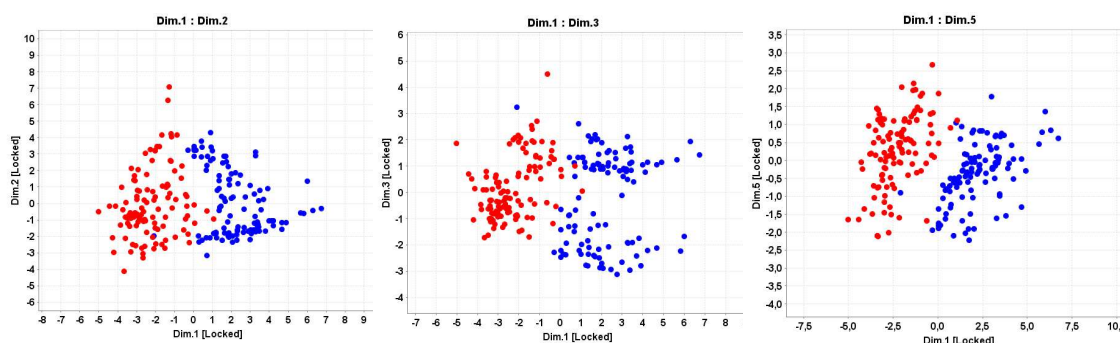


Figura 33. Scores del CEOR (azul) y CEOC (rojo) para el PC1 contra PC2 (izquierda), PC3 (centro) y PC5 (derecha) con datos clr-transformados.

Los componentes principales PC1, PC2 y PC3, también muestran una efectividad aceptable para separar algunos distritos mineros en particular (Figura 34). Quípama muestra una tendencia clara hacia valores positivos del PC2, correlacionados con Be,Si,Al,~Na,~Mg y valores negativos del PC1 mostrando afinidades Rb,K,Na,Mg,Ni,Mn. Asimismo, los distritos de Chivor y Gachalá se ubican en valores positivos de PC1 relacionados con Be,Si,Al,Li,Cr~Sc~Zn y se diferencian muy bien gracias al PC3, con Chivor ubicado en los valores negativos de PC3 correlacionado principalmente con Cr y parcialmente con Sc, K, Rb y Gachalá ubicado en los valores positivos del PC3, relacionado con Fe y parcialmente con Mn.

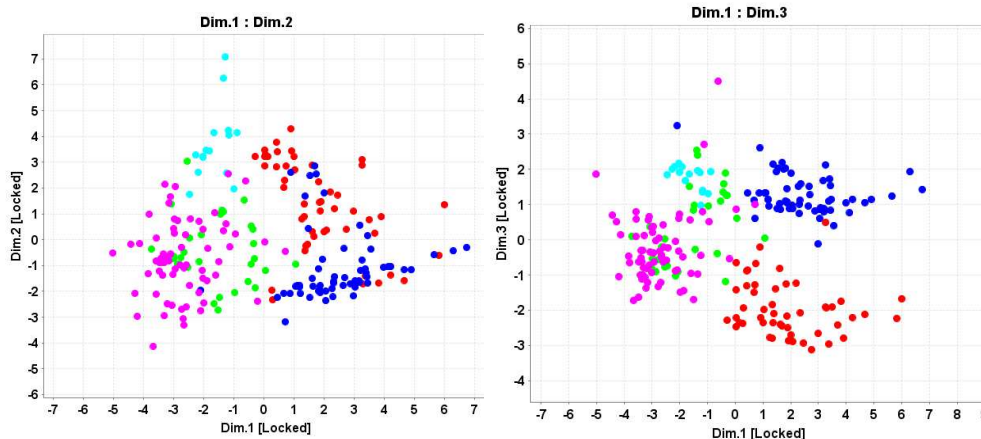


Figura 34. Scores de muestras de los distritos de Chivor (rojo), Coscuez (verde), Gachalá (azul), Muzo (magenta) y Quípama (cian) para el PC1- PC2 (izquierda) y PC1-PC3 (derecha).

Los ensamblajes elementales encontrados por análisis cluster y componentes principales, muestran una alta concordancia. Para el CEOC el ensamblaje muestra alta correlación entre Na-Mg-K-Mn-Ni-Rb y para el CEOR Al-Sc-Cr-Li por los dos métodos. En este sentido, puede afirmarse que los resultados son estables estadísticamente.

Los análisis de componentes principales de variables y muestras para los cinturones esmeraldíferos, distritos mineros y minas, puede consultarse en el ANEXO C.

5.10 Cinturones esmeraldíferos y distritos mineros de Muzo, Coscuez, Quípama, Chivor y Gachalá

Una herramienta del EDA muy útil para mostrar la distribución de los datos y comparar de manera rápida las medidas de dispersión y valor central es el boxplot. En la Figura 35 se presentan los boxplot de todas las variables estudiadas para cada cinturón esmeraldífero. El CEOC presenta enriquecimientos significativos en Na, Mg, K, Ni, Rb y moderados en Be, Si, Ti, Mn, Ga, Ge. Específicamente, el distrito de Muzo (ver boxplot de distritos en el ANEXO A) muestra concentraciones anómalas fuertes en K y Rb, moderadas en Na, Mg, Ni, Ga y empobrecimiento en Al y Cr. Coscuez, muestra igualmente concentraciones anómalas moderadas en Na, Mg, Ni, Ga y también en Li. El distrito de Quípama difiere en este comportamiento, y muestra valores anómalos marcados en Ti y un empobrecimiento marcado en V y Cr. Por otro lado, el CEOR presenta enriquecimientos relativos en Al, Li, Sc y Cr, con Chivor presentando concentraciones anómalas negativas fuertes en Mn y Fe y positivas en Al y Cr y Gachalá, una fuerte concentración en Li y moderada en Al, Cr, Sc,

Fe y Cs. Finalmente, elementos como K, Sc, Ti, Ga, Rb y Cs presentan una alta dispersión en el CEOC y Li, Ti y Cs en el CEOR.

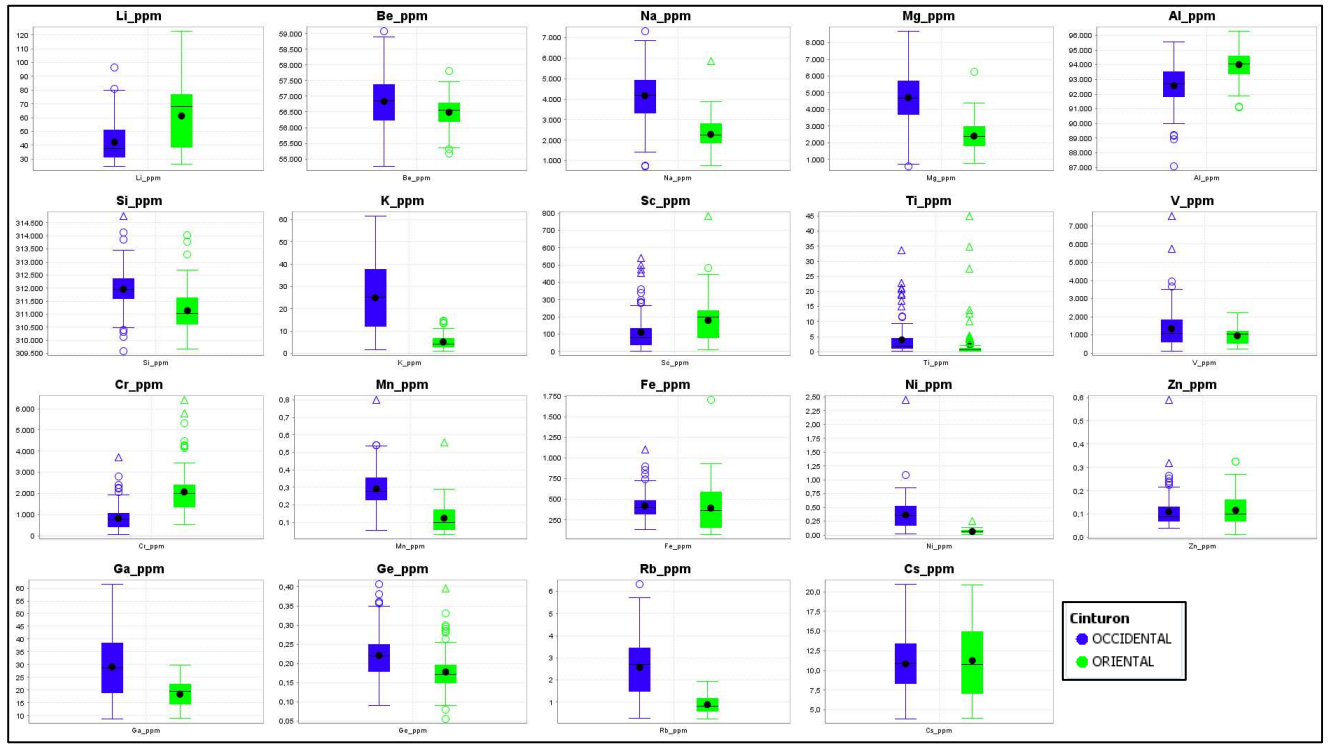


Figura 35. Boxplot de los elementos químicos para discriminar los 2 cinturones esmeraldíferos, en azul CEOC, verde CEOR.

Es posible que el enriquecimiento relativo en Al que presenta el CEOR, indique que en las minas analizadas de este cinturón, el reemplazamiento isomórfico de Al^{3+} por cationes divalentes (principalmente el Mg) y acoplado a la adición de metales alcalinos al microcanal (principalmente Na), se haya dado en menor grado que en el CEOC, y en este sentido, se presente igualmente, un enriquecimiento significativo en Na y Mg en el CEOC.

En las matrices de correlación de los cinturones esmeraldíferos (Figura 36 y Figura 37), se evidencia nuevamente la estructura Al-Be-Si, sin embargo, en el CEOC, el Li aparece correlacionado con los elementos esenciales y dada su afinidad altamente litófila, y su asociación natural con Be, este comportamiento no es inusual. En el CEOR por el contrario, el Li presenta un comportamiento errático sin ninguna correlación significativa, a pesar que el CEOR presenta un enriquecimiento relativo en Li en comparación con el CEOC. La correlación entre Na-Mg, Rb-K y Fe-Mn se mantiene en ambos cinturones, y en general, puede decirse que son correlaciones geoquímicas típicas, mas, si tenemos en cuenta la naturaleza marina de las rocas encajantes, y que el Na y Mg son los cationes

más abundantes en agua de mar y también la típica compatibilidad en el comportamiento geoquímico del Rb-K y Fe-Mn. Adicionalmente, el CEOC muestra correlaciones de Zn-Ge y V-Cr y el CEOR entre V-Sc-Ga y Cs-Mn.

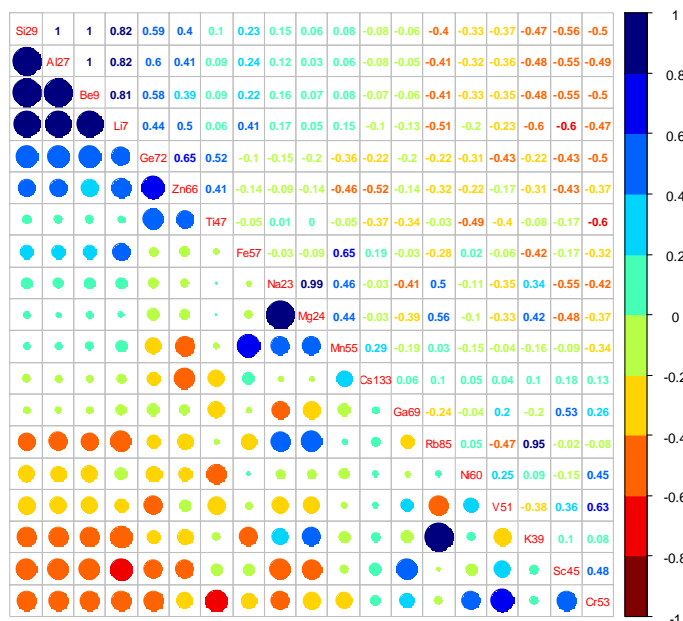


Figura 36. Matriz de correlación de Pearson CEOC datos clr-transformados.

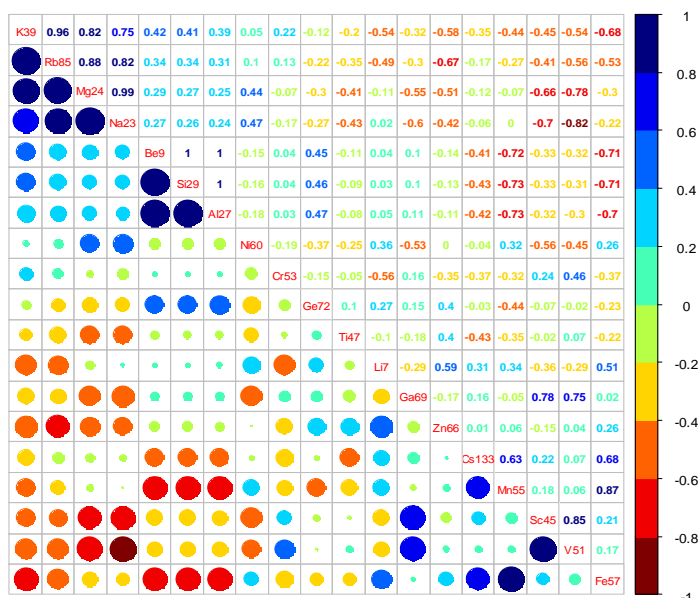


Figura 37. Matriz de correlación de Pearson CEOR datos clr-transformados.

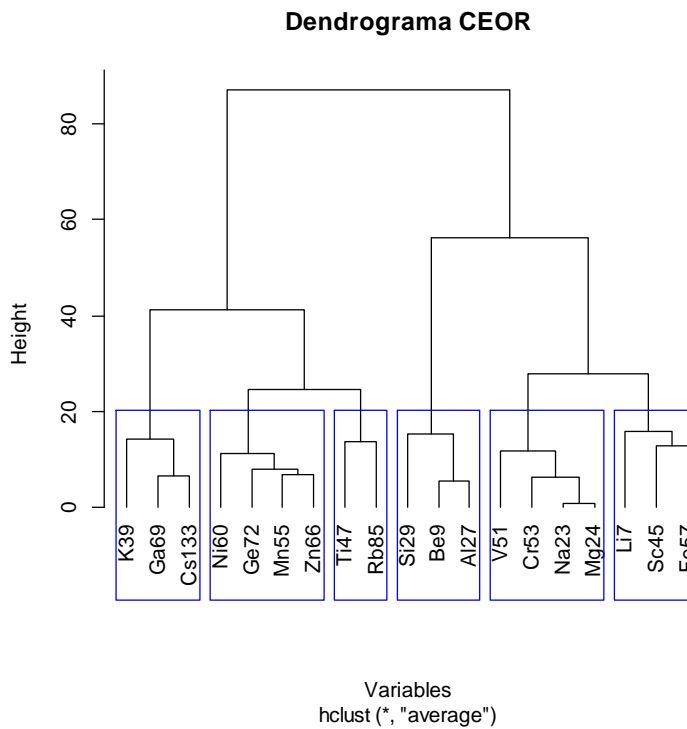
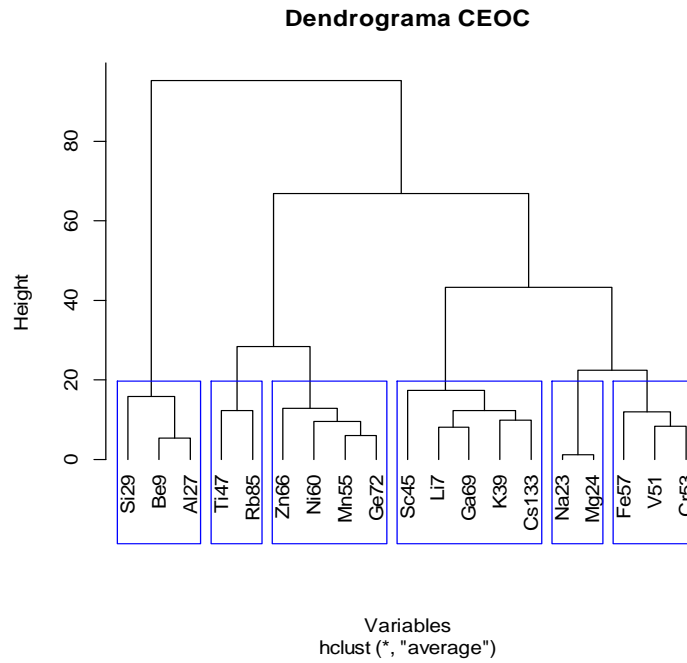


Figura 38. Dendrogramas de variables para el CEOC (arriba) y CEOR (abajo) con método linkage average y $k=6$.

Los dendrogramas de variables para los cinturones oriental y occidental (Figura 38), mantienen la estructura Al-Be-Si, sin embargo, el CEOC la mantiene en un cluster aislado mientras que en el CEOR, este cluster aparece unido a dos más: Na-Mg-Cr-V y Li-Sc-Fe. Igualmente, el Fe, que en el CEOC aparece ligado al cluster con los cromóforos Cr-V, en el CEOR aparece ligado a Li-Sc.

Otra diferencia importante que marca el CEOR, es la relación del cluster Cs-Ga-K al cluster Ni-Zn-Mg-Ge mientras en el CEOC persiste el cluster K-Cs-Ga-Li-Sc.

El cluster jerárquico realizado sobre las muestras del CEOC con $k=3$ (Figura 39), muestra un primer cluster correspondiente al distrito de Muzo y parcialmente a Coscuez, enriquecido en Na, Mg, K, Cr, Ni, Zn, Ge y Rb (ANEXO B). Un segundo grupo cluster, correspondiente esa vez, al distrito de Coscuez y parcialmente a Muzo, enriquecido en Li, V y Fe. Por último, el tercer cluster corresponde al distrito de Quípama, enriquecido en Ti y con concentraciones anómalas negativas de Sc, V, Cr, Ni, Ga.

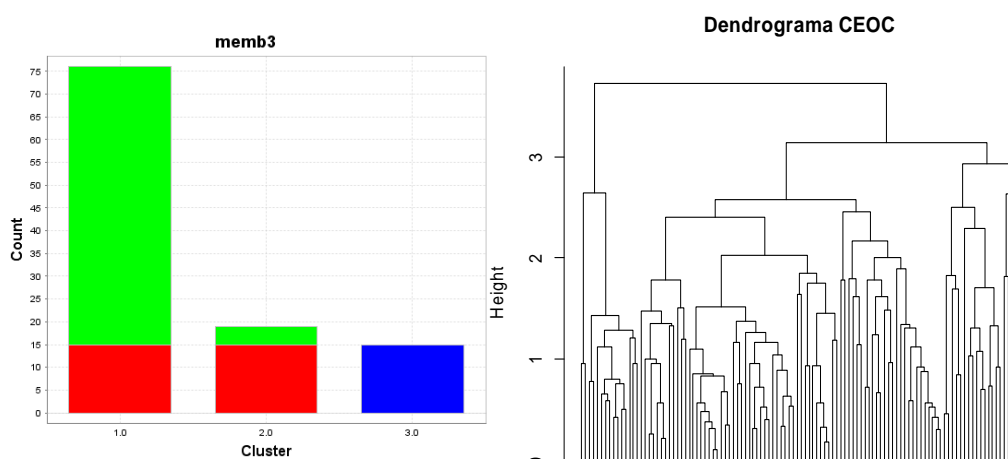


Figura 39. Distribución de muestras para Muzo (verde), Coscuez (rojo) y Quípama (azul) en el análisis cluster del CEOC con $k=3$.

Adicionalmente, en Coscuez el análisis cluster logra marcar muy bien las firmas geoquímicas de las minas La Paz y Abuela (Figura 40). El cluster 1 corresponde exactamente con la Mina Abuela y presenta una firma asociada a Be, Na, Mg, K, Rb, Sc, Ti, Zn y Ge. El segundo cluster corresponde con la mina La Paz y presenta una firma geoquímica asociada con Li, Al, V, Mn, Fe y Ni.

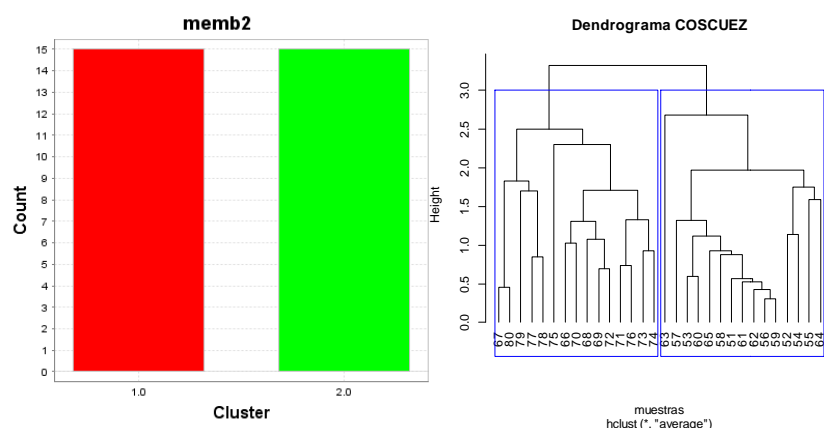


Figura 40. Distribución de muestras para La Paz (verde) y Abuela (rojo) en el análisis cluster de Ccscuez con $k=2$.

El cluster jerárquico realizado para el CEOR debió cortarse en $k=8$ (Figura 41) para obtener una buena separación de los dos distritos mineros. Los grupos cluster 1 a 5 corresponden a Chivor y los cluster 6 a 8 a Gachalá. Los grupos clusters correspondientes a Chivor presentan un enriquecimiento relativo el K y Rb (ANEXO B) y los 3 clusters correspondientes a Gachalá muestran enriquecimiento en Li, Mn, Fe y Cs.

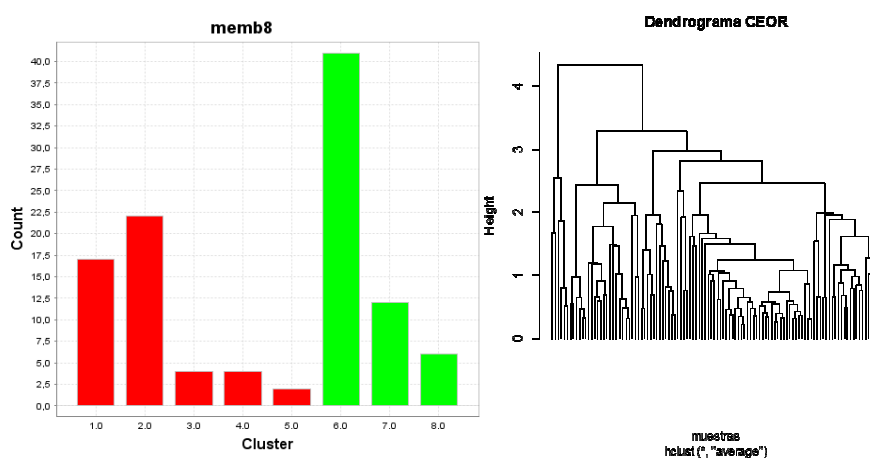


Figura 41. Distribución de muestras para Chivor (rojo) y Gachalá (verde) en el análisis cluster del CEOR con $k=8$.

El PCA para el CEOC presenta una efectividad aceptable para marcar los distritos mineros con los componentes PC1 y PC3 (Figura 42). Los scores de Quípama se ubican en valores positivos de PC1 correlacionados con Al-Si-Be-Li-Ge-Zn-Ti, Coscuez con la mina La Paz, se encuentra en valores positivos de PC3 relacionados con Mn-Fe-Cs y la mina Abuela con valores negativos de PC3 relacionados con \sim Ti-Zn-Ge. Por último, el

distrito de Muzo, se encuentra en valores negativos de PC1 relacionado con Cr-Sc~Rb-K y con un solapamiento leve con Coscuez (Abuela).

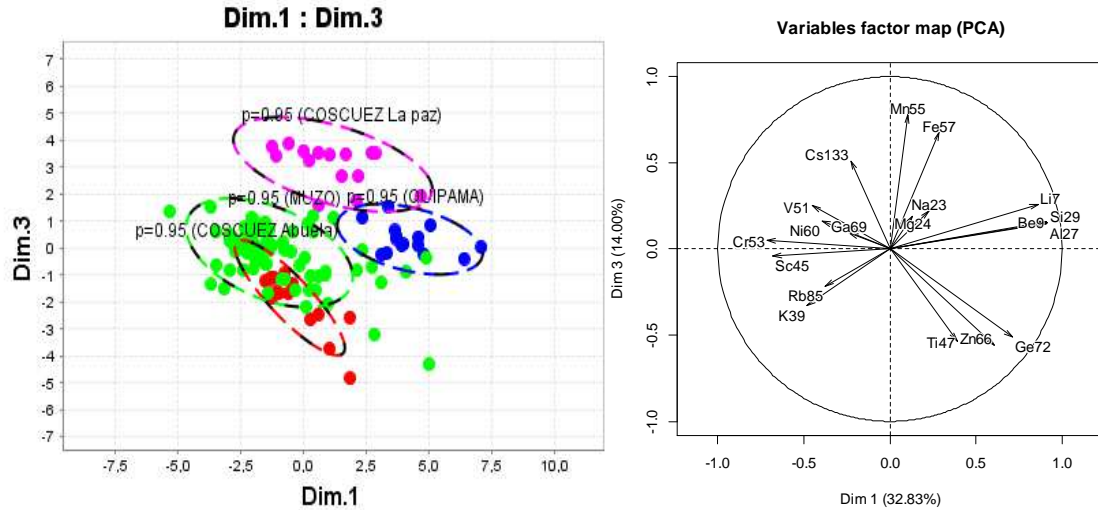


Figura 42. PCA de los componentes PC1 y PC3 para las muestras del CEOC: distritos de Quípama (azul), Muzo (verde), Coscuez-Abuela (rojo) y La Paz (magenta).

Para el CEOR, el PCA presentó mayor efectividad con los componentes principales PC1 y PC2 (Figura 43). Los scores de Chivor se ubican en valores positivos de PC1 relacionados con Al-Si-Be-Na-Mg-Rb-K y PC2 con ~Ga~V~Sc. Las muestras de Gachalá presentan scores negativos de PC1 relacionados con Fe-Sc-V~Mn y PC2 Mn-Ni~Fe.

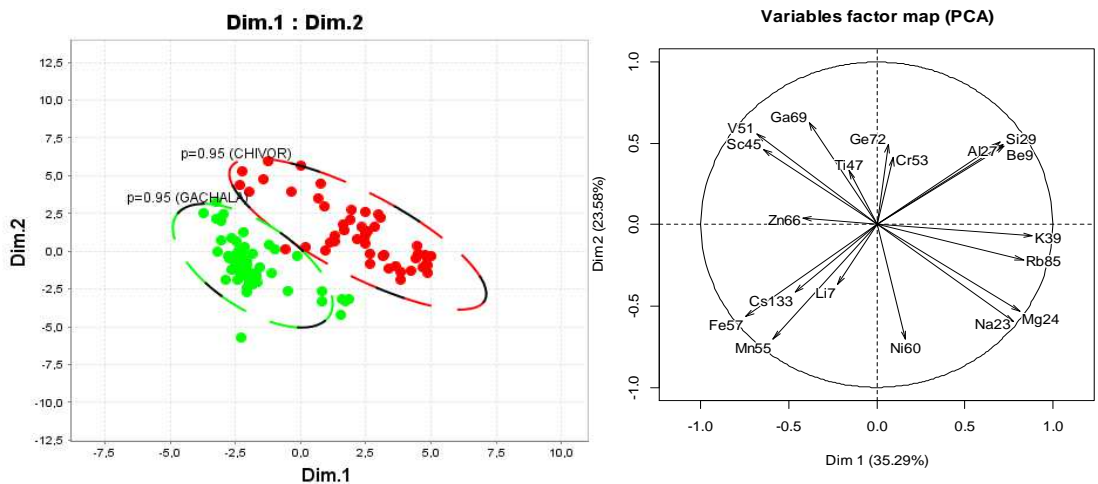


Figura 43. PCA de los componentes PC1 y PC2 para las muestras del CEOR: distritos de Gachalá (verde) y Chivor (rojo).

Para el distrito de Chivor específicamente, el PCA con los PC1 y PC2 logró diferenciar la mina San Gregorio con los scores ubicados hacia valores negativos del PC1 con la asociación V-Sc~Cr (Figura 44).

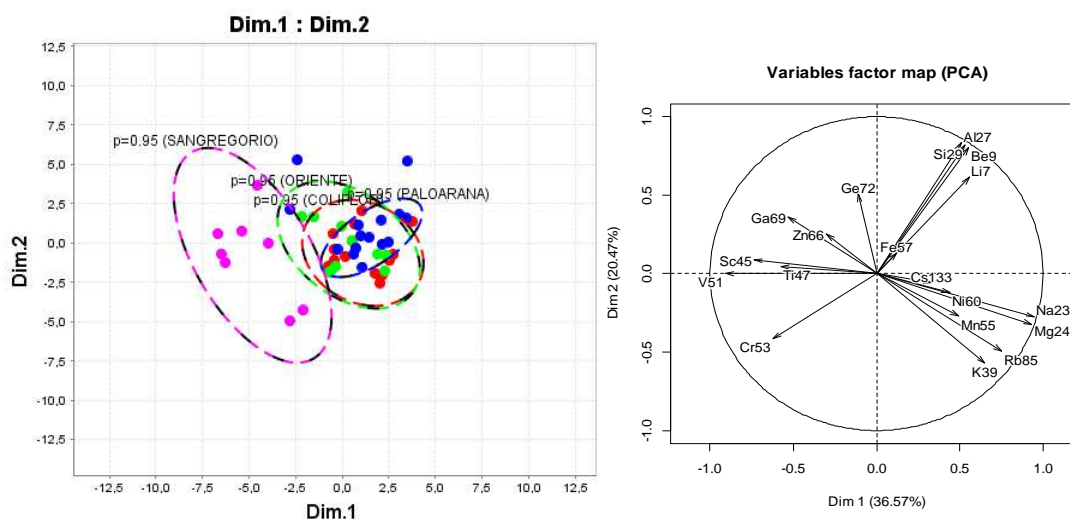


Figura 44. PCA de los componentes PC1 y PC2 para las muestras del CEOR: distritos de Gachalá (verde) y Chivor (rojo).

En conclusión, se determinaron firmas geoquímicas concordantes por métodos estadísticos univariados y multivariados (PCA y Cluster) para los dos cinturones esmeraldíferos. El cinturón Oriental presenta una firma de Al-Sc-Cr-Li y el Occidental Na-Mg-Rb-K-Ni-Mn. Estas firmas podrían indicar, teniendo en cuenta el modelo genético actual (Cheilletz and Giuliani 1996), que para el caso del CEOR, el fluido mineralizante, en un principio rico en metales como Na, Ca, Mg, K, Rb y también en SO_4^{2-} (producto de la disolución de evaporitas - pH alcalino), fue presentando progresivamente metasomatismo alcalino (sódico principalmente) y precipitando albita (albitización), para posteriormente, vía reducción termoquímica de SO_4^{2-} producir bicarbonato y ácido sulfhídrico, precipitando Calcita (carbonatización) y pirita (piritización) para finalmente, cuando el fluido ya se encuentra empobrecido en estos metales, precipitar esmeralda.

En el caso del CEOC, la situación es diferente, y se debe tener en cuenta que en este cinturón, la mineralización está asociada a una fase tectónica compresiva que ocurrió en el límite Eoceno-Oligoceno y no a un evento tectónico extensional de escama delgada (en el límite Cretácico-Terciario) como el CEOR (Branquet et al. 1999). En este cinturón, según el modelo genético de Cheilletz y Giuliani (1996), la etapa 2 de la mineralización

(ver capítulo generalidades y contexto geológico numeral 1.7) está mucho más marcada, con presencia de cabalgamientos muy activos y retrabajamiento de las estructuras de la etapa 1. Estos procesos pudieron llevar a solución nuevamente metales como Na, Mg, K o Rb, entre otros, y de esta forma enriquecer el fluido mineralizante, sumado también, a la posibilidad de inyecciones de sal que según Cheilletz y Giuliani (1996), pudieron ocurrir al mismo tiempo del sistema de fallas generado, y que probablemente, de acuerdo a los resultados de esta investigación, se estaría confirmando.

Se debe mencionar igualmente, que los enriquecimientos relativos de Rb, Na, Mg, Ni y Ga del CEOC y Li, Sc y Zn del CEOR, fueron confirmados por resultados de los análisis de solutos (mediante LA-ICP-MS) en los paleofluidos de inclusiones fluidas en esmeralda, en un trabajo muy completo sobre el área (Mantilla, Silva et al. 2008). En la Figura 45 se muestran los boxplot comparativos entre los cinturones Oriental (Formaciones Chivor y Santarosa) y Occidental (Formaciones Muzo y Rosablanca).

En general, los distritos Chivor y Gachalá, muestran un enriquecimiento relativo en Li-Cr-Sc-Zn, sin embargo, para el caso de Chivor el enriquecimiento es muy marcado en Cr, además, tiene la particularidad de presentar valores anómalos negativos muy marcados en Fe-Mn. En Gachalá, hay un enriquecimiento significativo en Cr igualmente, pero también en Li, Fe y Mn.

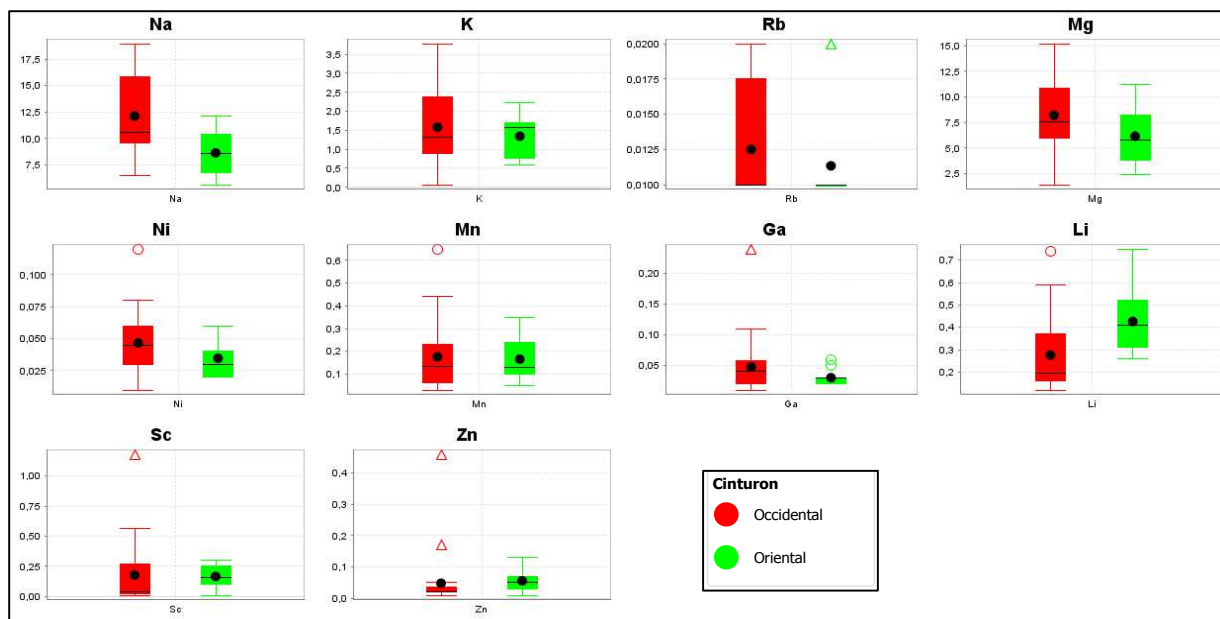


Figura 45. Boxplot de los cinturones esmeraldíferos para análisis realizados sobre los solutos del paleofluido en IF. Resultados tomados de Mantilla et al. (Mantilla, Silva et al. 2008).

Los distritos del CEOC, Muzo, Coscuez y Quípama muestran valores anómalos en Al, Na, Mg, Rb, K, Ni, Mn, donde el Al está muy marcado en Quípama y Ga en Muzo y Coscuez. En Muzo se destaca la presencia de valores anómalos significativos de Rb, K y Ni y en el caso particular de las minas analizadas en el distrito de Coscuez, La Abuela muestra una signatura muy similar con Na-Mg-Rb-K pero además con Sc-Ti-Zn-Ge, mientras La paz evidencia un enriquecimiento particular en Li-Al-V-Mn-Fe-Ni.

5.11 Relación mena-roca caja

Como se mencionó en el capítulo de generalidades y contexto geológico, las formaciones que hospedan las mineralizaciones de esmeralda, objeto de estudio en el presente trabajo, son: la Formación Muzo (distritos Muzo, Quípama y Coscuez), Formación Santa Rosa (Gachalá) y Formación Chivor (distrito de Chivor). A pesar de que el objetivo y aporte fundamental de este trabajo se basa en la geoquímica y mineralogía de la mena, es importante examinar de manera general la geoquímica de la roca huésped de la mineralización. En este sentido, se tomó la información geoquímica reportada en los informes técnicos de Mantilla et al. (2007) y Mantilla et al. (2008), de muestras representativas para cada una de las formaciones mencionadas anteriormente (ver Tabla 8). Para el caso de la Formación Muzo se tomaron ocho muestras de la mina Puerto Arturo (Muzo) y siete muestras de la mina La Paz (Coscuez), para la formación Santa Rosa tres muestras cercanas a la zona de estudio en el corte Las Cruces (Gachalá) y para la formación Chivor ocho muestras de la mina Oriente y una de la mina San Gregorio (Chivor).

Tabla 8. Relación de muestras de roca tomadas de informes técnicos de Mantilla et al (2007) y Mantilla et al (2008).

ID_MUESTRA	NORTE	ESTE	LOCALIZACION	DISTRITO	FORMACIÓN	LITOLÓGIA
DJ-65B	1104642	999096	Mina Muzo - Pto Arturo Tunel 12	Muzo	Muzo	Lodolita carbonosa calcárea
DJ-66	1104642	999096	Mina Muzo - Pto Arturo Tunel 12	Muzo	Muzo	Micrita carbonosa piritica
DJ-68A	1105075	992031	Mina Muzo - Pto Arturo Tunel 9	Muzo	Muzo	Arenisca limosa calcárea feldespática
DJ-74B	1105075	992031	Mina Muzo - Pto Arturo Tunel 9	Muzo	Muzo	Micrita carbonosa
LME022-3	1105066	992099	Mina Puerto Arturo - Tunel 5	Muzo	Muzo	Lodolita de plagioclasa
LME022-7	1105066	992099	Mina Puerto Arturo - Tunel 5	Muzo	Muzo	Lodolita
LME022-11	1105066	992099	Mina Puerto Arturo - Tunel 5	Muzo	Muzo	Lodolita calcárea
LME022-20	1105066	992099	Mina Puerto Arturo - Tunel 5	Muzo	Muzo	Lodolita de plagioclasa
LME030-1	1115759	991822	Tunel 'La Paz'	Coscuez	Muzo	Lodolita de plagioclasa
LME030-4	1115759	991822	Tunel 'La Paz'	Coscuez	Muzo	Lodolita de plagioclasa
LME030-9	1115759	991822	Tunel 'La Paz'	Coscuez	Muzo	Lodolita calcárea
LME030-10	1115759	991822	Tunel 'La Paz'	Coscuez	Muzo	Lodolita calcárea
LME030-11	1115759	991822	Tunel 'La Paz'	Coscuez	Muzo	Lodolita de plagioclasa
LME030-14	1115759	991822	Tunel 'La Paz'	Coscuez	Muzo	Lodolita de plagioclasa
LME030-16	1115759	991822	Tunel 'La Paz'	Coscuez	Muzo	Lodolita de plagioclasa
COR-034-01	1012750	1069514	Afloramiento cercano corte Las Cruces	Gachalá	Santa Rosa	Arcillolita carbonosa albitizada
COR-034-04	1012750	1069514	Afloramiento cercano corte Las Cruces	Gachalá	Santa Rosa	Arcillolita limosa carbonosa
COR-035-06	1012868	1069613	Las Cruces	Gachalá	Santa Rosa	Micrita carbonosa
COR-012-042	1028861	1077894	Oriente	Chivor	Chivor	Lodolita rica en plagioclasa
COR-012-006	1028861	1077894	Oriente	Chivor	Chivor	Lodolita de plagioclasa
COR-012-007	1028861	1077894	Oriente	Chivor	Chivor	Lodolita de plagioclasa
COR-012-020	1028861	1077894	Oriente	Chivor	Chivor	Arenisca
COR-012-029	1028861	1077894	Oriente	Chivor	Chivor	Lutita calcárea
COR-012-039	1028861	1077894	Oriente	Chivor	Chivor	Lutita calcárea
COR-012-041	1028861	1077894	Oriente	Chivor	Chivor	Lutita calcárea
COR-012-043	1028861	1077894	Oriente	Chivor	Chivor	Lutita
COR-013-015	1028433	1077117	San Gregorio	Chivor	Chivor	Lutita calcárea

En la Figura 46 se presenta el diagrama spider multi-elementos propuesto por Taylor and McLennan (1981) para la roca caja de cada uno de los distritos estudiados, simplificando la evaluación de cada formación, se presenta una curva representativa (promedio) resaltada. La normalización se realiza usando valores promedio de la corteza continental superior y con ella, es posible identificar tanto enriquecimientos como deficiencias sutiles en algunos elementos, al mismo tiempo que se suaviza el efecto causado por la variación en abundancia entre elementos químicos con número atómico par e impar (Rollinson 1993).

De manera general el diagrama muestra un enriquecimiento sutil en Al, Ti, Th y Hf para los distritos de Gachalá ($Al_N=1.34$, $Ti_N=1.60$, $Th_N=1.28$, $Hf_N=1.29$) y Chivor ($Al_N=1.14$, $Ti_N=1.38$, $Th_N=1.18$, $Hf_N=1.17$) y un empobrecimiento débil en Coscuez ($Al_N=0.88$, $Ti_N=0.96$, $Th_N=0.91$, $Hf_N=0.77$) y Muzo ($Al_N=0.52$, $Ti_N=0.78$, $Th_N=0.93$, $Hf_N=0.67$) que por tratarse de elementos marcadamente litófilos y con tendencia a acumularse en el material arcilloso (especialmente Al), estarían reflejando el ambiente de playa con mayor influencia continental en las formaciones Santa Rosa y Chivor que en la formación Muzo con un ambiente marino más profundo. Para el K, Rb y Cs el distrito de Gachalá presenta un patrón de enriquecimiento ($K_N=1.12$, $Rb_N=1.28$, $Cs_N=2.16$) mostrando igualmente su comportamiento litófilo y la tendencia a acumularse en material arcilloso, mientras los demás distritos evidencian un empobrecimiento, ligero en Chivor ($K_N=0.47$, $Rb_N=0.57$,

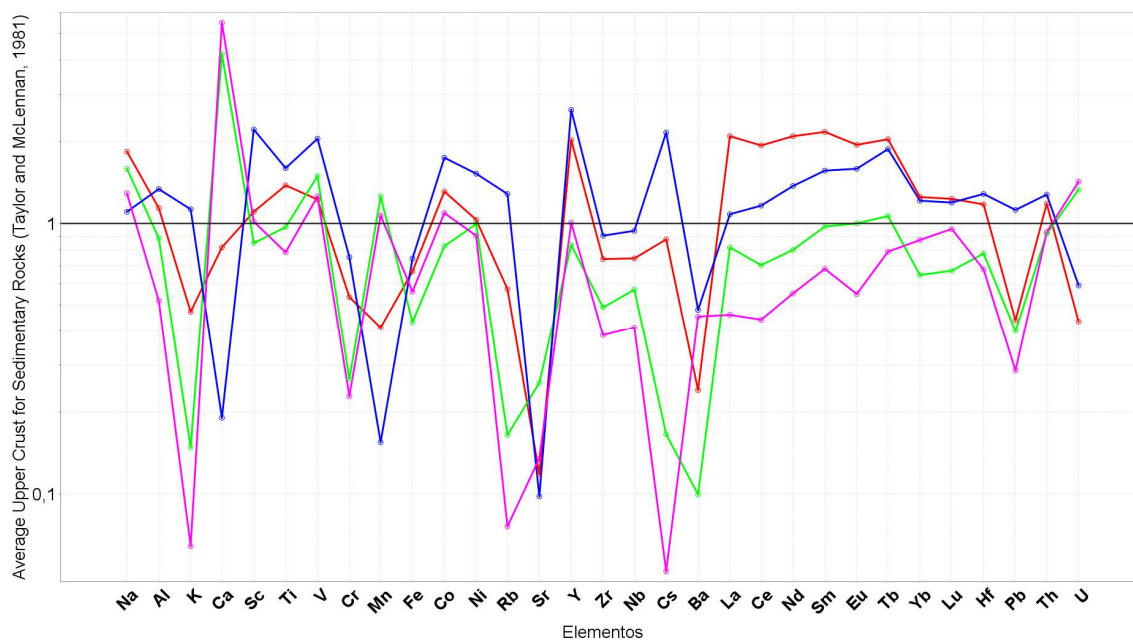


Figura 46. Diagrama spider multi-elementos propuesto por Taylor and McLennan (1981) para rocas sedimentarias con normalización a los valores medios de la corteza continental superior. Valor medio para muestras de roca Distrito Chivor – Formación Chivor (rojo), Coscuez – Formación Muzo (verde), Gachalá – Formación Santa Rosa (azul) y Muzo – Formación Muzo (magenta).

$Cs_N=0.87$) y muy marcado en Muzo ($K_N=0.06$, $Rb_N=0.07$, $Cs_N=0.05$) y Coscuez ($K_N=0.14$, $Rb_N=0.16$, $Cs_N=0.16$). Ca, Mn y U muestran un enriquecimiento en los distritos de Muzo ($Ca_N=5.5$, $Mn_N=1.07$, $U_N=1.43$) y Coscuez ($Ca_N=4.21$, $Mn_N=1.26$, $U_N=1.33$) y empobrecimiento en Gachalá ($Ca_N=0.19$, $Mn_N=0.15$, $U_N=0.59$) y Chivor ($Ca_N=0.81$, $Mn_N=0.41$, $U_N=0.43$), marcado en Ca y un poco más leve en Mn y U. En el caso de las rocas sedimentarias es común que el Ca refleje principalmente el contenido de carbonatos en la roca, y en menor medida, de sulfatos y plagioclasa, el ambiente marino más marcado en la formación del CEOC (Muzo) estaría acorde con este resultado y en este sentido se puede atribuir la concentración de Mn a la presencia de carbonatos y específicamente a dolomita, la cual tiende a presentar altas concentraciones de Mn (Wedepohl 1978). Para los cromóforos V, Cr y Fe todos los distritos presentan un empobrecimiento en Cr y Fe (Muzo $Cr_N=0.22$, $Fe_N=0.56$, Coscuez $Cr_N=0.26$, $Fe_N=0.43$, Chivor $Cr_N=0.53$, $Fe_N=0.66$, Gachalá $Cr_N=0.75$, $Fe_N=0.74$) y un enriquecimiento en V (Muzo $V_N=1.26$, Coscuez $V_N=1.49$, Chivor $V_N=1.23$, Gachalá $V_N=2.05$) que puede estar relacionado con la alta afinidad de V por la materia orgánica. En el caso del Zr, Nb, Sr y Ba, todos los distritos presentan empobrecimiento, moderado para Zr y Nb (Muzo

Zr_N=0.38, Nb_N=0.41, Coscuez Zr_N=0.49, Nb_N=0.57, Chivor Zr_N=0.74, Nb_N=0.74, Gachalá Zr_N=0.90, Nb_N=0.94), y marcado para Sr y Ba (Muzo Sr_N=0.13, Ba_N=0.45, Coscuez Sr_N=0.25, Ba_N=0.09, Chivor Sr_N=0.11, Ba_N=0.24, Gachalá Sr_N=0.09, Ba_N=0.48); el Pb muestra el mismo patrón para todos los distritos sin embargo Gachalá presenta un enriquecimiento sutil (Pb_N=1.12) mientras los demás distritos están empobrecidos (Muzo Pb_N=0.28, Coscuez Pb_N=0.39, Chivor Pb_N=0.44). Para los REE los distritos de Chivor (La_N=2.10, Ce_N=1.94, Nd_N=2.09, Sm_N=2.17, Eu_N=1.94, Tb_N=2.04, Yb_N=1.25, Lu_N=1.23) y Gachalá (La_N=1.08, Ce_N=1.16, Nd_N=1.37, Sm_N=1.56, Eu_N=1.59, Tb_N=1.88, Yb_N=1.21, Lu_N=1.19) muestran un enriquecimiento relativo y Muzo (La_N=0.46, Ce_N=0.44, Nd_N=0.55, Sm_N=0.68, Eu_N=0.55, Tb_N=0.78, Yb_N=0.87, Lu_N=0.95) y Coscuez (La_N=0.81, Ce_N=0.70, Nd_N=0.80, Sm_N=0.97, Eu_N=1.00, Tb_N=1.06, Yb_N=0.64, Lu_N=0.67) empobrecimiento, sin embargo, los patrones de REE entre La y Lu son similares para Chivor, Gachalá y Coscuez, mostrando una tendencia positiva entre La, Ce, Nd, Sm, Eu (LREE) y Tb y un cambio de pendiente para Yb y Lu (HRRE), caso contrario a Muzo que muestra un patrón particular con una anomalía negativa marcada para Eu y un marcado cambio en el patrón con pendiente positiva para Tb, Yb y Lu (HRRE). Estos patrones podrían indicar preliminarmente una influencia continental más marcada en Chivor, Gachalá y un poco en Coscuez, dada la tendencia positiva del patrón de LREE y para el caso particular de Muzo una influencia marina por su patrón con pendiente positiva para los HREE.

En la Figura 47 se realiza una comparación entre la roca caja y la mena para cada uno de los distritos mineros estudiados, empleando una escala logarítmica para los elementos químicos determinados en los cristales de esmeralda. En general, las tendencias son muy similares, sin embargo, cabe mencionar que solo ciertos elementos presentan un enriquecimiento relativo en la mena con respecto a su roca caja, que según el modelo genético aceptado, es la fuente de los elementos que componen la esmeralda. El Be es el caso más obvio y a la vez significativo, dado que muestra enriquecimientos de más de 4 órdenes de magnitud y evidencia la eficacia del proceso de alteración hidrotermal para concentrar este elemento (incompatible por su bajo radio iónico-0.35 Å) como resultado del metasomatismo alcalino del depósito. El Li y Cs son otros elementos incompatibles por sus tamaños de radio iónico (extremos del grupo de metales alcalinos) que evidencian factores de enriquecimiento mena/roca caja, y donde los distritos de Gachalá y Chivor presentan la mayor concentración en las rocas que hospedan la mineralización, indicando una correlación un poco más marcada del cinturón oriental con ambientes continentales en comparación a los depósitos del cinturón occidental. En referencia a los elementos

cromóforos, Cr y V presentan enriquecimientos relativos de la mena con respecto a la roca caja, hecho que no sucede con el Fe, y que en principio es un resultado acorde con la baja concentración en Fe que caracteriza a las esmeraldas colombianas. Esta baja concentración en Fe puede tener relación con la precipitación de este metal como sulfuro, previo a la formación de la esmeralda y que se corrobora a su vez, con la secuencia de cristalización determinada en los análisis petrográficos. También es importante señalar la concentración comparativamente mayor de V tanto en la mena como en la roca caja en los depósitos del CEOC, hecho que podría estar relacionado, al menos de manera parcial, con la mayor presencia de materia orgánica en el CEOC y la gran afinidad geoquímica entre esta y el vanadio.

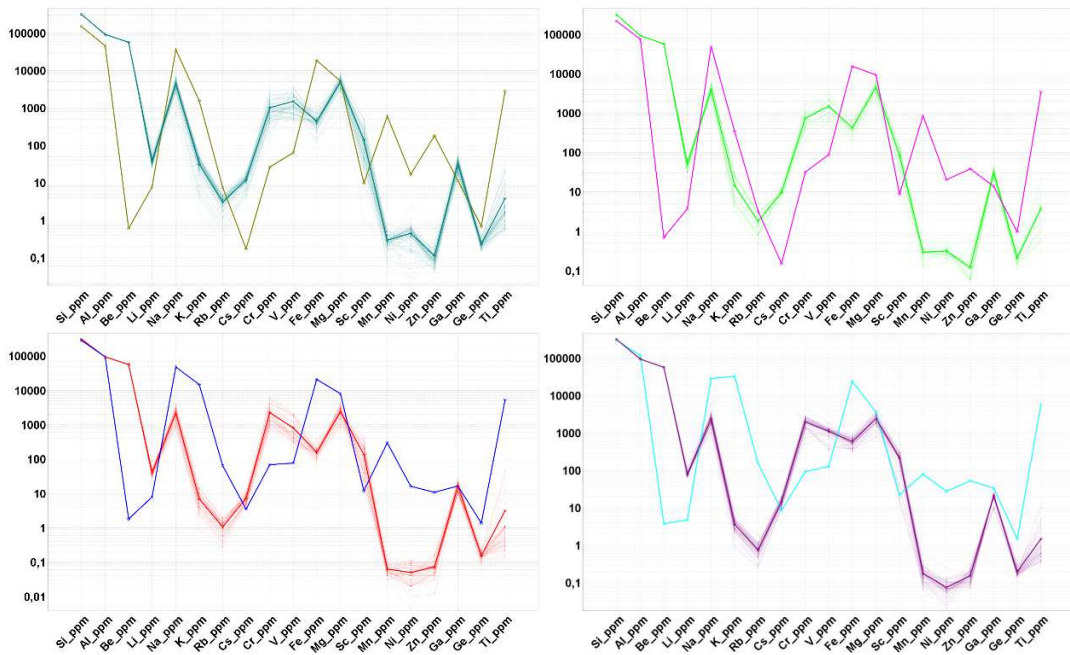


Figura 47. Comparación roca caja-mena en escala logarítmica para los distritos de: MUZO (arriba-izquierda) mena-azul verdoso y caja-verde oliva; COSCUEZ (arriba-derecha) mena-verde y caja-magenta; CHIVOR (abajo-izquierda) mena-rojo y caja-azul; GACHALA (abajo-derecha) mena-violeta y caja-cian.

6. GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS ACTIVOS EN LOS CINTURONES ESMERALDÍFEROS

En este capítulo, se busca lograr un acercamiento a la geoquímica de las rocas aflorantes en cada una de las cuencas muestreadas mediante sedimentos activos. A continuación se presentan los resultados obtenidos a partir del procesamiento estadístico univariado y multivariado de 3.712 muestras de sedimento activo fino, colectadas en las planchas 169, 170, 171, 172, 189, 190, 191, 192, 208, 209, 210, 211, 227, 228, 229, 247 y 248 del IGAC. Los resultados de laboratorio fueron suministrados por la Dirección de Recursos Minerales del Servicio Geológico Colombiano SGC.

6.1 Procesamiento estadístico de los datos geoquímicos – muestras de sedimento activo

Como se mencionó en la metodología, las muestras de sedimento fueron analizadas en los laboratorios del SGC y del IGGE. 44 elementos químicos, fueron analizados para la totalidad de las muestras, sin embargo, se identificó un efecto de *batch* fuerte entre los laboratorios para Be, Sc, Co, Y, Th, REEs, y un efecto menor para Al y Ga. El Y fue descartado, al igual que los REEs (con excepción de La y Ce) por tener un efecto de *batch* muy marcado. Posteriormente, se realizó *levelling* sobre las variables Be, Sc, Co, La, Ce y Th, removiendo en gran medida el efecto de *batch* (ver ANEXO F). Finalmente, el procesamiento se realizó con 31 elementos químicos, incluidos As y Cd con 24 y 37% de los datos por debajo del límite de detección respectivamente.

Los elementos presentaron distribuciones logarítmicas muy variadas (ver anexo E). La mayoría con distribuciones logarítmicas asimétricas a la izquierda, como es el caso de Li, Be, Sc, V, Cr, Co, Ga, Rb, Cs, Th, Al, Mg, Fe y K. El Th, Pb, Bi y Na presentaron distribuciones bimodales y el Ca presentó una distribución logarítmica asimétrica a la derecha. Por otra parte, Mn, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba, La, Ce y U presentaron distribuciones logarítmicas simétricas.

Como se mencionó anteriormente, la variabilidad o dispersión de las variables es una medida de la información que estas poseen. Según el coeficiente de variación robusto, las variables con mayor dispersión (CV mayores a 90%) son V, Ni, Zn, Na, Tl y Ca. Las variables con dispersión intermedia-alta (CV ente 60-90%) son Li, Be, Cr, Mn, Co, Cu, Rb,

Sr, In, Cs, Ba, La, Ce, Al, K y Mg. Por último, los elementos con menor dispersión (CV menores a 60%) son Sc, Ga, Fe, Pb, Bi, Th y U.

Al igual que los datos geoquímicos de los cristales de esmeralda, los datos de sedimentos activos tienen la misma naturaleza composicional y en este sentido se realizaron transformaciones logarítmicas (clr) para realizar la apertura de los datos y evitar los efectos negativos del cierre.

La matriz de correlación de Pearson permite examinar el comportamiento de las variables de forma bivariada. En la Figura 48 se presenta la matriz de correlación de Pearson con los datos clr-transformados para la totalidad de las muestras de sedimento activo. En la matriz de correlación, se observan típicas correlaciones geoquímicas (coeficiente entre 0.8 y 1) entre los elementos de tierras raras La-Ce y (coeficiente entre 0.6 y 0.8) Ga-Al, K-Rb, Cd-Zn, Th-La-Ce y adicionalmente entre Ga-In, Ga-Be, Tl-Ni y Co-Mn. Por otro lado, Tl y Ni, presentan correlaciones inversas fuertes con Th-La-Ce.

En la Figura 49 se presenta el dendrograma de variables para la totalidad de las muestras de sedimento activo (y datos clr-transformados) con el método *linkage average*. En el dendrograma se observan dos grandes clusters, el primero formado por Cr, Sr, Ca, As, V, Cd, Zn, Ni, Tl, Cu y Ba. El segundo involucra Na, Mg, Pb, U, Th, La, Ce, Fe, Mn, Co, Cs, Rb, K, Li, Sc, Ga, Al, In, Be y Bi. En el primer cluster se observan varias asociaciones geoquímicas importantes como Cd-Zn y Ca-Sr, el Cr aparece aislado y solo se vincula al cluster hacia la parte superior del dendrograma indicando una baja similaridad con las demás variables. El segundo cluster muestra asociaciones fuertes entre La-Ce y moderadas entre estos y Th-U-Pb. Adicionalmente, se observan asociaciones geoquímicas típicas entre Na-Mg, Fe-Mn-Co, Rb-K-Cs y Ga-Al. El Be aparece asociado a Bi e In y en menor medida a Al-Ga. La mayoría de las asociaciones geoquímicas expresadas en la matriz de correlación de Pearson son consistentes con el dendrograma.

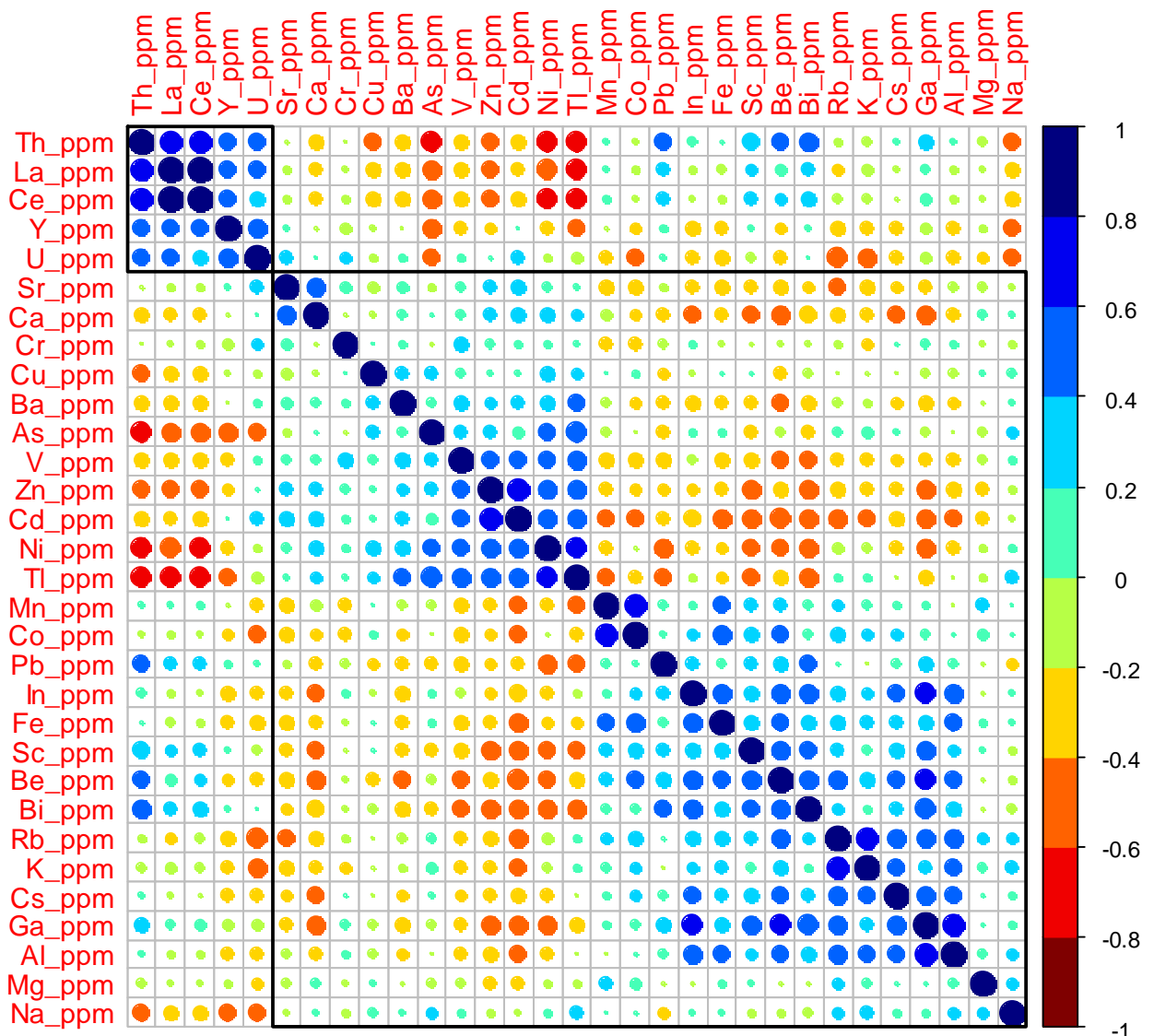


Figura 48. Matriz de correlación de Pearson con datos clr-transformados – Muestras de sedimento activo.

También se realizó un análisis de cluster con las muestras para diferentes cortes del dendrograma ($k=100, 110, 150, 200$). En la Figura 50 se presenta la distribución espacial para $K=200$, de los 10 clusters más representativos, destacándose el 11 y el 47 en el cinturón esmeraldífero Oriental y los clusters 1 y 3 en el cinturón occidental (teniendo en cuenta igualmente la ubicación de las minas de esmeralda). Los clusters 11 y 47 presentan conjuntamente enriquecimientos relativos en Be, K, Rb, Mn, Co, Sc y Bi y empobrecimientos en Cd, Th y U (ver ANEXO G).

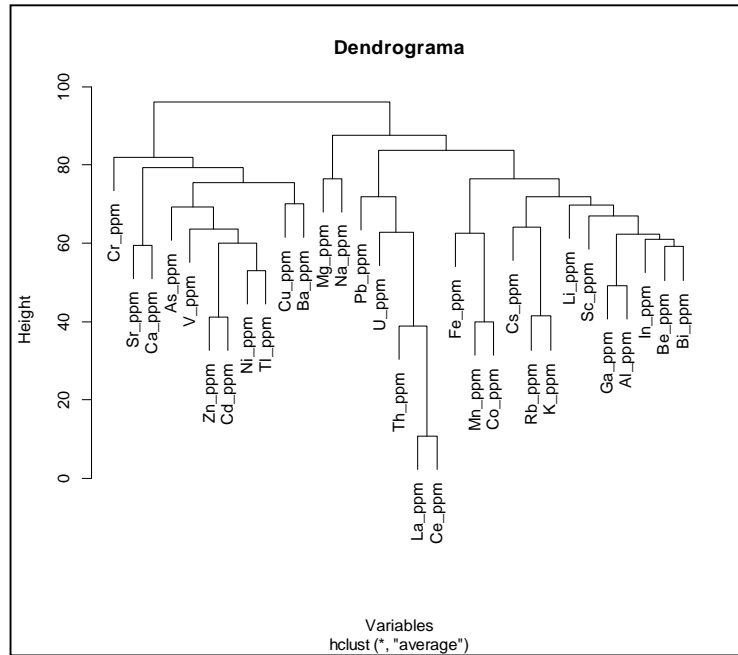


Figura 49. Dendrograma de variables con método linkage average y datos clr-transformados para muestras de sedimento activo.

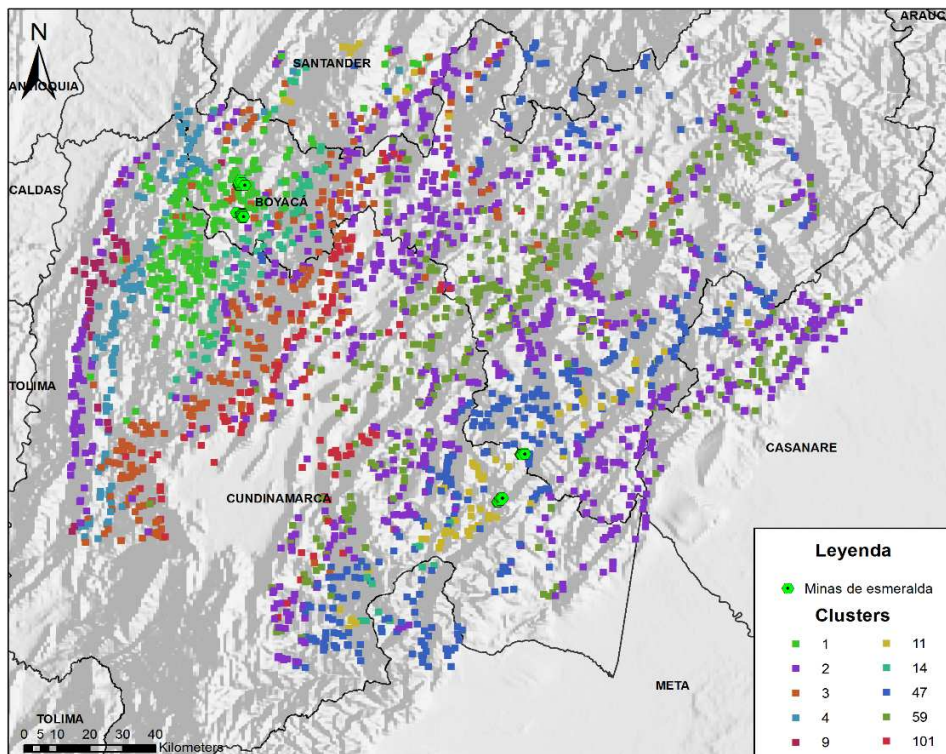


Figura 50. Mapa de distribución de clusters para muestras de sedimento activo con método linkage average y datos clr-transformados con $k=200$. Se muestran los 10 clusters más representativos.

Particularmente el cluster 11, con mayor cercanía a las minas de Gachalá muestra enriquecimientos adicionales en Ga, Cs y Mg y empobrecimientos en La y Ce. Por otro lado, el cluster 1, con bastante influencia en las minas de Coscuez, Muzo y Quípama (CEOCC), muestra enriquecimientos relativos en Li, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, As, In, Na, Cs, Tl, Ba, Al y el cluster 3 en Li, Be, Ga, Rb, La, Ce y Th.

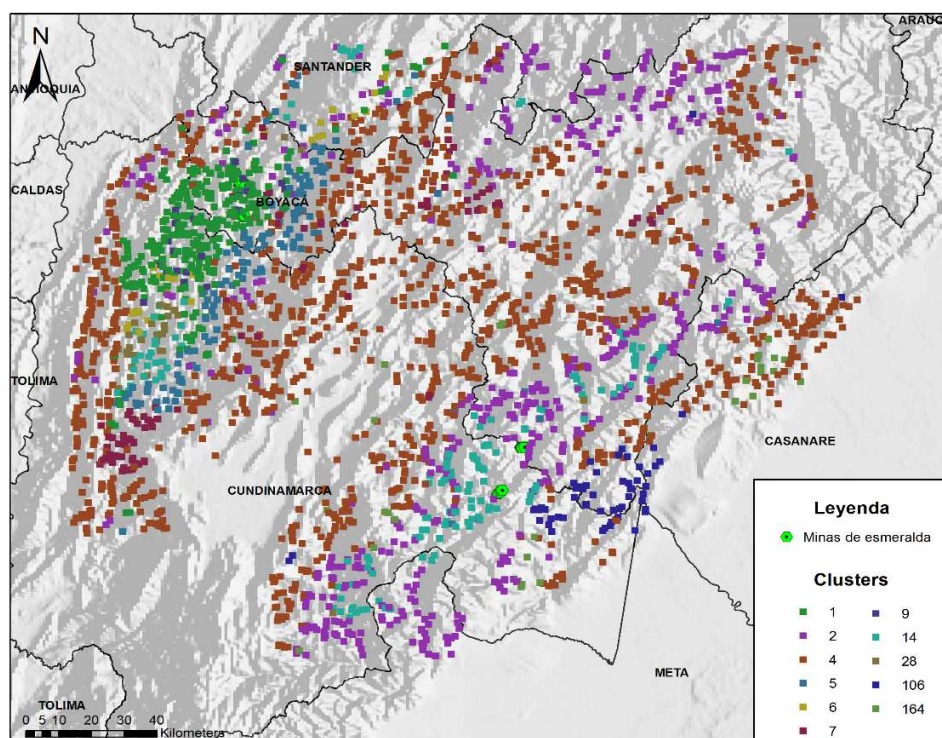


Figura 51. Mapa de distribución de clusters para muestras de sedimento activo con método linkage average y datos clr-transformados con las variables Mg, Na, Pb, U, Th, La, Ce, Fe, Mn, Co, Cs, Rb, K, Li, Sc, Ga, Al, In, Be, Bi y con $k=200$. Se muestran los 11 clusters más representativos.

Se realizó adicionalmente, una selección de variables teniendo en cuenta el análisis cluster previo (ver Figura 49) y seleccionado el cluster-2 correspondiente a Mg, Na, Pb, U, Th, La, Ce, Fe, Mn, Co, Cs, Rb, K, Li, Sc, Ga, Al, In, Be y Bi. Esta selección de variables se realiza para tratar de afinar la metodología del cluster jerárquico y verificar la consistencia de los grupos o cluster que se van obteniendo. En la Figura 51 se presenta la distribución espacial de los 11 clusters representativos obtenidos a partir de la selección de variables mencionada anteriormente, y con un corte en el dendrograma de $k=200$. En este caso, el cluster 1 es el más representativo para la zona minera de Muzo, Quípama y Coscuez y presenta enriquecimientos concomitantes con los cluster 1 y 3 mostrados en la Figura 50 con V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Rb, Na, Ba y Tl (ver ANEXO G). Los clusters 2 y

14 aparecen en la región del CEOR, el primero con enriquecimientos en Be, Mn, Co, Ga, Rb, K y Bi y el segundo en Be, Sc, Co, Ga, Rb, In, Cs, Fe, Bi, Na, K y empobrecimiento en La, Ce, Th y U. Estos resultados presentan consistencia con los cluster 11 y 47 correspondientes a la misma zona en la Figura 50 y obtenidos a partir de la totalidad de variables.

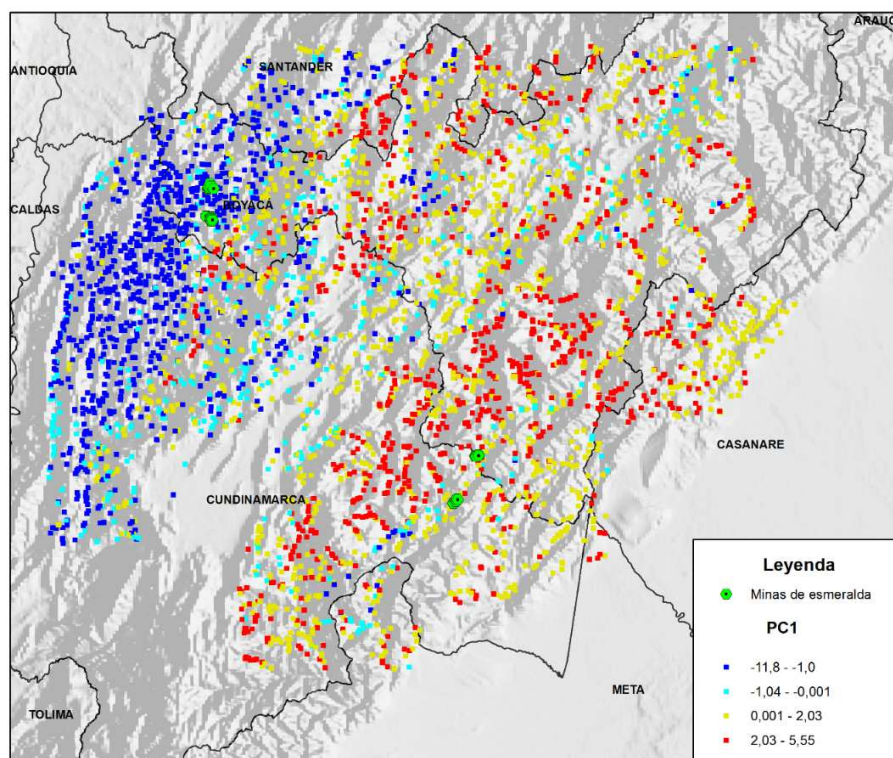


Figura 52. Mapa de distribución del PC1 para muestras de sedimento activo.

En la Figura 52 se presenta la distribución del componente principal 1 en las muestras de sedimento activo. Esta componente marca muy bien el cinturón Oriental con valores positivos y el Occidental con valores negativos. En el CEOR se observa una fuerte asociación entre Be-Ga-Bi-Th-Sc-Cs-In~Pb~Mn~Co y el CEOC, asociado con valores negativos del PC1, presenta asociaciones de Cd-Zn-Ni-As-Tl-Ba-Ca~Cu~V (ver Figura 53).

Por otro lado, el componente principal 2 (ver Figura 54) marca igualmente los dos cinturones esmeraldíferos con valores positivos muy altos en el CEOR y moderados en el CEOC correspondiente a asociaciones de Rb-K-Na~As (ver Figura 53). Los valores negativos del PC2 indican una alta correlación entre Th-La-Ce-U~Sr, y se presentan en los flancos oriental y occidental de los dos cinturones.

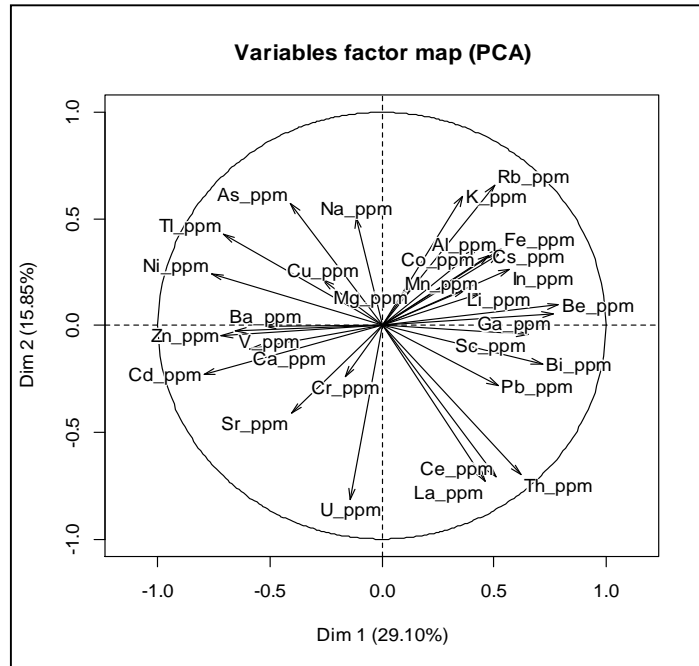


Figura 53. Biplot de variables del componente principal 1 contra 2 para datos clr-transformados.

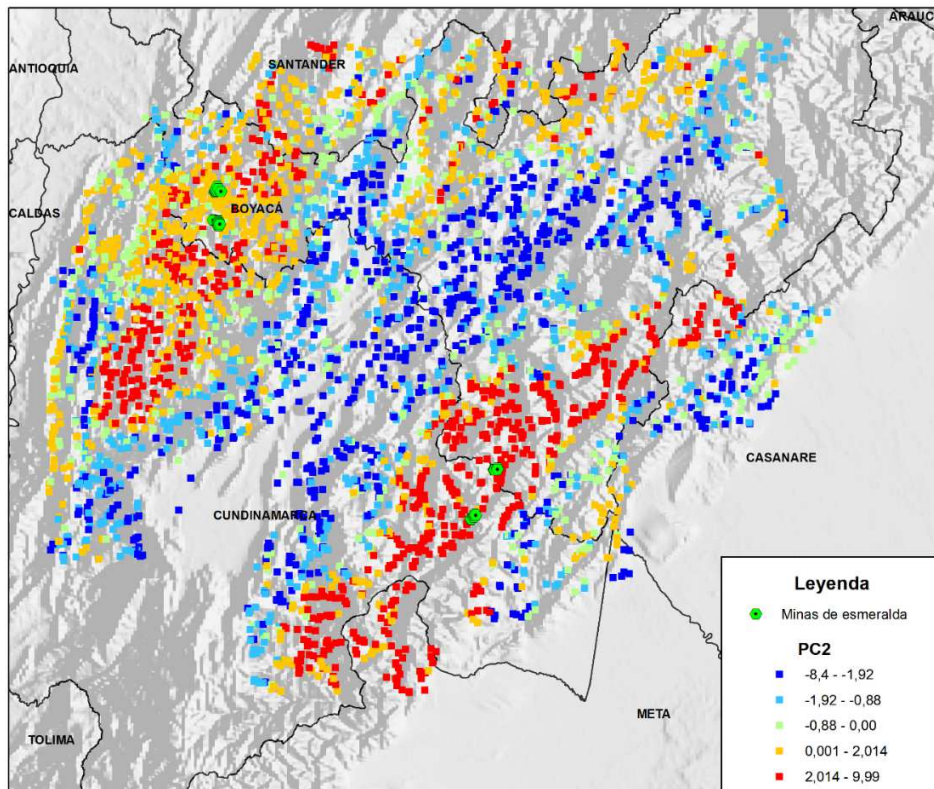


Figura 54. Mapa de distribución del PC2 para muestras de sedimento activo.

Con el propósito de afinar las metodologías y obtener una respuesta local más acertada en el análisis multivariado por clusters y componentes principales, se realizó una selección de 611 muestras de sedimento activo, 201 del CEOR y 410 del CEOC utilizando los polígonos que demarcan cada uno de los cinturones (ver Figura 56 y Figura 57) según los trabajos realizados en la zona por Ingeominas (Reyes Germán, et al. 2006; Terraza Roberto, et al. 2008). Con dicha selección de muestras, se elaboraron boxplots para cada cinturón (ver Figura 55) donde se evidencian algunos enriquecimientos relativos locales. El CEOR evidenció enriquecimientos en Be, Sc, Mn, Co, Rb, K, ~Bi, ~Fe y el CEOC en Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sr, Tl, Ba, Cr, V, Ca, Al, U.



Figura 55. Boxplot para una selección de 611 muestras de sedimento activo (CEOC y CEOR).

En la Figura 56 se presenta la distribución espacial para la selección de 611 muestras de sedimento activo, cortando en dendrograma en $k=12$ y mostrando los 3 clusters más representativos. El cluster-1 define muy bien el cinturón esmeraldífero Oriental y el cluster-4 el Occidental. El cluster-1 presenta enriquecimientos relativos en Be, Sc, Mn, Co, K, ~Bi, ~Rb, ~Fe y el cluster-4 en V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Tl, Sr, Ba y U (ver ANEXO G). Estos ensamblajes están acordes en su mayoría con la geoquímica univariada mostrada anteriormente de manera simple en los boxplots de la Figura 55.

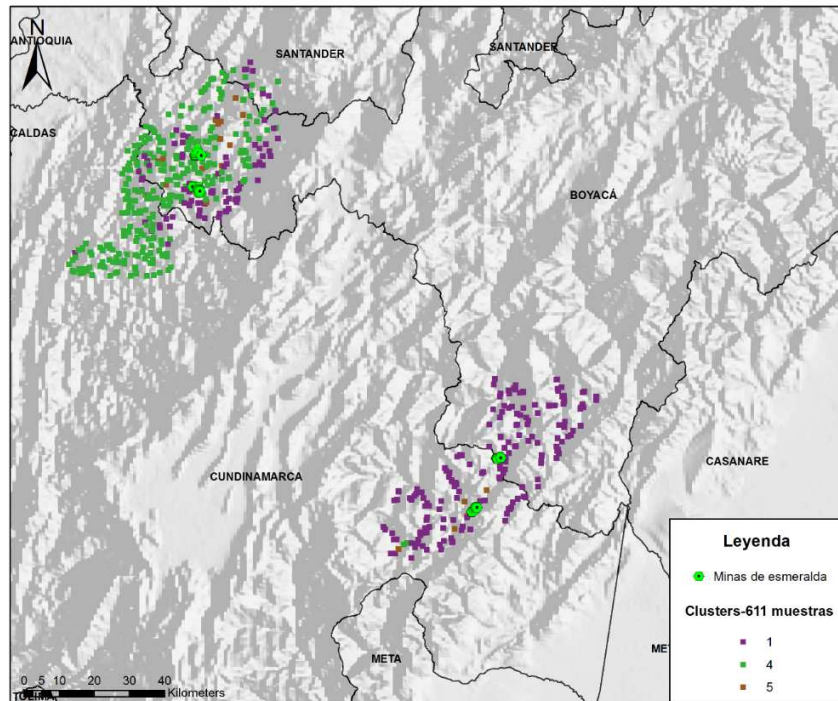


Figura 56. Mapa de distribución de clusters para una selección de 611 muestras de sedimento activo (CEOC y CEOR) con método linkage average y datos clr-transformados y $k=12$. Se muestran los 3 clusters más representativos.

En la Figura 57 se presenta la distribución espacial del componente principal 1 para la selección de 611 muestras de sedimento activo, donde los valores positivos del PC1 corresponden al Cinturón Oriental (color azul) y los valores negativos al Cinturón Occidental (color rojo). Como se observa en el biplot de variables del PC1 contra el PC2 (ver Figura 58) en valores positivos del PC1 indican asociaciones fuertes entre Be-Sc-Mn-Co-K~Bi~Fe~Rb y valores negativos (CEOC) indican asociaciones de Cd-Zn-Ni-Tl-U-V-Sr-Ba-Ca~As~Cu.

Los ensamblajes geoquímicos que presentan las muestras de sedimento activo en los dos cinturones esmeraldíferos, han mostrado bastante consistencia en todas las metodologías exploradas, tanto univariadas como multivariadas, y bajo las diferentes selecciones de variables vía análisis cluster y selección de muestras. El cinturón Oriental presenta un ensamblaje consistente de Be-Sc-Mn-Fe-Co-Rb-K-Bi, donde se destaca la presencia de elementos con bastante afinidad por la materia orgánica como el Be y Bi (Krauskopf and Bird 1994), este último concentrándose de manera particular en los shales y en materiales carbonosos (Reimann and De Caritat 2012) que abundan en la zona de estudio. El Sc, pese a ser un elemento que pocas veces forma minerales donde este sea un elemento

mayor, se encuentra normalmente como traza en Berilos y además, asociado en rocas sedimentarias a elementos siderófilos como Fe y Co.

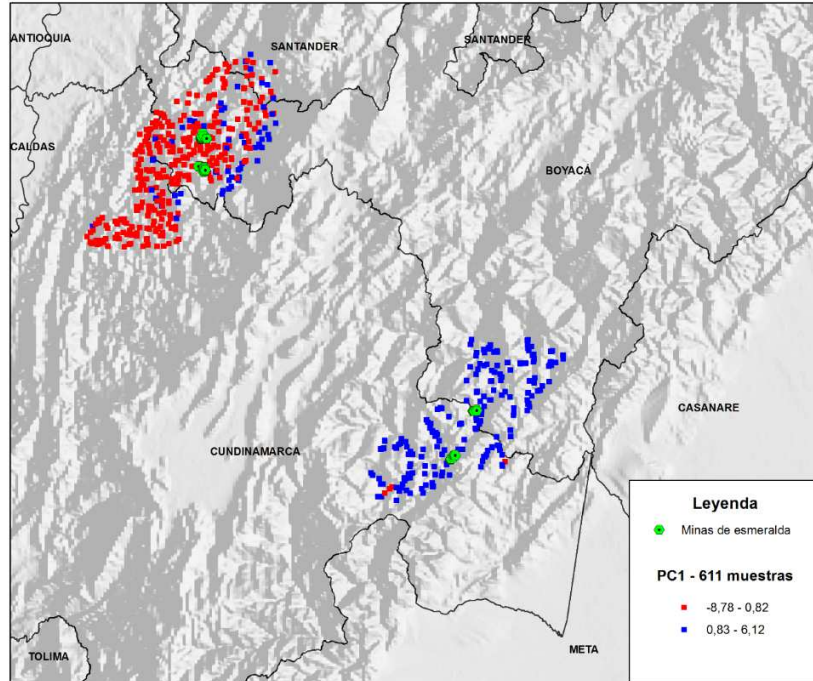


Figura 57. Mapa de distribución del PC1 para una selección de 611 muestras de sedimento activo (CEOC y CEOR).

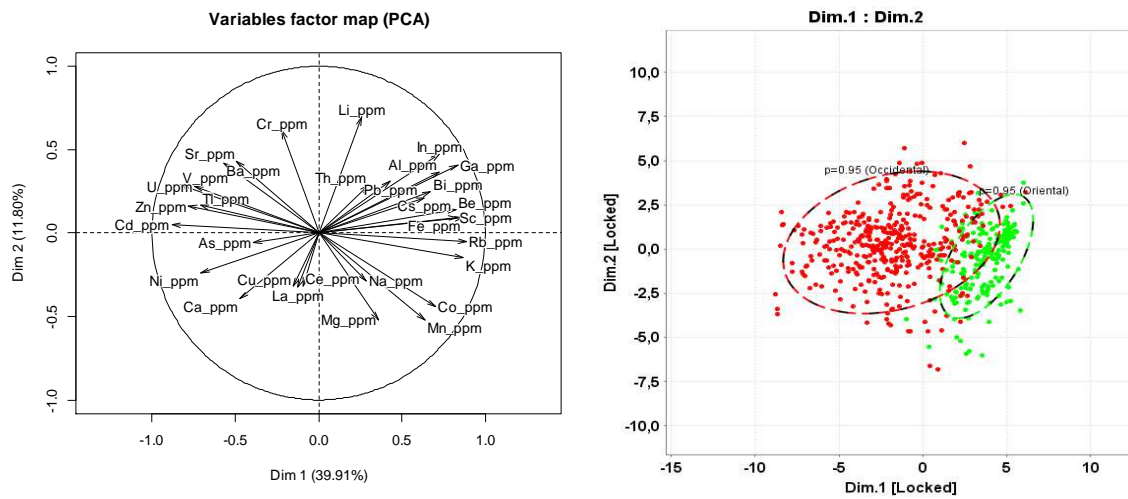


Figura 58. Biplot de variables del componente principal 1 contra 2 para una selección de 611 muestras de sedimento activo (CEOC y CEOR) y datos clr-transformados.

El Fe tiene una alta afinidad por el Mn y ha mostrado un comportamiento levemente errático en la estadística multivariada, con *eigenvalues* de poca longitud, hecho que podría deberse a la mezcla de poblaciones de Fe-calcófilo, Fe-litófilo y Fe-asociado a carbonatos. Por último, se destaca la presencia de Rb y K, los cuales presentan una alta asociación geoquímica, principalmente por el reemplazamiento de Rb por K en micas principalmente y otros silicatos. El enriquecimiento relativo en K, Sc, Fe, Co y Rb en el CEOR es consistente con el diagrama spider multi-elementos de Taylor and McLennan (1981) en la Figura 46.

El cinturón Occidental presenta un ensamblaje consistente de Cu-Zn-As-Cd-Tl-Ni-Cr-Sr-Ba-Ca-U-V, donde se destaca el grupo de elementos calcófilos Cu-Zn-As-Cd-Tl, con Cd y Zn con bastante afinidad por la materia orgánica (Krauskopf and Bird 1994) y también la presencia de una firma geoquímica de rocas calcáreas con Ca-Sr-Ba (Siegel 1975). También están presentes el Cr y Ni, elementos con afinidad por ambientes marinos y U-V, elementos muy afines igualmente por la materia orgánica, y para el caso particular del V, su afinidad por sitios de adsorción orgánicos (De Vos, Tarvainen et al. 2006). La signatura Ca-Sr en el CEOC coincide con el diagrama spider multi-elementos (Figura 46) así como en enriquecimiento relativo en uranio.

7. MINERALOGÍA DE ESMERALDAS COLOMBIANAS

7.1 Espectroscopia UV-VIS-NIR

Dentro del estudio mineralógico de los cristales de esmeralda, la caracterización del espectro de absorción por Ultravioleta-Visible-Infrarrojo cercano (UV-VIS-NIR) es muy importante para conocer las transiciones electrónicas de los electrones externos (involucrados en los enlaces químicos) de los átomos que conforman los minerales y adicionalmente, permite conocer los elementos o moléculas responsables del color. Típicamente su rango espectral abarca tres regiones del espectro electromagnético: el ultravioleta UV entre 250 y 400 nm, el visible VIS entre 400 y 750 nm y el Infrarrojo cercano NIR entre 750 y 1100nm, de ahí que el espectro de absorción de un mineral se presente como el espectro UV-VIS-NIR. Mediante esta herramienta es posible conocer los metales responsables del color en los minerales y también su estado de oxidación, además de otras características propias de cada mineral en el NIR y el UV.

De manera general la esmeralda Colombiana presenta señales de absorción debidas principalmente a transiciones electrónicas de Cr^{3+} (Nassau 2001), el cual se encuentra haciendo remplazo isomórfico por Al^{3+} octaédrico, al igual (pero en menor medida) que por la presencia de V^{3+} . Las señales más importantes se presentan a 476, 637, 680, 683 nm para Cr^{3+} , 433 y 604 nm para Cr^{3+} y V^{3+} y 400 nm para V^{3+} . Adicionalmente suele presentarse un sobretono de agua a 960 nm (Gavrilenko 2003). En esmeraldas colombianas se han reportado señales bien establecidas causadas por absorciones de Cr^{3+} alrededor de 400 y 600 nm (Schwarz D. 2011). Igualmente, se conoce que el solapamiento de las señales de Cr y V produce posiciones intermedias en el máximo de absorción (419-431 nm y 600-628 nm). Su especial color no se debe a la elevada concentración de Cr (como es el caso de Sandawana/Zimbabue, Santa Terezinha/Goias o Swat Valley/Pakistan), sino, a su tono y saturación los cuales son generados por su fina combinación de concentraciones bajas a medias de sus cromóforos Cr y V y adicionalmente, su baja concentración de Fe (Bosshart 1991).

Este tipo de espectroscopia que también se conoce como huella digital espectral, permite realizar una **clasificación** sobre los diversos tipos espectrales de las esmeraldas que

varían en función de la presencia o ausencia de cationes cromóforos de la primera serie de transición Cr^{3+} , V^{3+} , Fe^{2+} y Fe^{3+} (Smith et al 2009).

La **clase I** hace referencia a esmeraldas con espectros de absorción dominado por señales causadas por la presencia de Cr^{3+} únicamente (ver Figura 59), o en combinación con V^{3+} (ver Figura 60). Los depósitos de esmeralda más importantes con espectro clase I se encuentran en Colombia.

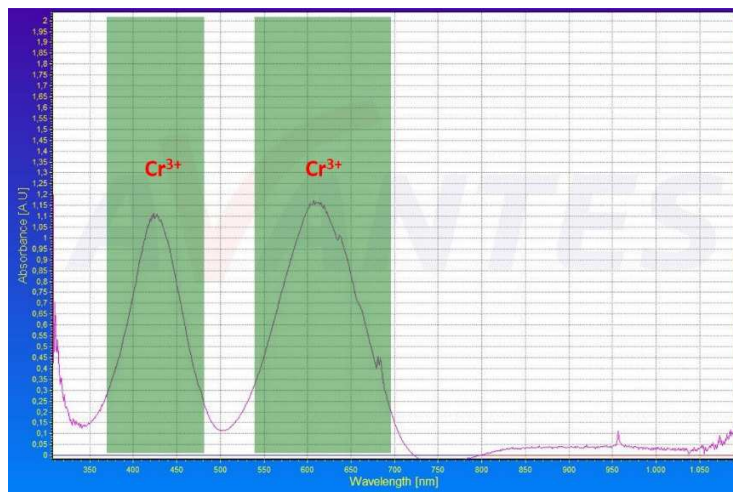


Figura 59. Espectro de absorción esmeralda clase I (Cr^{3+}).

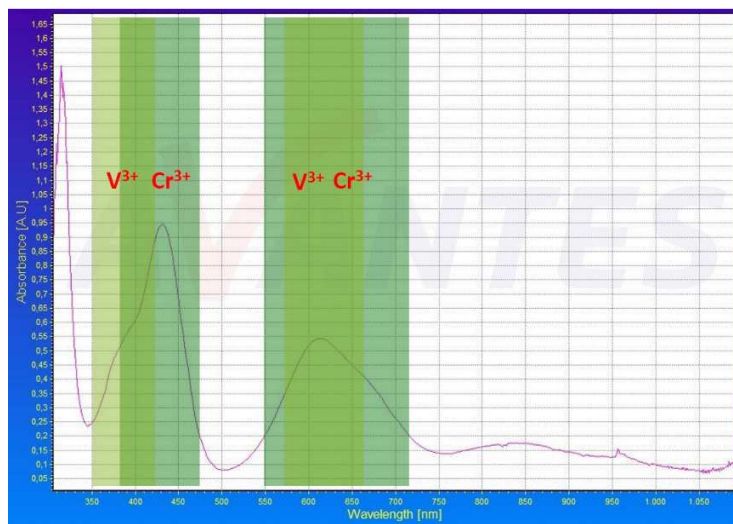


Figura 60. Espectro de absorción esmeralda clase I ($\text{Cr}^{3+} + \text{V}^{3+}$).

Espectros donde además de las señales de Cr^{3+} y potencialmente V^{3+} , se presenta una banda causada por Fe^{2+} se conocen como **clase II** (ver Figura 61). Esmeraldas de Afganistán pueden presentar absorciones moderadas o muy bajas de Fe^{2+} y por otro lado,

esmeraldas de Zimbabue (Sandawana) presentan espectros de absorción dominados por Fe^{2+} .

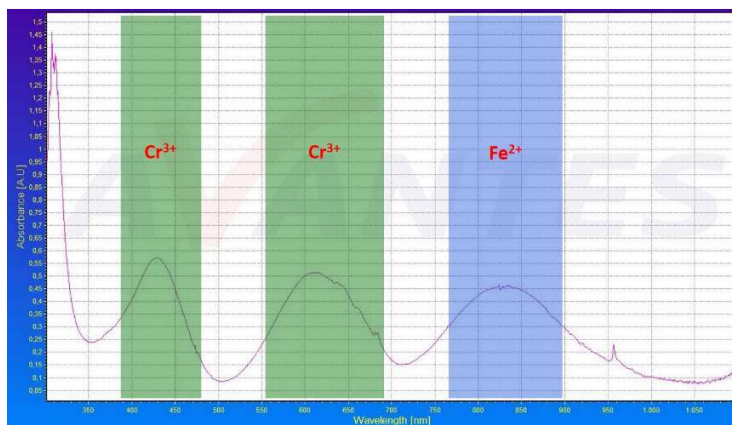


Figura 61. Espectro de absorción esmeralda clase II ($\text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$).

La **clase III** (ver Figura 62) hace referencia a esmeraldas cuyos espectros incluyen una combinación de Cr^{3+} , potencialmente V^{3+} y Fe en sus dos estados de oxidación (Fe^{2+} y Fe^{3+}). Algunas fuentes de esmeralda incluyendo China pueden producir esmeraldas con espectros clase II y III y por otro lado, existen yacimientos que producen principalmente esmeraldas clase II pero pueden producir en menor medida, material con espectro clase III.

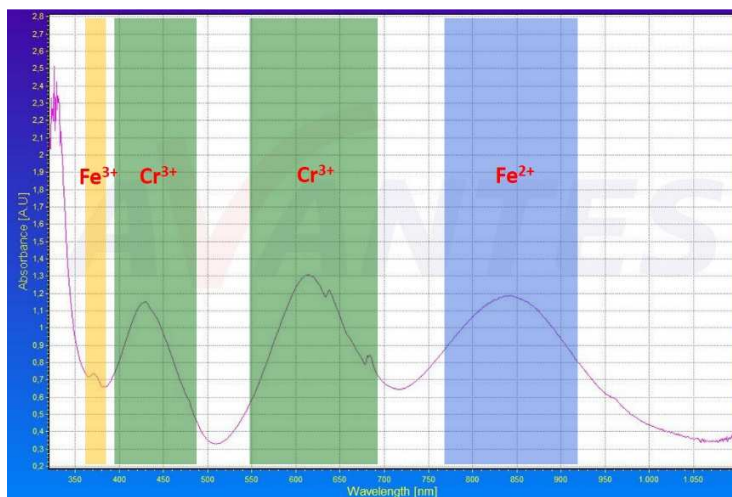


Figura 62. Espectro de absorción esmeralda clase III ($\text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$).

El espectro **clase IV** es una clasificación espectral relativamente rara donde las absorciones de Fe (Fe^{2+} y Fe^{3+}) se combinan únicamente con V^{3+} . Estas esmeraldas

presentan normalmente un fuerte componente azul en su color y se pueden encontrar en Nigeria, entre otros depósitos.

Como se mencionó anteriormente, las esmeraldas colombianas son clase I y su espectro está dominado únicamente por la presencia de Cr^{3+} y/o V^{3+} . Cabe mencionar que el alcance de esta clasificación está limitada a que las concentraciones de Fe^{2+} y Fe^{3+} no son detectables por esta técnica. Concretamente se analizaron muestras de las minas La Abuela (Couscuez), Coliflor (Chivor), Catedral (Muzo) y Puerto Arturo (Muzo). A continuación se presentan sus espectros UV-VIS-NIR en un rango espectral entre 280 y 1000 nm (ver Figura 63, Figura 64, Figura 65, Figura 66).

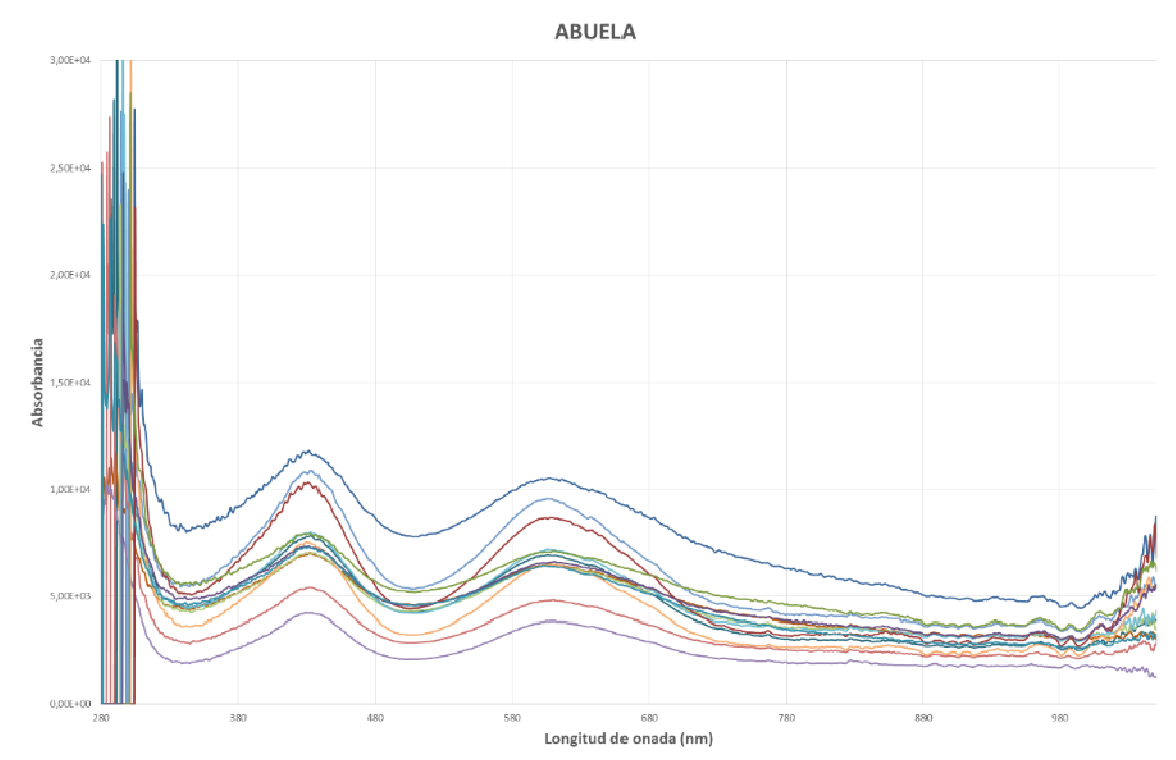


Figura 63. Espectro de absorción UV-VIS-NIR muestras de esmeralda mina La Abuela – Coscuez.

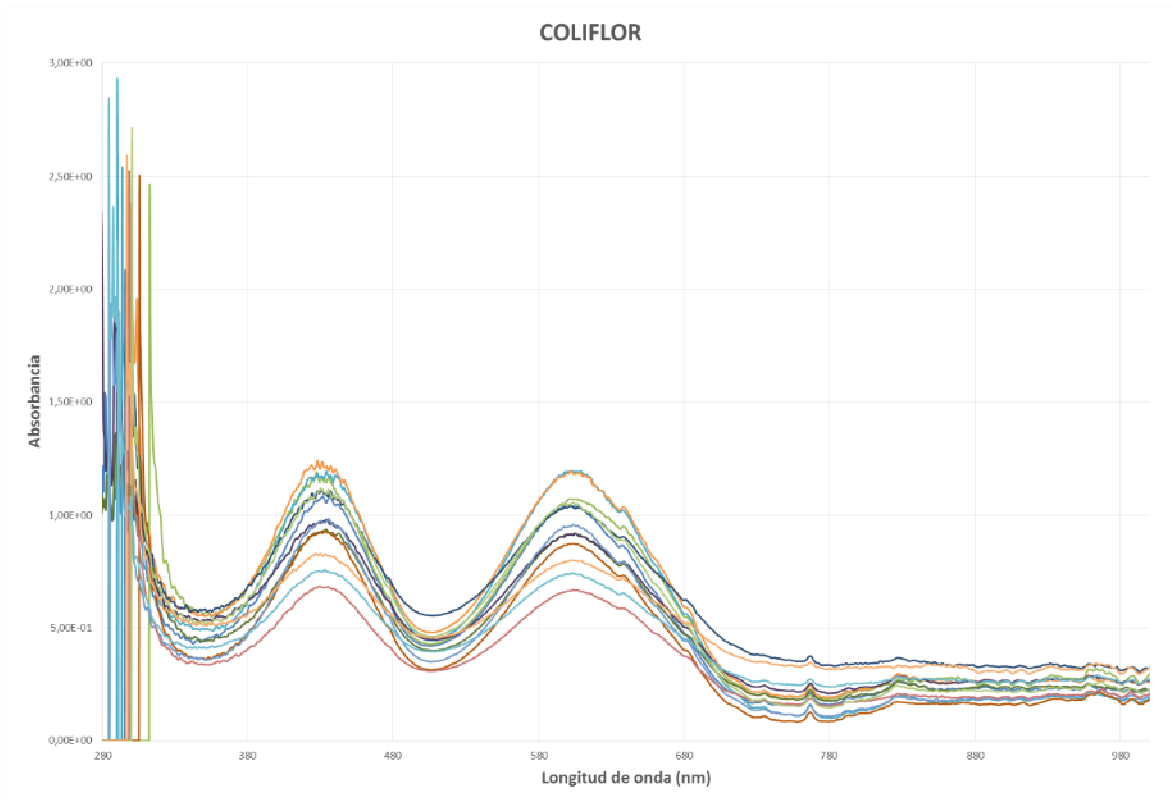


Figura 64. Espectro de absorción UV-VIS-NIR muestras de esmeralda mina Coliflor – Chivor.

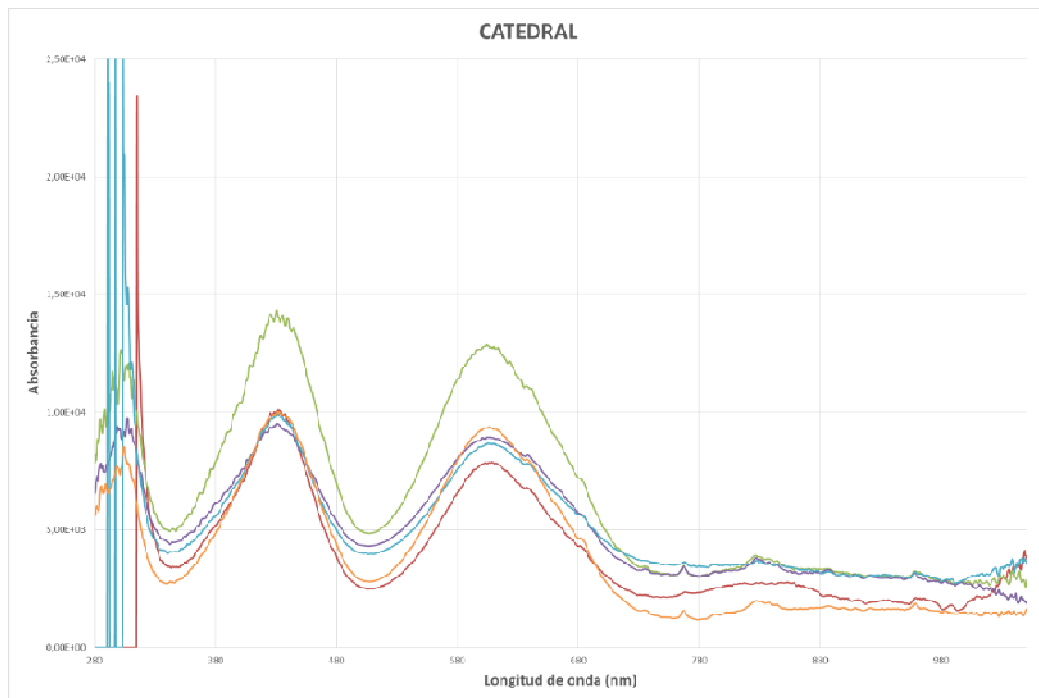


Figura 65. Espectro de absorción UV-VIS-NIR muestras de esmeralda mina Catedral – Muzo.

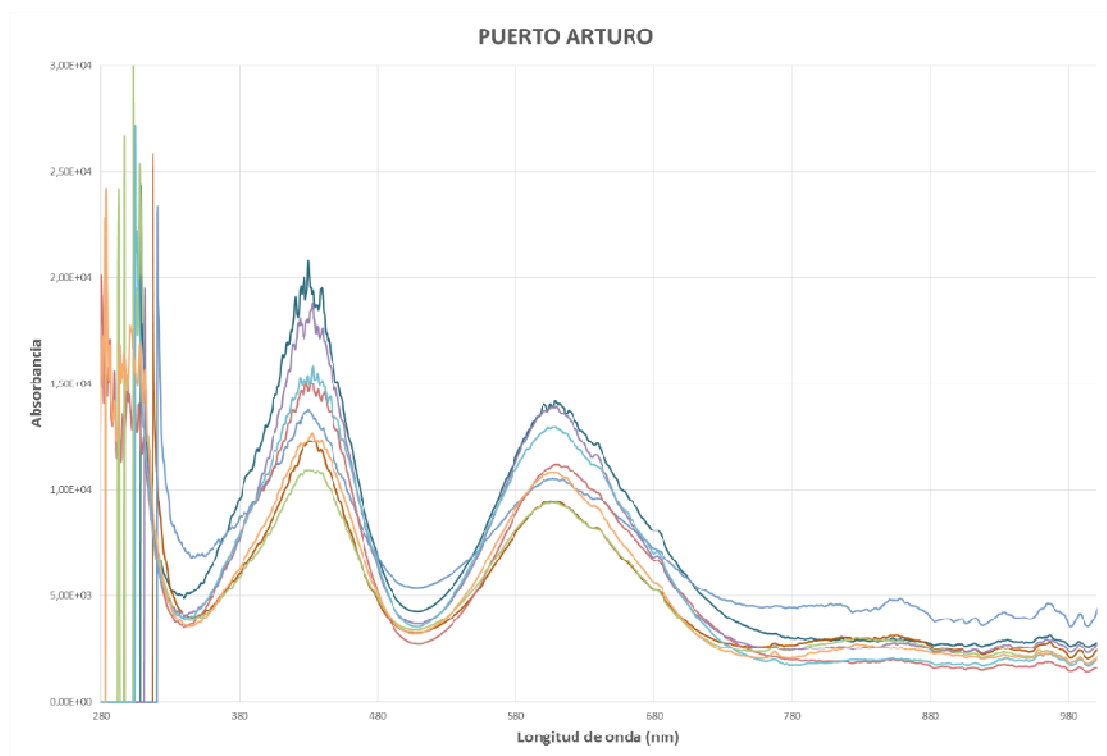


Figura 66. Espectro de absorción UV-VIS-NIR muestras de esmeralda mina Puerto Arturo – Muzo.

El espectro general de las cuatro minas muestra grandes similitudes en su conjunto. El color verde de las esmeraldas colombianas se debe fundamentalmente a la presencia de $\text{Cr}^{3+}/\text{V}^{3+}$ y en los espectros la emisión cerca de 510nm es la responsable principal del color. La banda de saturación cerca de 300nm se debe fundamentalmente a transferencia de carga entre $\text{Fe}^{3+}_{\text{Be}}$ y O^{2-} Gavrilenko (2003). La banda de absorción cerca de 400 nm muy intensa es característica de las esmeraldas, y se debe a las transiciones permitidas entre orbitales d de los átomos de Cr^{3+} que se encuentran en la estructura de manera octaédrica y que corresponden al esquema de energía ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ al igual que banda cercana a 620 nm. Esta última se encuentra acompañada adicionalmente en el costado derecho de su máximo de absorción por 3 bandas de baja intensidad las cuales se derivan de las transiciones electrónicas de los orbitales d prohibidas ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E \rightarrow {}^2T_1$.

Las diferencias espectrales son mínimas entre estas minas, de ahí que deban buscarse elementos adicionales específicos para caracterizar cada una de las minas. La banda de saturación es un buen ejemplo y relacionar la longitud de onda específica o el rango de longitudes de onda donde un origen presenta su saturación puede ser útil. Esta característica se ha empleado como indicación de origen en corindones, primero para

determinar su origen geológico (magmático o metamórfico) y también geográfico. En este sentido, La Abuela tiene su zona de saturación entre 290 y 300nm, Coliflor entre 288 y 304nm, Catedral de 302 a 314nm y Puerto Arturo entre 304 y 312nm. Como se puede observar hay un solapamiento entre algunas de estas zonas, sin embargo, mediante esta herramienta es posible agrupar las minas Catedral y Puerto Arturo del distrito de Muzo dado que presentan saturación entre 302 y 314nm, contrastando con las menores longitudes de onda que muestran las minas Coliflor y La Abuela (menor a 304 nm). El rango mínimo de saturación lo tiene la mina Puerto Arturo con 8 nm y el máximo la mina Coliflor con 16nm.

La primera señal de cromo muestra su valor central entre 425 y 430 nm para todas las minas estudiadas, sin embargo, algunas muestran una asimetría marcada. El caso de las muestras de Coliflor es particular, con la señal centrada cerca de 425nm y una pronunciada simetría en comparación con las muestras de Catedral, donde esta señal es completamente asimétrica, destacándose la presencia de una señal adicional cerca de 390nm. Las muestras de Puerto Arturo y La abuela también presentan señales asimétricas pero en menor grado.

Las gráficas de la señal de cromo centrada cerca de 610nm muestran una marcada simetría para todas las minas, sin embargo el máximo de absorción si presenta algunos corrimientos medibles. Nuevamente las minas de Muzo presentan unas características similares, su máximo esta entre 610 y 620nm, la mina Coliflor presenta un leve desplazamiento batocrómico (mayores longitudes de onda) y su máximo esta entre 615 y 620nm, y por último, la mina de Coscuez tuvo una tendencia contraria con un leve desplazamiento hipsocrómico entre 610 y 615nm.

Cabe mencionar que estos desplazamientos son cualitativos y los máximos son un promedio de las señales de Cr^{3+} y V^{3+} . En relación con este tema se han reportado valores para esmeraldas con $\text{V}^{3+}_{\text{Al}}$ a 400nm (transición ${}^3\text{T}_{1g} \rightarrow {}^3\text{A}_{2g}$) (Platonov 1984), $\text{Cr}^{3+}_{\text{Al}}$ a 426nm (transición ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$) (Platonov 1978) y $\text{Cr}^{3+}_{\text{Al}}$ a 430nm (Wood and Nassau 1968).

7.2 Espectroscopia RAMAN

Continuando con el estudio mineralógico de las esmeraldas, la espectroscopía micro-Raman surge como una herramienta muy útil en el estudio de inclusiones en minerales,

aportando información sobre el ambiente de formación del mineral. En muchos casos, algunas inclusiones características pueden asignarse a lugares específicos, y un número importante de minerales calidad gema, entre ellas la esmeralda (sintética y natural), puede ser identificada por sus inclusiones (Gübelin and Koivula 1986).

En esmeraldas colombianas se han reportado una amplia variedad de inclusiones sólidas: moscovita, talco, feldespatos, berilo, pirita, pirrotita, esfalerita, cuarzo, goetita, limonita, Oxidos Fe-Cr-Ni, calcita, dolomita, magnesita, ankerita, parisita, anhidrita, apatito y albita; además, de inclusiones fluidas trifásicas y bifásicas, encontrando normalmente cristales de halita, solución acuosa salina, hidrocarburo líquido (normalmente CH₄), CO₂ líquido y gaseoso (Bosshart 1991; Romero Ordoñez 1995; Schwarz D. 2011). Sus inclusiones fluidas (IF) primarias aparecen cristalográficamente orientadas y sus cavidades son relativamente superficiales, por otro lado, sus IF pseudo-secundarias son usualmente más pequeñas y no presentan orientación (Gübelin and Koivula 1986; Bosshart 1991).

Muchas de las IF secundarias están conectadas entre sí y este fenómeno se conoce como "jardín". Las cavidades fueron originalmente ocupadas por una salmuera (una sola fase) con un contenido de sal de aproximadamente 40 wt% y posteriormente, a temperatura ambiente, este fluido exsolve en tres fases: una burbuja de gas, uno o varios cristales y un líquido residual saturado. Las burbujas de gas contienen CO₂ a presiones variables y pueden estar rodeadas de CO₂ líquido. También se han reportado gases como CH₄ y N₂ y los cristales han sido identificados como halita y silvita (Giuliani, Cheillett et al. 1993; Romero Ordoñez 1995). En conjunto, el fluido mineralizante es homogéneo e hipersalino y pertenece al sistema H₂O-NaCl-CaCl₂-KCl-CO₂-N₂, adicionalmente, se han reportado temperaturas de homogenización parcial en 210 ± 30°C y total en 330°C y condiciones de formación promedio de las esmeraldas colombianas entre 330 y 370 °C y cerca de 1200bar de presión (Giuliani G. 1993).

Las inclusiones trifásicas en esmeraldas colombianas, han sido una de las características mineralógicas más relevantes en la identificación de su origen geográfico, sin embargo, estas por sí solas han dejado de ser un factor concluyente para tal fin, dado que recientemente se ha reportado su presencia en esmeraldas de Australia y Nigeria (Hanni 1994). Sin embargo, el análisis de CO₂ gaseoso en IF primarias superficiales mediante micro-Raman, podría ser útil como posible marcador de origen dada la variación en la

densidad de CO₂ en inclusiones fluidas en función de la distancia de separación de señales a 1285 y 1388 cm⁻¹ (v₁-2v₂ superior e inferior) conocidas como el doblete de Fermi (Frezzotti 2012). Con este objetivo, se realizó un estudio de CO₂ en la fase gaseosa de las inclusiones fluidas primarias mediante espectroscopía micro-Raman, con lo cual se espera encontrar diferencias entre los dobletes de Fermi de cuatro minas, Oriente y Coliflor (Chivor-CEOR) y minas Retorno y Santo Domingo (Muzo-Quípama CEOC), tema aún inexplorado como posible marcador de origen en esmeraldas (ver Figura 67).

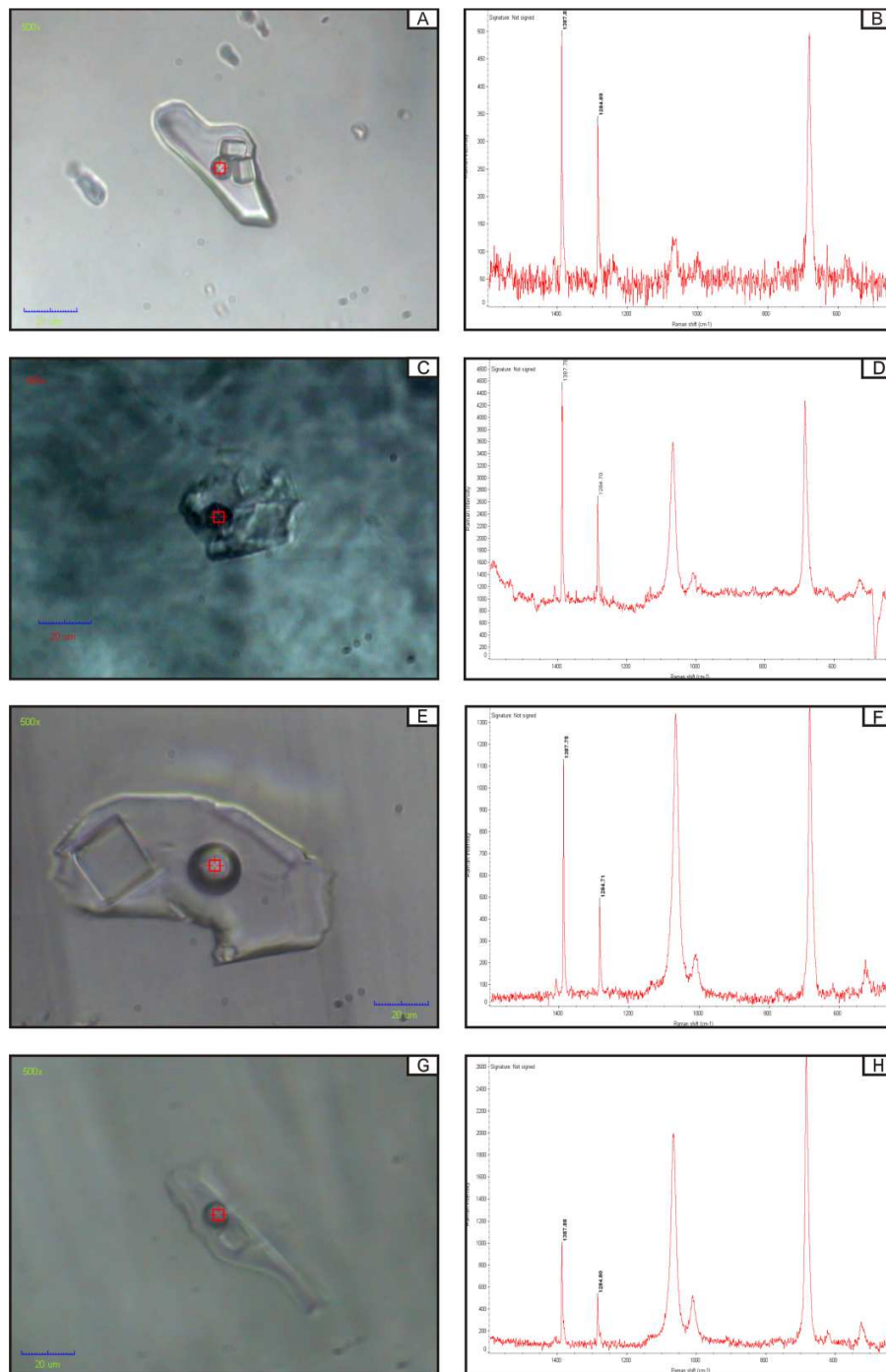


Figura 67. Microfotografías (500x) de inclusiones fluidas primarias para los distritos mineros estudiados con su respectivo espectro Raman. Muestras: ECHORIENTE 01-6 mina Oriente A y B, ECHCOLIFLOR 12-2 mina Coliflor C y D, EOMQSANTODOMINGO 34-9 mina Santo Domingo E y F, EOMRETORNO 03-5 mina Retorno G y H.

En la Figura 68 se observa el espectro Raman de una esmeralda, el cual presenta absorciones Si-O causadas por el anillo del ciclosilicato sobre 400 cm^{-1} y una deformación

simétrica arriba de 600 cm^{-1} . Las vibraciones Si-O más fuertes se presentan a 1068 y 1008 cm^{-1} y los enlaces Al-O y Be-O aparecen en 526 y 686 cm^{-1} respectivamente. Por último, las señales a 1285 y 1388 cm^{-1} corresponden a CO_2 gaseoso y son las señales en las cuales nos vamos a concentrar en este estudio y sobre las cuales se hace un *zoom-in* en la Figura 68.

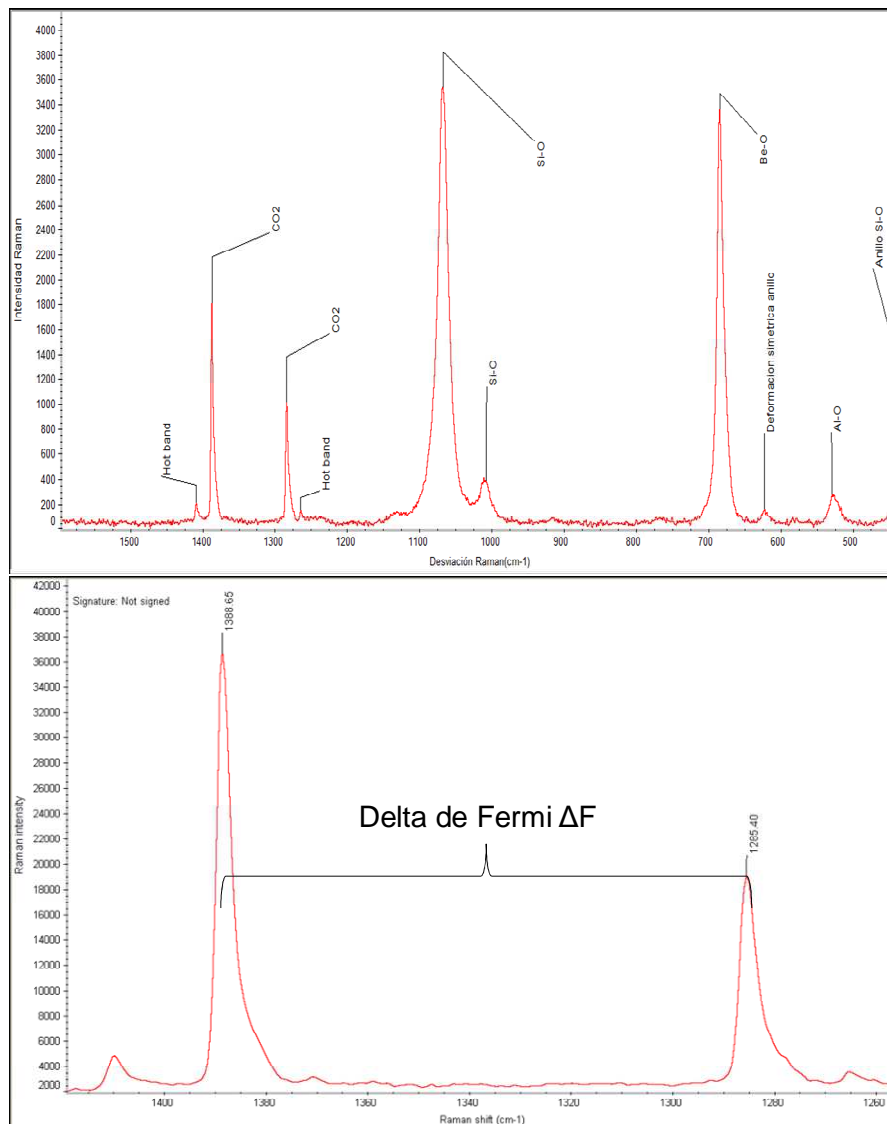


Figura 68. Espectro Raman de esmeralda (arriba) entre 450 y 1600 cm^{-1} y (abajo) señalando los picos a 1285 y 1388 cm^{-1} (ν_1 - $2\nu_2$ superior e inferior) cuya diferencia es conocida como doblete de Fermi.

Normalmente, la densidad de CO_2 en una inclusión, se puede determinar a través de mediciones microtermométricas mediante la temperatura de homogenización (T_h) de CO_2 Líquido-Vapor, pero esta determinación puede ser afectada por el tamaño de las

inclusiones (algunas pequeñas entre 5-10 μm) y en especial para aquellas con bajas densidades (Yamamoto et al. 2007; Kawakami et al. 2003; Song et al. 2009). La espectroscopía Raman, es una solución alternativa para la determinación de densidades de CO_2 en inclusiones mediante la medición del doblete de Fermi, el cual es una función de la densidad de CO_2 y a su vez es independiente de la temperatura y la presión (Kawakami et al. 2003). A diferencia de la microtermometría, la espectroscopía Raman si puede aplicarse a inclusiones pequeñas y puede medir inclusiones con bajas densidades, sin embargo, es necesario establecer la relación entre la densidad de CO_2 y el Raman *shift* (Song et al. 2009) y para esto, existen varias relaciones lineales entre la densidad de CO_2 y el Raman *shift* (ver Figura 69). En el presente trabajo, se emplea la ecuación cúbica propuesta por Song et al. (2009): **Densidad (g/cm^3) = $0.74203(-0.019\Delta^3+5.90332\Delta^2-610.79472\Delta+21050.30165)-3.54278$** con un $r^2=0.99920$, en donde Δ es el doblete de Fermi y se presentan desviaciones muy reducidas de densidad ($0.030 \text{ g}/\text{cm}^3$).

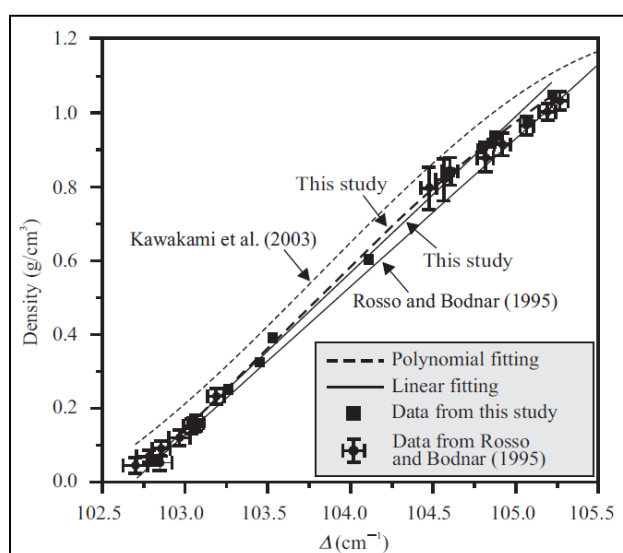


Figura 69. Variación de la densidad de CO_2 en función del Δ Fermi. Tomado de Song et al. 2009. La línea discontinua corresponde a la ecuación cúbica $\text{Densidad (g}/\text{cm}^3) = 0.74203(-0.019\Delta^3+5.90332\Delta^2-610.79472\Delta+21050.30165)-3.54278$ con un $r^2=0.99920$.

Como se observa en la Figura 68 existe una asimetría en las señales $\nu_1-2\nu_2$ superior e inferior, la cual se debe fundamentalmente a la presencia de CO_2 líquido a 1384 y 1276 cm^{-1} . Para obtener una buena precisión en la determinación de los parámetros de los picos y corregir el posible efecto de solapamiento, se realizó una deconvolución matemática con el objetivo de separar las señales del gas y del líquido (ver Figura 70).

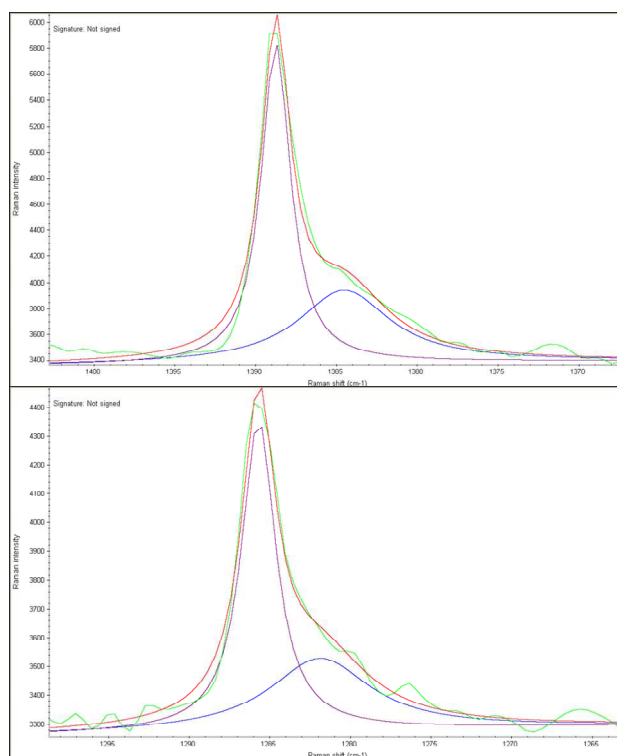


Figura 70. Ejemplo de deconvolución empleando OMNIC 8.3 para las señales 1388 y 1285 cm^{-1} , figura superior e inferior respectivamente. En las figuras la línea verde corresponde al espectro crudo, la línea roja indica la aproximación realizada por el software mediante la adición de las señales púrpura y azul, la línea púrpura indica la señal de CO_2 gaseoso y la línea azul el CO_2 líquido.

Posterior a la deconvolución y luego de haber obtenido el valor ajustado de cada señal de CO_2 , se calcula el ΔFermi para cada una de las inclusiones fluidas analizadas en cada muestra. En la Tabla 9 se presentan los resultados de cuatro minas en total, las cuales presentaron un número y tamaño aceptable de inclusiones fluidas primarias, además de permitir contrastar los resultados en los dos cinturones esmeraldíferos. Las minas corresponden específicamente, en el CEOR a Oriente y Coliflor del distrito de Chivor y en el CEOC a Retorno y Santo Domingo del distrito Muzo y Quípama.

Tabla 9. Valores de $\nu_1-2\nu_2$ superior e inferior y Delta Fermi en cm^{-1} para 83 muestras de los distritos de Chivor, Muzo y Quípama.

SAMPLE ID	Distrito	Mina	$\nu_1-2\nu_2$ superior (cm-1)	$\nu_1-2\nu_2$ inferior (cm-1)	Delta Fermi (cm-1)
EOCHORIENTE 01-1	Chivor	Oriente	1389,051	1286,058	102,993
EOCHORIENTE 01-5	Chivor	Oriente	1388,253	1285,305	102,948
EOCHORIENTE 01-6	Chivor	Oriente	1387,868	1284,867	103,001
EOCHORIENTE 01-7	Chivor	Oriente	1387,746	1285,018	102,728

SAMPLE ID	Distrito	Mina	v₁-2v₂ superior (cm-1)	v₁-2v₂ inferior (cm-1)	Delta Fermi (cm-1)
EOCHORIENTE 04-1	Chivor	Oriente	1389,08	1286,424	102,656
EOCHORIENTE 04-2	Chivor	Oriente	1388,181	1285,026	103,155
EOCHORIENTE 04-3	Chivor	Oriente	1387,896	1285,039	102,857
EOCHORIENTE 04-5	Chivor	Oriente	1387,928	1285,106	102,822
EOCHORIENTE 06-1	Chivor	Oriente	1388,939	1286,01	102,929
EOCHCOLIFLOR 01-1	Chivor	Coliflor	1387,44	1284,08	103,36
EOCHCOLIFLOR 03-1	Chivor	Coliflor	1389,1	1286,52	102,58
EOCHCOLIFLOR 03-2	Chivor	Coliflor	1387,96	1284,98	102,98
EOCHCOLIFLOR 04-1	Chivor	Coliflor	1387,85	1284,9	102,95
EOCHCOLIFLOR 04-2	Chivor	Coliflor	1388,13	1285,4	102,73
EOCHCOLIFLOR 05-1	Chivor	Coliflor	1388,73	1285,43	103,3
EOCHCOLIFLOR 08-1	Chivor	Coliflor	1388,97	1285,72	103,25
EOCHCOLIFLOR 12-2	Chivor	Coliflor	1388,87	1285,89	102,98
EOCHCOLIFLOR 15-1	Chivor	Coliflor	1388,79	1285,63	103,16
EOCHCOLIFLOR 15-2	Chivor	Coliflor	1388,65	1285,45	103,2
EOCHCOLIFLOR 15-3	Chivor	Coliflor	1388,75	1286,6	102,15
EOCHCOLIFLOR 18-2	Chivor	Coliflor	1387,78	1284,7	103,08
EOCHCOLIFLOR 20-1	Chivor	Coliflor	1388,33	1284,98	103,35
EOMRETORNO 01-3	Muzo	Retorno	1387,88	1284,86	103,02
EOMRETORNO 01-4	Muzo	Retorno	1387,75	1284,36	103,39
EOMRETORNO 01-6	Muzo	Retorno	1387,66	1284,64	103,02
EOMRETORNO 01-7	Muzo	Retorno	1387,69	1284,66	103,03
EOMRETORNO 03-1	Muzo	Retorno	1387,78	1284,86	102,92
EOMRETORNO 03-3	Muzo	Retorno	1387,53	1284,38	103,15
EOMRETORNO 03-4	Muzo	Retorno	1387,68	1284,88	102,8
EOMRETORNO 03-5	Muzo	Retorno	1387,88	1284,8	103,08
EOMRETORNO 03-7	Muzo	Retorno	1387,58	1284,29	103,29
EOMRETORNO 04-1	Muzo	Retorno	1387,6	1283,85	103,75
EOMRETORNO 05-1	Muzo	Retorno	1387,76	1284,38	103,38
EOMRETORNO 09-1	Muzo	Retorno	1387,66	1284,08	103,58
EOMRETORNO 09-5	Muzo	Retorno	1387,56	1283,87	103,69
EOMRETORNO 09-6	Muzo	Retorno	1387,45	1282,95	104,5
EOMRETORNO 10-2	Muzo	Retorno	1387,68	1284,29	103,39
EOMRETORNO 11-3	Muzo	Retorno	1387,24	1283,79	103,45
EOMRETORNO 12-1	Muzo	Retorno	1388,77	1285,95	102,82
EOMRETORNO 12-2	Muzo	Retorno	1387,79	1284,53	103,26
EOMRETORNO 12-3	Muzo	Retorno	1387,67	1284,2	103,47
EOMRETORNO 12-4	Muzo	Retorno	1387,55	1283,81	103,74
EOMRETORNO 12-5	Muzo	Retorno	1387,55	1284	103,55
EOMRETORNO 12-8	Muzo	Retorno	1386,9	1283,42	103,48

SAMPLE ID	Distrito	Mina	v₁-2v₂ superior (cm-1)	v₁-2v₂ inferior (cm-1)	Delta Fermi (cm-1)
EOMRETORNO 14-1	Muzo	Retorno	1387,74	1284,49	103,25
EOMRETORNO 14-2	Muzo	Retorno	1387,8	1284,9	102,9
EOMRETORNO 14-3	Muzo	Retorno	1387,87	1284,67	103,2
EOMRETORNO 14-4	Muzo	Retorno	1387,73	1284,61	103,12
EOMQSANTODOMINGO 01-1	Quípama	Santo Domingo	1388,3	1284,94	103,36
EOMQSANTODOMINGO 01-2	Quípama	Santo Domingo	1387,78	1284,99	102,79
EOMQSANTODOMINGO 01-4	Quípama	Santo Domingo	1387,69	1284,72	102,97
EOMQSANTODOMINGO 01-5	Quípama	Santo Domingo	1388,07	1284,89	103,18
EOMQSANTODOMINGO 01-6	Quípama	Santo Domingo	1387,76	1284,7	103,06
EOMQSANTODOMINGO 01-7	Quípama	Santo Domingo	1387,78	1284,28	103,5
EOMQSANTODOMINGO 02-2	Quípama	Santo Domingo	1388,59	1284,92	103,67
EOMQSANTODOMINGO 31-1	Quípama	Santo Domingo	1388,59	1285	103,59
EOMQSANTODOMINGO 31-3	Quípama	Santo Domingo	1386,57	1282,97	103,6
EOMQSANTODOMINGO 31-4	Quípama	Santo Domingo	1387,66	1284,18	103,48
EOMQSANTODOMINGO 31-6	Quípama	Santo Domingo	1387,57	1284,16	103,41
EOMQSANTODOMINGO 32-1	Quípama	Santo Domingo	1388,65	1284,98	103,67
EOMQSANTODOMINGO 32-3	Quípama	Santo Domingo	1387,1	1282,57	104,53
EOMQSANTODOMINGO 32-5	Quípama	Santo Domingo	1387,49	1284,47	103,02
EOMQSANTODOMINGO 33-2	Quípama	Santo Domingo	1388,71	1285,59	103,12
EOMQSANTODOMINGO 34-1	Quípama	Santo Domingo	1388,03	1284,92	103,11
EOMQSANTODOMINGO 34-3	Quípama	Santo Domingo	1387,92	1284,5	103,42
EOMQSANTODOMINGO 34-4	Quípama	Santo Domingo	1387,83	1284,86	102,97
EOMQSANTODOMINGO 34-5	Quípama	Santo Domingo	1388,59	1284,82	103,77
EOMQSANTODOMINGO 34-7	Quípama	Santo Domingo	1388,11	1284,86	103,25
EOMQSANTODOMINGO 34-8	Quípama	Santo Domingo	1387,79	1284,18	103,61
EOMQSANTODOMINGO 34-9	Quípama	Santo Domingo	1387,75	1284,71	103,04
EOMQSANTODOMINGO 34-10	Quípama	Santo Domingo	1387,58	1283,81	103,77
EOMQSANTODOMINGO 35-1	Quípama	Santo Domingo	1387,93	1284,88	103,05
EOMQSANTODOMINGO 35-2	Quípama	Santo Domingo	1387,66	1284,64	103,02
EOMQSANTODOMINGO 35-4	Quípama	Santo Domingo	1387,81	1284,73	103,08
EOMQSANTODOMINGO 35-5	Quípama	Santo Domingo	1387,74	1284,67	103,07
EOMQSANTODOMINGO 35-8	Quípama	Santo Domingo	1387,43	1284,12	103,31
EOMQSANTODOMINGO 36-1	Quípama	Santo Domingo	1388,66	1285,34	103,32
EOMQSANTODOMINGO 36-2	Quípama	Santo Domingo	1388,32	1284,89	103,43
EOMQSANTODOMINGO 36-3	Quípama	Santo Domingo	1387,95	1284,89	103,06
EOMQSANTODOMINGO 36-4	Quípama	Santo Domingo	1388,74	1285,86	102,88
EOMQSANTODOMINGO 38-1	Quípama	Santo Domingo	1388,32	1284,5	103,82
EOMQSANTODOMINGO 38-2	Quípama	Santo Domingo	1388,08	1284,68	103,4
EOMQSANTODOMINGO 38-3	Quípama	Santo Domingo	1387,62	1284,58	103,04

En la Figura 71 (izquierda) se presentan los valores medios para el Δ Fermi, los cuales muestran valores por arriba de 103.3 cm^{-1} para las minas del CEOC (Retorno y Santo Domingo) y de 102.88 para Oriente y 103.01 para Coliflor (CEOR). Adicionalmente, el desplazamiento de la señal inferior v_1-2v_2 hacia menores números de onda, está relacionado con mayores densidades de CO_2 (Rosso & Bodnar 1995), y en la Figura 71 (derecha) se observa que es consistente el resultado de menores densidades de CO_2 para el CEOR con bajos valores de Δ Fermi y altos de v_1-2v_2 inferior; y, por otro lado, densidades comparativamente mayores para el CEOC con altos valores de Δ Fermi y bajos valores de la señal v_1-2v_2 inferior.

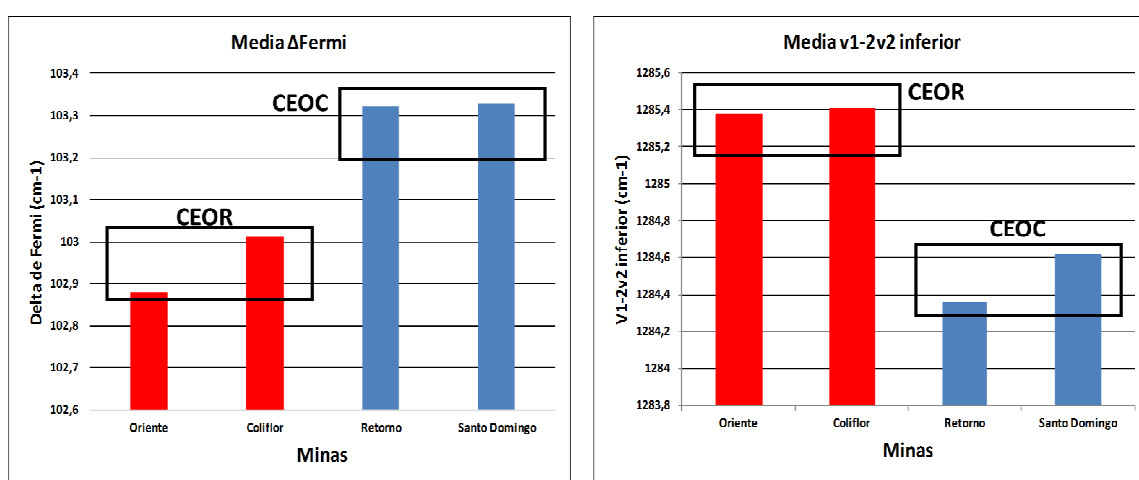


Figura 71. Valores medios del delta de Fermi (izquierda) y señal v_1-2v_2 inferior (derecha) para las minas Oriente, Coliflor (CEOR) y Retorno, Santo Domingo (CEOC).

En la Tabla 10 se presentan las densidades de CO_2 calculadas mediante la ecuación cúbica propuesta por Song et al (2009). Las densidades más bajas se presentan en el CEOR con 0.083 g/cm^3 en el corte Oriente y 0.137 g/cm^3 en Coliflor, mientras las minas de Retorno y Santo Domingo presentan densidades medias de 0.272 y 0.276 g/cm^3 en el CEOC.

Tabla 10. Valores medios de Delta Fermi y v_1-2v_2 superior e inferior en cm^{-1} con la densidad de CO_2 calculada mediante la ecuación cúbica $D_{\text{CO}_2}(\text{g/cm}^3) = 0.74203(-0.019\Delta^3 + 5.90332\Delta^2 - 610.79472\Delta + 21050.30165) - 3.54278$ (Song et al 2009).

Mina	Distrito	Cinturón	n	Media Δ Fermi	Media v_1-2v_2 superior	Media v_1-2v_2 inferior	Densidad g/cm^3
Oriente	Chivor	CEOR	9	102,88	1388,27	1285,38	0,0826
Coliflor	Chivor	CEOR	13	103,01	1388,41	1285,41	0,137
Retorno	Muzo	CEOC	26	103,32	1387,68	1284,36	0,272
Santo Domingo	Quípama	CEOC	35	103,33	1387,95	1284,62	0,276

Cabe resaltar que siguiendo la misma línea de investigación, se realizó un trabajo de microtermometría sobre algunas de las muestras de esmeralda analizadas en esta investigación Toloza, J. G. (2017), específicamente en las minas La Paz, Puerto Arturo, Santo Domingo, Coliflor y Diamante. Mediante mediciones microtermométricas, se lograron establecer algunas diferencias generales entre los cinturones Oriental y Occidental, mostrando este último, salinidades comparativamente mayores entre 36 y 40 % NaCl equi y temperaturas de homogenización entre 180-225 °C, mientras el CEOR presentó salinidades entre 34-35 % NaCl equi y temperaturas de homogenización más bajas entre 160-180 °C. En particular, la temperatura de homogenización de CO₂ líquido (T_HCO₂) mostró concordancia con los resultados obtenidos por micro-Raman (ver Tabla 11) dado que las temperaturas de homogenización de CO₂ líquido (T_HCO₂) son comparativamente menores en las muestras del CEOR (17 y 16 °C para las minas Coliflor y Diamante) que las presentadas en el CEOC (28 °C para La Paz, 27 °C Puerto Arturo y 22 °C Santo Domingo). Dichas temperaturas interpoladas en el diagrama de Valakovich and Altunin (1968) (ver Figura 72) muestran densidades comparables a las obtenidas por micro-Raman, con densidades entre 0.2 y 0.3 g/cm³ para el CEOC e inferiores a 0.2 g/cm³ para el CEOR.

Tabla 11. Temperatura de homogenización de CO₂ líquido (T_HCO₂) para las minas La Paz, Puerto Arturo, Santo Domingo, Coliflor y Diamante. Tomado de Toloza, J. G. (2017).

Mina	Formación	Cinturón	T _H CO ₂
La Paz	Muzo	CEOC	28
Puerto Arturo	Muzo	CEOC	27
Santo Domingo	Muzo	CEOC	22
Coliflor	Chivor	CEOR	17
Diamante	Santa Rosa	CEOR	16

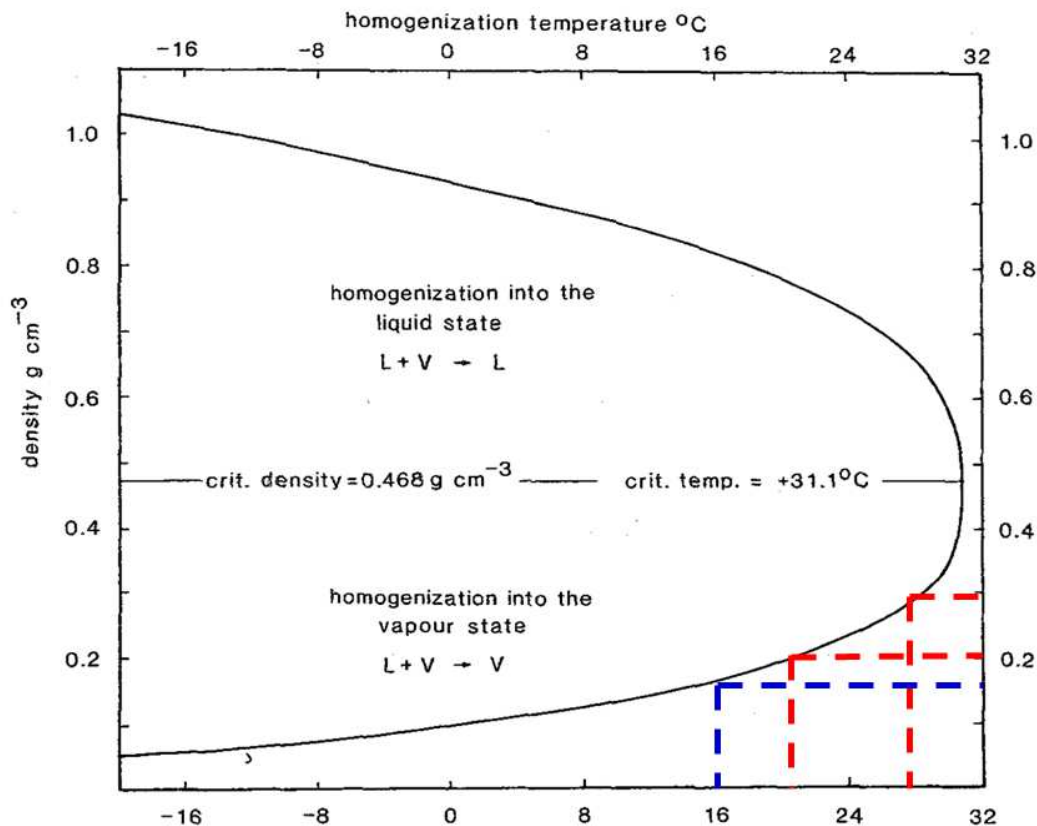


Figura 72. Relación entre la temperatura de homogenización de CO₂ líquido (T_{HCO_2}) y la densidad de la fase de CO₂ – Valakovich and Altunin 1968. Interpolación en rojo para muestras de esmeralda del CEOC (0.2 y 0.3 g/cm³) y CEOR (<0.2 g/cm³). Modificado de Shepherd, T. J., Rankin, A. H., & Alderton, D. H. (1985).

Teniendo en cuenta que la densidad tiene una relación directa con la presión de CO₂, este resultado obtenido por micro-Raman, el cual es concordante con las mediciones de microtermometría, podría estar indicando una diferencia medible en las condiciones de presión de CO₂ en el momento del atrapamiento de la IF, indicando presiones un tanto mayores en el CEOC, hecho que podría estar correlacionado con los regímenes tectónicos propuestos por Branquet et al. (1999) donde los depósitos del CEOC estarían asociados a cabalgamientos desarrollados durante una fase tectónica compresiva, mientras que las presiones de CO₂ comparativamente menores del CEOR, estarían asociadas a un evento tectónico extensional.

7.3 Espectroscopia Infrarroja

La última parte del estudio mineralógico de las esmeraldas, se aborda desde el estudio de las características infrarrojas del mineral, aprovechando la alta sensibilidad para detectar agua de la espectroscopia infrarroja IR, es posible estudiar uno de los elementos foráneos más importantes presentes en los micro-canales del ciclosilicato.

Se entiende por características infrarrojas de un mineral, las absorciones causadas por la vibración de los enlaces moleculares en el rango del infrarrojo fundamental (400 a 4.000 cm^{-1}) y parte del infrarrojo cercano NIR (4500-7500 cm^{-1}). En el caso de los berilos naturales, todos poseen características infrarrojas similares (con excepción de la bixbita) con absorciones fundamentales muy fuertes del tipo Si-O, Al-O y Be-O entre 400 y 2000 cm^{-1} . En este rango es imposible diferenciar señales por transmisión puesto que se presenta saturación del detector, causada por la gran actividad infrarroja de los enlaces fundamentales. Posteriormente, se presenta una ventana de transmisión entre 2200 y 3200 cm^{-1} aproximadamente, muy utilizada para detectar la presencia de elementos foráneos orgánicos. Finalmente el rango comprendido entre 3200 y 7500 cm^{-1} presenta absorciones causadas por los enlaces O-H de moléculas de agua.

Como se mencionó anteriormente, la estructura cristalina de la esmeralda presenta canales dentro de los cuales encontramos moléculas de agua, gases e iones hidratados (ver Figura 73). En estos canales se han reportado señales para tipos de agua I y II (Gavrilenko 2003). El agua tipo I se encuentra "libre" y su eje C_2 se ubica de manera perpendicular al eje c en la estructura cristalina, debido a la atracción ejercida entre las cargas negativas residuales del micro-canal (causadas principalmente por reemplazamiento isomórfico de Al^{3+} por Si^{4+}) y el polo positivo del agua ubicado sobre los átomos de H; el agua tipo II, gira 90° su eje C_2 debido a la presencia de iones monovalentes (metales alcalinos) los cuales atraen el dipolo negativo del agua (átomo de O) (Romero 1993).

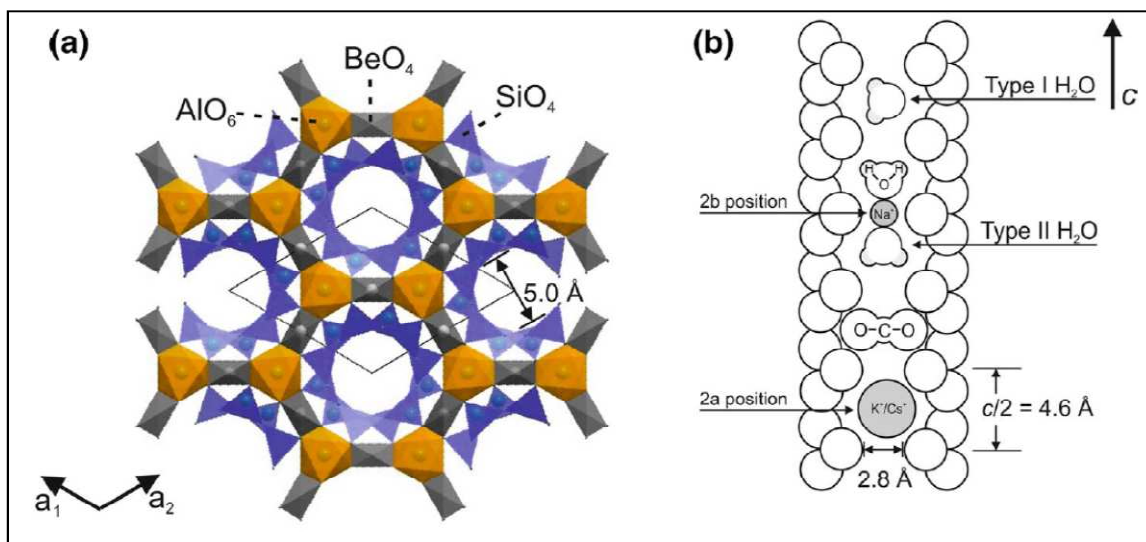


Figura 73. Representación esquemática de la estructura cristalina del berilo con el eje cristalográfico visto desde abajo (a) y paralelo al plano (100) (b). Tomado de Della Ventura et al (2015).

Las moléculas de H₂O tipo I y II presentan 3 modos de absorción conocidos: ν_1 , ν_2 y ν_3 y las diferentes señales en el IR para cada tipo de agua son (Wood and Nassau 1968): Tipo I $\nu_1 = 3555, 3647-3610, 3629 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 1542, 1602-1550, 1605 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 3694, 3697, 3698 \text{ cm}^{-1}$; Tipo II $\nu_1 = 3592, 3597 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 1628, 1637-1630 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 3655, 3660, 3654 \text{ cm}^{-1}$. Wood and Nassau (1967) mostraron que la intensidad de las señales de H₂O tipo II en el espectro IR varía directamente con la concentración de metales alcalinos en los berilos, con lo cual, las moléculas de agua rotan a causa del campo eléctrico del ion monovalente. Este hecho, permite proponer la relación de aguas I y II como posibles marcadores de la procedencia geográfica en esmeraldas colombianas esperando que una mayor presencia de dichos metales aumente la relación entre H₂O Tipo II / Tipo I (ver Figura 74 arriba). De igual manera, pequeñas señales observadas en la ventana de transmisión, han sido asignadas a agua parcialmente deuterada HOD y deuterada D₂O entre 2500 y 2900 cm^{-1} Mashkovtsev et al. (2016) (ver Figura 74 abajo).

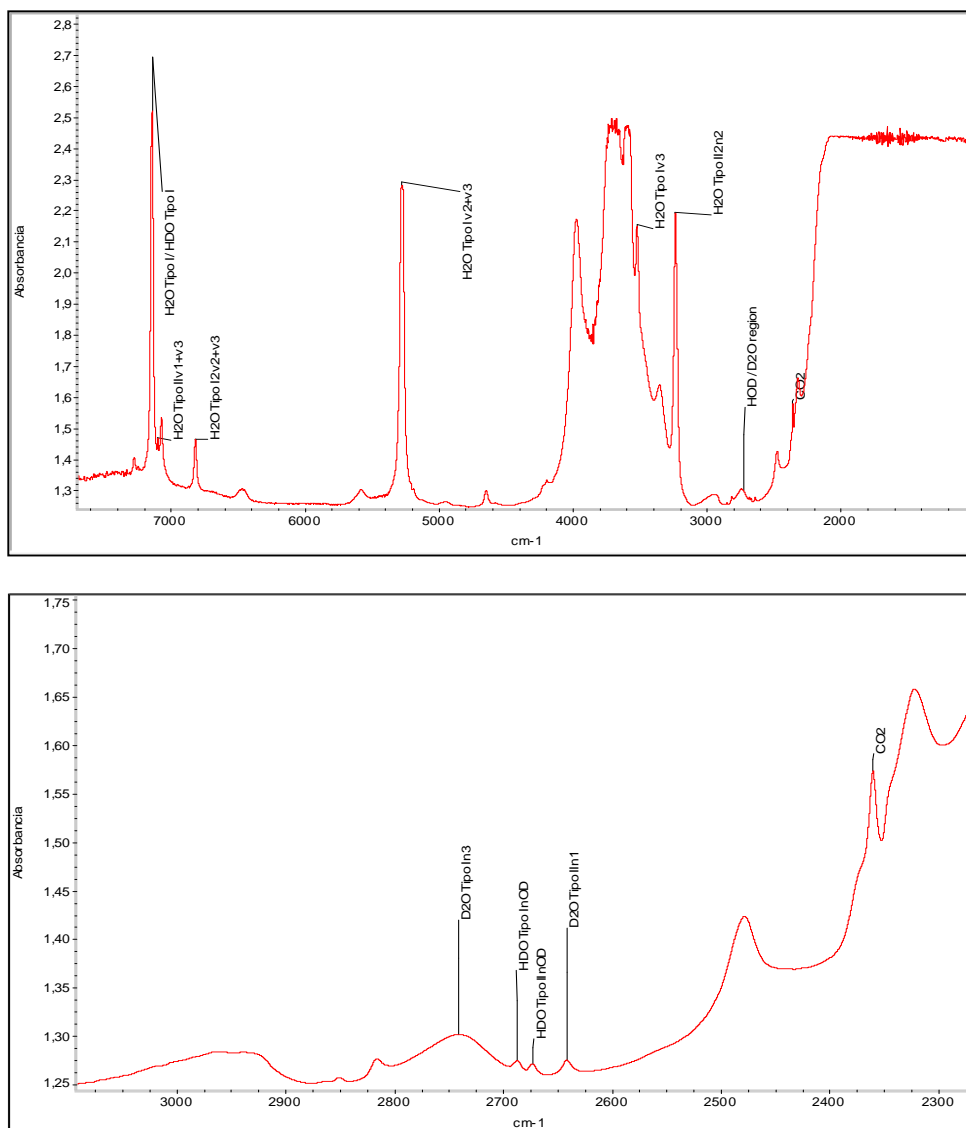


Figura 74. Espectro IR con radiación polarizada de un cristal de esmeralda señalando los picos de absorción para H₂O (arriba), HDO y D₂O (abajo) tipo I y tipo II.

En la Tabla 12 se presenta la asignación de algunas señales IR de H₂O, HDO y D₂O, sin embargo, como se observa en la Figura 74 existen aún muchas absorciones que no han sido asignadas y por esta razón no son tenidas en cuenta en este trabajo. Para el caso de las absorciones fundamentales, no ha sido posible medir los parámetros de picos, debido a la alta absorción que presentan y que consecuentemente causan la saturación del detector.

Tabla 12. Localización de las señales IR en cm^{-1} para las bandas de absorción de las moléculas de H_2O , HDO y D_2O en berilo. Tomadas de: Mashkovtsev et al (2016), Wood & Nassau (1967) y Wood & Nassau (1968).

Número de onda (cm^{-1})	Asignación
7144	H_2O Tipo I (n_1+n_3)
7099	H_2O Tipo II (v_1+v_3)
6820	H_2O Tipo I ($2v_2+v_3$)
5281	H_2O Tipo I (v_2+v_3)
3522	H_2O Tipo I (v_3)
3235	H_2O Tipo II ($2n_2$)
2741	D_2O Tipo I (n_3)
2687	HDO Tipo I (n_{OD})
2673	HDO Tipo II (n_{OD})
2641	D_2O Tipo II (n_1)
2360	CO_2
Absorciones fundamentales – 3 modos vibración	
3555	H_2O Tipo I (v_1)
3647-3610	H_2O Tipo I (v_1)
3629	H_2O Tipo I (v_1)
1542	H_2O Tipo I (v_2)
1602-1550	H_2O Tipo I (v_2)
1605	H_2O Tipo I (v_2)
3694	H_2O Tipo I (v_3)
3697	H_2O Tipo I (v_3)
3698	H_2O Tipo I (v_3)
3592	H_2O Tipo II (v_1)
3597	H_2O Tipo II (v_1)
1628	H_2O Tipo II (v_2)
1637-1630	H_2O Tipo II (v_2)
3655	H_2O Tipo II (v_3)
3660	H_2O Tipo II (v_3)
3654	H_2O Tipo II (v_3)

Al igual que en el caso de micro-Raman, para obtener una buena precisión en la determinación de los parámetros de las señales, se realizó una deconvolución matemática empleando OMNIC 8.3.103. Posterior a la deconvolución, se calculó el área y altura de pico para 12 señales en cada una de las muestras analizadas, parámetros que son directamente proporcionales a la concentración de la molécula asignada en cada señal (H_2O , HDO y D_2O – Tipo I/II) en la muestra. En la Tabla 13 se presentan los parámetros de altura y área de pico para las 12 absorciones infrarrojas presentes en 6820, 7074,

7100, 7145, 7277, 3236, 3353, 3521, 2742, 2686, 2672 y 2642 cm^{-1} para las minas San Gregorio – Chivor del CEOR y Catedral – Muzo del CEOC.

Tabla 13. Parámetros altura y área de pico para 12 absorciones infrarrojas correspondientes a H_2O , HDO y D_2O en esmeraldas, minas San Gregorio – Chivor y Catedral – Muzo. La deconvolución de cada señal y determinación de parámetros se realizó en OMNIC 8.3.103.

ID Muestra	Mina	Distrito	Cinturón	Número de onda (cm^{-1})	Altura de pico	Área de pico
CHSGA-1	San Gregorio	Chivor	CEOR	6820	0,1661	5,1868
CHSGA-1	San Gregorio	Chivor	CEOR	7074	0,1879	6,7974
CHSGA-1	San Gregorio	Chivor	CEOR	7100	0,0581	0,5644
CHSGA-1	San Gregorio	Chivor	CEOR	7145	1,2824	40,8006
CHSGA-1	San Gregorio	Chivor	CEOR	7277	0,0583	2,1293
CHSGA-1	San Gregorio	Chivor	CEOR	3236	0,9081	33,8497
CHSGA-1	San Gregorio	Chivor	CEOR	3353	0,1549	12,1802
CHSGA-1	San Gregorio	Chivor	CEOR	3521	0,2772	7,9702
CHSGA-1	San Gregorio	Chivor	CEOR	2742	0,0325	1,776
CHSGA-1	San Gregorio	Chivor	CEOR	2686	0,0074	0,0532
CHSGA-1	San Gregorio	Chivor	CEOR	2672	0,0083	0,0548
CHSGA-1	San Gregorio	Chivor	CEOR	2642	0,0139	0,1454
CHSGA-2	San Gregorio	Chivor	CEOR	6820	0,1514	4,6189
CHSGA-2	San Gregorio	Chivor	CEOR	7074	0,1853	6,3894
CHSGA-2	San Gregorio	Chivor	CEOR	7100	0,0528	0,7261
CHSGA-2	San Gregorio	Chivor	CEOR	7146	1,3781	39,3592
CHSGA-2	San Gregorio	Chivor	CEOR	7277	0,0654	1,7637
CHSGA-2	San Gregorio	Chivor	CEOR	3236	0,9813	35,7791
CHSGA-2	San Gregorio	Chivor	CEOR	3354	0,1541	12,581
CHSGA-2	San Gregorio	Chivor	CEOR	3521	0,3121	8,7085
CHSGA-2	San Gregorio	Chivor	CEOR	2742	0,0309	1,7075
CHSGA-2	San Gregorio	Chivor	CEOR	2686	0,0066	0,0483
CHSGA-2	San Gregorio	Chivor	CEOR	2672	0,0081	0,0498
CHSGA-2	San Gregorio	Chivor	CEOR	2642	0,0119	0,1253
CHSGA-3	San Gregorio	Chivor	CEOR	6820	0,0936	3,0331
CHSGA-3	San Gregorio	Chivor	CEOR	7073	0,0948	3,7436
CHSGA-3	San Gregorio	Chivor	CEOR	7100	0,0294	0,2842
CHSGA-3	San Gregorio	Chivor	CEOR	7146	0,6562	21,8541
CHSGA-3	San Gregorio	Chivor	CEOR	7277	0,0289	0,8322
CHSGA-3	San Gregorio	Chivor	CEOR	3236	0,4807	17,7952
CHSGA-3	San Gregorio	Chivor	CEOR	3353	0,0858	6,9939
CHSGA-3	San Gregorio	Chivor	CEOR	3521	0,1453	4,4218
CHSGA-3	San Gregorio	Chivor	CEOR	2742	0,0199	1,0988
CHSGA-3	San Gregorio	Chivor	CEOR	2686	0,0043	0,0321

ID Muestra	Mina	Distrito	Cinturón	Número de onda (cm ⁻¹)	Altura de pico	Área de pico
CHSGA-3	San Gregorio	Chivor	CEOR	2672	0,0046	0,0304
CHSGA-3	San Gregorio	Chivor	CEOR	2642	0,0082	0,088
CHSGA-4	San Gregorio	Chivor	CEOR	6820	0,1305	2,9547
CHSGA-4	San Gregorio	Chivor	CEOR	7074	0,1371	3,4887
CHSGA-4	San Gregorio	Chivor	CEOR	7099	0,0487	0,5946
CHSGA-4	San Gregorio	Chivor	CEOR	7146	1,4403	34,6946
CHSGA-4	San Gregorio	Chivor	CEOR	7279	0,0555	0,7954
CHSGA-4	San Gregorio	Chivor	CEOR	3236	0,7495	25,7073
CHSGA-4	San Gregorio	Chivor	CEOR	3353	0,1025	7,8602
CHSGA-4	San Gregorio	Chivor	CEOR	3521	0,2666	7,0748
CHSGA-4	San Gregorio	Chivor	CEOR	2742	0,024	1,3001
CHSGA-4	San Gregorio	Chivor	CEOR	2686	0,0054	0,0408
CHSGA-4	San Gregorio	Chivor	CEOR	2672	0,0053	0,0345
CHSGA-4	San Gregorio	Chivor	CEOR	2642	0,0092	0,0946
CHSGA-5	San Gregorio	Chivor	CEOR	6820	0,1295	3,862
CHSGA-5	San Gregorio	Chivor	CEOR	7074	0,1541	5,6293
CHSGA-5	San Gregorio	Chivor	CEOR	7099	0,0428	0,5916
CHSGA-5	San Gregorio	Chivor	CEOR	7145	1,0094	31,6321
CHSGA-5	San Gregorio	Chivor	CEOR	7276	0,0486	1,583
CHSGA-5	San Gregorio	Chivor	CEOR	3236	0,743	28,2006
CHSGA-5	San Gregorio	Chivor	CEOR	3354	0,1272	9,7908
CHSGA-5	San Gregorio	Chivor	CEOR	3521	0,2239	6,666
CHSGA-5	San Gregorio	Chivor	CEOR	2742	0,0269	1,483
CHSGA-5	San Gregorio	Chivor	CEOR	2686	0,0054	0,0384
CHSGA-5	San Gregorio	Chivor	CEOR	2672	0,0068	0,0438
CHSGA-5	San Gregorio	Chivor	CEOR	2642	0,0104	0,1084
MUCAA-1	Catedral	Muzo	CEOC	6821	0,169	4,8773
MUCAA-1	Catedral	Muzo	CEOC	7074	0,2999	10,9393
MUCAA-1	Catedral	Muzo	CEOC	7099	0,0821	1,7253
MUCAA-1	Catedral	Muzo	CEOC	7145	2,0153	48,2723
MUCAA-1	Catedral	Muzo	CEOC	7276	0,0924	2,8475
MUCAA-1	Catedral	Muzo	CEOC	3236	1,6976	64,0553
MUCAA-1	Catedral	Muzo	CEOC	3352	0,2541	22,5675
MUCAA-1	Catedral	Muzo	CEOC	3521	0,5562	14,2327
MUCAA-1	Catedral	Muzo	CEOC	2742	0,0279	1,4711
MUCAA-1	Catedral	Muzo	CEOC	2686	0,006	0,0438
MUCAA-1	Catedral	Muzo	CEOC	2672	0,0135	0,0991
MUCAA-1	Catedral	Muzo	CEOC	2642	0,0184	0,1971
MUCAA-2	Catedral	Muzo	CEOC	6821	0,0859	2,2191
MUCAA-2	Catedral	Muzo	CEOC	7074	0,1722	6,3475

ID Muestra	Mina	Distrito	Cinturón	Número de onda (cm ⁻¹)	Altura de pico	Área de pico
MUCAA-2	Catedral	Muzo	CEOC	7099	0,05	1,285
MUCAA-2	Catedral	Muzo	CEOC	7145	1,299	29,3427
MUCAA-2	Catedral	Muzo	CEOC	7276	0,0578	1,6721
MUCAA-2	Catedral	Muzo	CEOC	3235	1,0265	35,4895
MUCAA-2	Catedral	Muzo	CEOC	3353	0,1392	10,7752
MUCAA-2	Catedral	Muzo	CEOC	3521	0,3276	9,4596
MUCAA-2	Catedral	Muzo	CEOC	2742	0,0162	0,8561
MUCAA-2	Catedral	Muzo	CEOC	2686	0,003	0,0233
MUCAA-2	Catedral	Muzo	CEOC	2672	0,0077	0,0574
MUCAA-2	Catedral	Muzo	CEOC	2642	0,011	0,1226
MUCAA-3	Catedral	Muzo	CEOC	6820	0,1819	5,186
MUCAA-3	Catedral	Muzo	CEOC	7074	0,2554	9,2638
MUCAA-3	Catedral	Muzo	CEOC	7099	0,0825	1,2757
MUCAA-3	Catedral	Muzo	CEOC	7145	1,9427	50,7324
MUCAA-3	Catedral	Muzo	CEOC	7276	0,0894	2,1491
MUCAA-3	Catedral	Muzo	CEOC	3236	1,4127	50,7458
MUCAA-3	Catedral	Muzo	CEOC	3353	0,189	14,0646
MUCAA-3	Catedral	Muzo	CEOC	3521	0,5047	13,59
MUCAA-3	Catedral	Muzo	CEOC	2742	0,0256	1,2641
MUCAA-3	Catedral	Muzo	CEOC	2686	0,007	0,052
MUCAA-3	Catedral	Muzo	CEOC	2672	0,0112	0,0777
MUCAA-3	Catedral	Muzo	CEOC	2642	0,0204	0,1959
MUCAA-4	Catedral	Muzo	CEOC	6820	0,2107	6,3115
MUCAA-4	Catedral	Muzo	CEOC	7074	0,197	6,3544
MUCAA-4	Catedral	Muzo	CEOC	7099	0,0672	1,1434
MUCAA-4	Catedral	Muzo	CEOC	7146	2,0967	55,8831
MUCAA-4	Catedral	Muzo	CEOC	7277	0,0747	1,8184
MUCAA-4	Catedral	Muzo	CEOC	3236	1,0784	37,0807
MUCAA-4	Catedral	Muzo	CEOC	3355	0,1472	11,2307
MUCAA-4	Catedral	Muzo	CEOC	3521	0,4334	11,1001
MUCAA-4	Catedral	Muzo	CEOC	2742	0,0364	1,8875
MUCAA-4	Catedral	Muzo	CEOC	2686	0,0098	0,0747
MUCAA-4	Catedral	Muzo	CEOC	2672	0,0082	0,0511
MUCAA-4	Catedral	Muzo	CEOC	2642	0,0206	0,2117
MUCAA-5	Catedral	Muzo	CEOC	6820	0,1164	3,0812
MUCAA-5	Catedral	Muzo	CEOC	7074	0,1732	5,5953
MUCAA-5	Catedral	Muzo	CEOC	7099	0,0527	1,3262
MUCAA-5	Catedral	Muzo	CEOC	7145	1,4957	36,0287
MUCAA-5	Catedral	Muzo	CEOC	7278	0,0669	1,8925
MUCAA-5	Catedral	Muzo	CEOC	3236	0,9777	34,1676

ID Muestra	Mina	Distrito	Cinturón	Número de onda (cm ⁻¹)	Altura de pico	Área de pico
MUCAA-5	Catedral	Muzo	CEOC	3354	0,1426	11,4958
MUCAA-5	Catedral	Muzo	CEOC	3521	0,3447	9,464
MUCAA-5	Catedral	Muzo	CEOC	2742	0,0205	1,0823
MUCAA-5	Catedral	Muzo	CEOC	2686	0,0047	0,0352
MUCAA-5	Catedral	Muzo	CEOC	2672	0,0074	0,0524
MUCAA-5	Catedral	Muzo	CEOC	2642	0,0134	0,144

Para normalizar los resultados y evitar fuentes de error adicional comparando valores absolutos, se seleccionaron tres relaciones de señales diferentes Tipo II/Tipo I incluyendo H₂O, HDO y D₂O; la primera corresponde a H₂O Tipo II / Tipo I 7099:6820 cm⁻¹; la segunda a HDO Tipo II / Tipo I 2672:2686 cm⁻¹ y la tercera a D₂O Tipo II / Tipo I 2642:2742 cm⁻¹. En todas se espera ver reflejado el grado de incorporación en el micro-canal de metales alcalinos (Na, K, Cs, Rb), con una relación directa entre la concentración de dichos metales y el aumento en la relación de agua Tipo II/Tipo I.

En la Figura 75 se observa la variación de la relación en altura de pico para H₂O, HDO y D₂O - Tipo II / Tipo I en las minas San Gregorio y Catedral. En todas las relaciones se observa una relación mayor de agua Tipo II/Tipo I en la mina Catedral correspondiente al distrito de Muzo ubicado sobre el CEOC. Esto sugiere un mayor grado de incorporación en los micro-canales de metales alcalinos en las muestras del CEOC comparativamente al CEOR. Se observa igualmente, que las aguas isotópicas muestran una mayor efectividad como marcadores en relación al H₂O, con una relación de 0.4 San Gregorio y 0.67 Catedral para HOD y 1.13 San Gregorio y 1.78 Catedral para D₂O. Este resultado es concordante con la geoquímica realizada por LA-ICP-MS, donde las concentraciones de metales alcalinos como Na, K, Rb y Cs muestran marcados enriquecimientos en la mina Catedral del CEOC (ver Figura 76) y con la asociación **Na-Mg-Rb-K-Ni-Mn** determinado por métodos multivariados que presenta el CEOC.

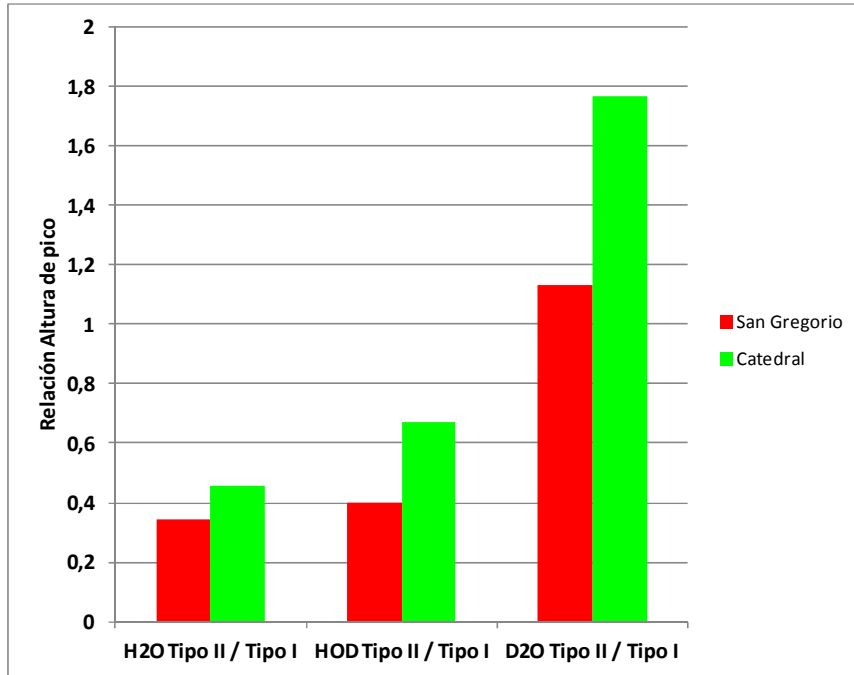


Figura 75. Variación de la relación en altura de pico para H₂O, HDO y D₂O - Tipo II / Tipo I en las minas San Gregorio (rojo) y Catedral (verde).

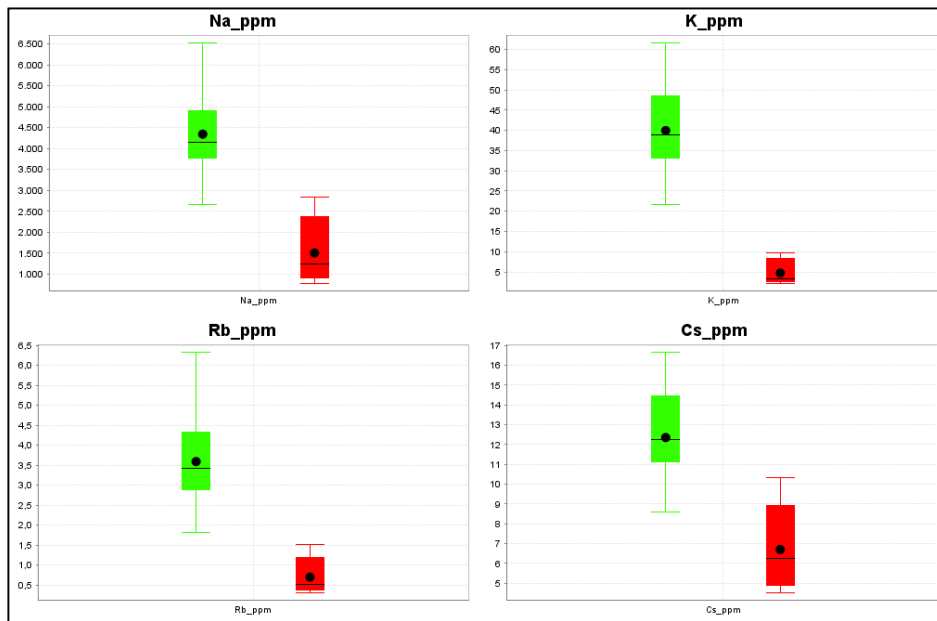


Figura 76. Diagramas boxplot de concentración de Na, K, Rb y Cs en cristales de esmeralda minas Catedral (verde) y San Gregorio (rojo).

8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Mediante la aplicación de la metodología geoestadística a los análisis geoquímicos y a las mediciones de agua en micro-canales y CO₂ en inclusiones fluidas, fue posible determinar firmas geoquímicas características para cada cinturón esmeraldífero.
- Las esmeraldas del cinturón esmeraldífero oriental, presentan una firma geoquímica de Al-Sc-Cr-Li (con valores medios de Al= 9,4 %, Sc = 198 ppm, Cr = 2008 ppm, Li = 68 ppm), lo que sugiere que la evolución del fluido mineralizante, en un principio rico en metales como Na, Ca, Mg, K, Rb y en SO₄²⁻ (producto de la disolución de evaporitas - pH alcalino), fue modificando sus condiciones fisicoquímicas y al momento de la precipitación de las esmeraldas, dicho fluido ya se encontraba empobrecido en estos metales. Las esmeraldas del cinturón esmeraldífero occidental presentan valores medios de Al = 9,2 %, Sc = 81,8 ppm, Cr = 751 ppm y Li = 37,6 ppm.
- Las esmeraldas del cinturón esmeraldífero occidental presentan una firma geoquímica de Na-Mg-Rb-K-Ni-Mn (con valores medios de Na = 4.178 ppm, Mg = 4.684 ppm, Rb = 2,71 ppm, K = 25,1 ppm, Ni = 0,35 ppm y Mn = 0,28 ppm), lo que estaría indicando que el fluido se encontraba enriquecido en metales alcalinos en el momento de la cristalización de esmeralda, a causa posiblemente de una reinyección de sal, hecho que estaría corroborando lo planteado por Cheilletz (1996) en su modelo genético. Los valores medios para estos metales en las esmeraldas del cinturón oriental son Na = 2.239 ppm, Mg = 2.391 ppm, Rb = 0,83 ppm, K = 4,28 ppm, Ni = 0,06 ppm y Mn = 0,10 ppm.
- Los enriquecimientos en Rb, Na, Mg, Ni y Ga en las muestras de esmeralda del cinturón occidental y en Li, Sc y Zn en las del cinturón oriental, previamente mencionadas, son concordantes con los datos de los análisis de solutos (mediante LA-ICP-MS) en los paleofluidos de inclusiones fluidas en esmeraldas, reportados por Mantilla (2008).
- En general las muestras de esmeraldas de los distritos de Chivor y Gachalá, muestran un enriquecimiento en Li-Cr-Sc-Zn (con valores medios de 38,2 ppm de

Li, 1968 ppm de Cr, 116 ppm de Sc, 0.07 ppm de Zn en Chivor y 75,9 ppm de Li, 2032 ppm de Cr, 216 ppm de Sc, 0.15 ppm de Zn en Gachalá), sin embargo, las muestras de Gachalá, presentan un enriquecimiento relativo en Li, Fe y Mn, con valores de Li= 76 ppm, Fe= 543 ppm y Mn= 167 ppb y en Chivor Li= 38 ppm, Fe= 150 ppm y Mn= 60 ppb.

- Las muestras de esmeraldas de los distritos de Muzo, Coscuez y Quípama muestran enriquecimientos en Na, Mg, Rb, K, Ni, Mn (con valores medios de Na = 4382 ppm, Mg = 5036 ppm, Rb = 3,17 ppm, K = 33.9 ppm y Ni = 0,42 ppm, Mn = 285 ppb en Muzo, Na = 3903 ppm, Mg = 4385 ppm, Rb = 1,45 ppm, K = 11,25 ppm y Ni = 0,28 ppm, Mn = 277 ppb en Coscuez, Na = 3702 ppm, Mg = 4148 ppm, Rb = 1,68 ppm, K = 13,3 ppm y Ni = 0,06 ppm, Mn = 250 ppb en Quípama) y adicionalmente el Ga presenta un enriquecimiento relativo en las muestras de Muzo y Coscuez con respecto a las de Quípama (valores medios de 33,4 ppm de Ga en Muzo, 32,2 ppm en Coscuez y 13,05 ppm en Quípama). En Muzo se presentan concentraciones mayores de Rb, K y Ni.
- En el distrito de Coscuez las muestras de esmeraldas de las minas La Abuela y La Paz, presentan una firma característica del CEOC Na-Mg-Rb-K-Ni-Mn aunque las esmeraldas de la mina La Abuela presentan concentraciones de Ni y Mn levemente menores, y un firma particular con Sc-Ti-Zn-Ge (con valores medios de Sc = 107,8 ppm, Ti = 4,3 ppm, Zn = 0,15 ppm, Ge = 0,25 ppm) en comparación con la mina La Paz (Sc = 44,29 ppm, Ti = 0,65 ppm, Zn = 0,06 ppm, Ge = 0,15 ppm). Por otra parte, las esmeraldas de la mina La Paz evidencian un enriquecimiento particular en Li-Al-V-Mn-Fe-Ni (con valores medios de Li = 59,22 ppm, Al = 9,35 %, V = 2076 ppm, Mn = 0,36 ppm, Fe = 547 ppm, Ni = 0,34 ppm) en comparación con los de la mina la Abuela (Li = 33,07 ppm, Al = 9,15 %, V = 1236 ppm, Mn = 0,23 ppm, Fe = 317 ppm, Ni = 0,25 ppm).
- Las muestras de sedimento activo en el cinturón Oriental presentaron una predominancia consistente de Be-Sc-Mn-Fe-Co-Rb-K-Bi (con valores medios de Be = 3,5 ppm, Sc = 12 ppm, Mn = 410 ppm, Fe = 5,1%, Co = 15 ppm, Rb = 125 ppm, K = 2,4%, Bi = 0,45 ppm), donde se destaca la presencia de elementos con bastante afinidad por la materia orgánica como el Be y Bi. El Fe tiene una alta afinidad geoquímica por el Mn y ha mostrado un comportamiento levemente errático en la estadística multivariada, con *eigenvectors* de poca longitud, hecho

que podría deberse a la mezcla de poblaciones de Fe-calcófilo, Fe-litófilo y Fe-asociado a carbonatos.

- Las muestras de sedimento activo en el cinturón Occidental presentaron una predominancia consistente de Cu-Zn-As-Cd-Tl-Ni-Cr-Sr-Ba-Ca-U-V (con valores medios de Cu = 43 ppm, Zn = 350 ppm, As = 15 ppm, Cd = 5,5 ppm, Tl = 2,5 ppm, Ni = 70 ppm, Cr = 105 ppm, Sr = 130 ppm, Ba = 600 ppm, Ca = 6900 ppm, U = 4 ppm, V = 450), donde se destaca el grupo de elementos calcófilos Cu-Zn-As-Cd-Tl, con Cd y Zn con bastante afinidad por la materia orgánica y también la presencia de elementos como Ca-Sr-Ba muy comunes en rocas calcáreas y U-V, (afines por la materia orgánica).
- Los espectros de absorción UV-VIS-NIR de las esmeraldas analizadas están dominados por la presencia de Cr^{3+} o Cr^{3+} en combinación con V^{3+} lo que según la clasificación de Smith correspondería a la clase tipo I.
- Las densidades de CO_2 gaseoso en inclusiones fluidas primarias de las muestras de esmeraldas, presentan diferencias significativas entre los dos cinturones. Las densidades más bajas se presentan en el cinturón oriental con 0.083 g/cm^3 (mina Oriente) y 0.137 g/cm^3 (mina Coliflor) y por otro lado, las muestras de las minas Retorno y Santo Domingo presentan densidades entre 0.272 y 0.276 g/cm^3 en el CEOC. Este resultado fue contrastado mediante microtermometría.
- Las diferencias en las densidades de las muestras de los dos cinturones, sugieren condiciones disímiles de presión de CO_2 en el momento del atrapamiento de la IF, lo cual podría ser una consecuencia en las diferencias de los regímenes tectónicos de los cinturones propuestos por Branquet (1999), donde los depósitos del CEOC estarían asociados a cabalgamientos desarrollados durante una fase tectónica compresiva, y los depósitos del CEOR, estarían asociados a un evento tectónico extensional de menor presión.
- De acuerdo con las relaciones de agua presentes en los micro-canales (H_2O , HDO y D_2O) de las esmeraldas, el grado de incorporación de metales alcalinos en las muestras del cinturón occidental, es mayor en relación con las muestras del cinturón oriental, con relaciones de H_2O tipo II/ tipo I para D_2O de 1.7 en esmeraldas del CEOC y 1.13 en esmeraldas del CEOR.
- La diferencia en el grado de incorporación de metales alcalinos en los micro-canales para cada cinturón esmeraldífero (espectroscopia infrarroja) es concordante con las firmas geoquímicas determinadas en las esmeraldas, donde

las concentraciones de metales alcalinos muestran marcados enriquecimientos en las muestras del CEOC (mina Catedral) (Na=4200 ppm, K=38 ppm, Rb= 3.5 ppm, Cs= 12) con respecto a las muestras del CEOR (mina San Gregorio) (Na=1250 ppm, K=4 ppm, Rb= 0.5 ppm, Cs= 6).

- Al aplicar la clasificación de Hawthorne & Cerný (1977), las esmeraldas del cinturón occidental son berilos sódicos asociados a ensamblajes ricos en albita y pobres en metales alcalinos raros.
- Como recomendación se sugiere ampliar los estudios por espectroscopía UV-VIS-NIR, en especial polarizando la radiación y orientando el cristal en función de su eje cristalográfico, con el objetivo de identificar posibles características diagnósticas para asignar origen en sus bandas de saturación y picos de absorción de $\text{Cr}^{3+}/\text{V}^{3+}$.

9. BIBLIOGRAFIA

Aitchison, J., 1986. The statistical analysis of compositional data: London, Chapman & Hall, 416 p.

Aitchison, J., C. Barceló-Vidal, et al. (2002). A concise guide for the algebraic-geometric structure of the simplex, the sample space for compositional data analysis. Proceedings of IAMG.

Artioli, G., Rinaldi, R., Ståhl, K., & Zanazzi, P. F. (1993). Structure refinements of beryl by single-crystal neutron and X-ray diffraction. *American Mineralogist*, 78, 762-762.

Bandemer, H. and W. Näther (1992). Fuzzy Data Analysis. Series: Mathematical and Statistical Methods, Kluwer, Dordrecht.

Banks, D., G. Giuliani, et al. (2000). "Emerald mineralisation in Colombia: fluid chemistry and the role of brine mixing." *Mineralium Deposita* 35(8): 699-713.

Bosshart, G. (1991). "Emeralds from Colombia (part 2)." *Journal of Gemmology* 22(7): 409-425.

Bowersox G., S. L. W., Foord E.E, Seal R.R. (1991). "Emeralds of the Panjshir Valley, Afghanistan." *Gems & Gemology* 27(1): 26-39.

Branquet, Y., A. Cheilletz, et al. (1999). "Fluidized hydrothermal breccia in dilatant faults during thrusting: the Colombian emerald deposits." *Geological Society, London, Special Publications* 155(1): 183-195.

Branquet, Y., Laumonier, B., Cheilletz, A., & Giuliani, G. (1999). Emeralds in the Eastern Cordillera of Colombia: Two tectonic settings for one mineralization. *Geology*, 27(7), 597-600.

Butler, J. C. (1976). "Principal components analysis using the hypothetical closed array." *Mathematical Geology* 8(1): 25-36.

Carranza, E. J. M. (2008). *Geochemical anomaly and mineral prospectivity mapping in GIS*, Elsevier.

Cattell, R. B. (1966). "The scree test for the number of factors." *Multivariate behavioral research* 1(2): 245-276.

Cedeño C. J., Herreño M. J., Fortaleché D., Jiménez J.F. (2015). "PROGRESS ON THE STUDY OF PARAMETERS RELATED TO THE ORIGIN OF COLOMBIAN EMERALDS". In *Color Special Issue December 2015* 88-97. ISSN: 1158934X.

Charoy, B. and P. Pollard (1989). "Albite-rich, silica-depleted metasomatic rocks at Emuford, Northeast Queensland; mineralogical, geochemical, and fluid inclusion

constraints on hydrothermal evolution and tin mineralization." *Economic Geology* 84(7): 1850-1874.

Cheilletz, A., Féraud, G., Giuliani, G., & Rodriguez, C. T. (1994). Time-pressure and temperature constraints on the formation of Colombian emeralds; an $40\text{ Ar}/39\text{ Ar}$ laser microprobe and fluid inclusion study. *Economic Geology*, 89(2), 361-380.

Cheilletz, A. and G. Giuliani (1996). "The genesis of Colombian emeralds: a restatement." *Mineralium Deposita* 31(5): 359-364.

Cheilletz, A., Giuliani, G., Branquet, Y., Laumonier, B., Sanchez, A. J., Féraud, G., & Arhan, T. (1997). Datation K-Ar et $40\text{Ar}/39\text{Ar}$ à 65 ± 3 Ma des gisements d'émeraude du district de Chivor Macanal: Argument en faveur d'une déformation précoce dans la Cordillère orientale de Colombie. *CR Acad Sci Paris*, 324, 369-377.

Cheilletz, A., Giuliani, G., Zimmermann, J. L., & Ribeiro-Althoff, A. M. (1995). Ages, geochemical signatures and origin of Brazilian and Colombian emerald deposits: A magmatic versus sedimentary model. In *Proc Third Biennial SGA Meeting*. Balkema, Rotterdam (pp. 569-572).

Colletta, B., F. Hebrard, et al. (1990). "Tectonic style and crustal structure of the Eastern Cordillera (Colombia) from a balanced cross-section." *Petroleum and tectonics in mobile belts*: Paris, Editions Technip: 81-100.

Cooper, M., F. Addison, et al. (1995). "Basin development and tectonic history of the Llanos Basin, Eastern Cordillera, and middle Magdalena Valley, Colombia." *AAPG bulletin* 79(10): 1421-1442.

Corredor, F. (1997). "Evidences for a Passive Roof Duplex along the Northeastern Thrust Front of the Eastern Cordillera, Colombia and Implications for Oil Exploration."

Cox, N. J. and K. Jones (1981). "Exploratory data analysis." *Quantitative geography: A British view*: 135-143.

Cramer, T. (2004). *Multivariate Herkunftsanalyse von Marmor auf petrographischer und geochemischer Basis - Das Beispiel kleinasiatischer archaischer, hellenistischer und römischer Marmorobjekte der Berliner Antikensammlung und ihre Zuordnung zu mediterranen und anatolischen*. Berlin Dissertation FG Lagerstättenforschung.

Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J. (1986). *Rockforming minerals. Disilicates and ring silicates 1B*. 629p.

Della Ventura, G., Radica, F., Bellatreccia, F., Freda, C., & Guidi, M. C. (2015). Speciation and diffusion profiles of H₂O in water-poor beryl: comparison with cordierite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 42(9), 735-745.

Dengo, C. A. and M. C. Covey (1993). "Structure of the Eastern Cordillera of Colombia: implications for trap styles and regional tectonics." AAPG bulletin 77(8): 1315-1337.

Dereppe, J., C. Moreaux, et al. (2000). "Classification of emeralds by artificial neural networks." JOURNAL OF GEMMOLOGY-LONDON- 27(2): 93-105.

De Vos, W, et al. (2006). Geochemical atlas of Europe. Part 2—interpretation of geochemical maps, additional tables, figures, maps. and Related Publications.— Geological Survey of Finland. Espoo, Finland. Geol 98(2):69-82.

Dixon, W. J. and F. J. Massey (1969). Introduction to statistical analysis, McGraw-Hill New York.

Dunham, R. J. (1962). Classification of carbonate rocks according to depositional texture. Am. Assoc. Petroleum Geologist Mem, 1, 108–121.

Duque-Caro, H. (1984). "Structural style, diapirism, and accretionary episodes of the Sinu-San Jacinto terrane, southwestern Caribbean borderland." Geological Society of America Memoirs 162: 303-316.

Egozcue, J. J., V. Pawlowsky-Glahn, et al. (2003). "Isometric logratio transformations for compositional data analysis." Mathematical Geology 35(3): 279-300.

Epstein, D. S. (1989). "The Capoeirana emerald deposit near Nova Era, Minas Gerais, Brazil." Gems & Gemology 25(3): 150-158.

Everitt, B. S. and G. Dunn (2001). Applied multivariate data analysis, Oxford University Press.

Filzmoser, P. (1999). "Robust principal component and factor analysis in the geostatistical treatment of environmental data." Environmetrics 10(4): 363-375.

Filzmoser, P., R. Baumgartner, et al. (1999). "A hierarchical clustering method for analyzing functional MR images." Magnetic resonance imaging 17(6): 817-826.

Filzmoser, P., K. Hron, et al. (2009). "Principal component analysis for compositional data with outliers." Environmetrics 20(6): 621-632.

Filzmoser, P., K. Hron, et al. (2009). "Univariate statistical analysis of environmental (compositional) data: problems and possibilities." Science of the total environment 407(23): 6100-6108.

Filzmoser, P., K. Hron, et al. (2010). "The bivariate statistical analysis of environmental (compositional) data." Science of the total environment 408(19): 4230-4238.

Folk, R. L. (1954). The distinction between grain size and mineral composition in sedimentary- rock nomenclature. I. Geol. 62 (4): 344-59.

- Frey Mueller, J. T., J. N. Kellogg, et al. (1993). "Plate motions in the North Andean region." *Journal of Geophysical Research* 98(B12): 21,853-821,863.
- Frezzotti, M. L., Tecce, F., & Casagli, A. (2012). Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, 112, 1-20.
- Gabriel, K. R. (1971). "The biplot graphic display of matrices with application to principal component analysis." *Biometrika*: 453-467.
- Gavrilenko, E. (2003). Esmeraldas de los Urales (Rusia): condiciones de formación y caracterización comparativa con las esmeraldas de otros orígenes, Minas.
- Ginzburg, A. I. (1955). On the question of the composition of beryl. *Trudy Mineralogicheskogo Muzeya, Akademiya Nauk*, 7, 56.
- Giuliani, G., A. Cheilletz, et al. (1995). "An evaporitic origin of the parent brines of Colombian emeralds: fluid inclusion and sulphur isotope evidence." *European Journal of Mineralogy* 7(1): 151 - 166.
- Giuliani, G., A. Cheilletz, et al. (1993). "Geochemistry and origin of the emerald deposits of Colombia." *Current Research in Geology Applied to Ore Deposits*: 105-108.
- Giuliani, G., C. Rodriguez, et al. (1990). "Les gisements d'émeraude de la Cordillère Orientale de la Colombie: Nouvelles données métallogéniques." *Mineralium Deposita* 25(2): 105-111.
- Giuliani G., Cheilletz A., et al. (1993). Chemical composition of fluid inclusions in Colombian emerald deposits. *Proceedings of the Eighth Quadrennial IAGOD Symposium*.
- Goldschmidt, V. M. (1937). The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. The seventh Hugo Müller Lecture, delivered before the Chemical Society on March 17th, 1937. *J. Chem. Soc.*, 0(0), 655–673. <http://doi.org/10.1039/JR9370000655>.
- Gordon, A. D. (1999). "Classification, (Chapman & Hall/CRC Monographs on Statistics & Applied Probability)."
- Groat, L., G. Giuliani, et al. (2008). "Emerald deposits and occurrences: A review." *Ore Geology Reviews* 34(1): 87-112.
- Gübelin, E., & Koivula, J. I. (1986). *Photoatlas of Inclusions in Gemstones (ABC, Zurich)*.
- Hanni, H. A. (1994). Origin determination for gemstones: possibilities, restrictions and reliability. *The journal of gemmology*, 24(3), 139-148.
- Hartigan, J. (1975). *Clustering algorithms*, Wiley New York.
- Hawthorne, F. C., & Cerny, P. (1977). The alkali-metal positions in Cs-Li beryl. *The Canadian Mineralogist*, 15(3), 414-421.

Hoaglin, D. C., F. Mosteller, et al. (2000). Understanding robust and exploratory data analysis.

Huong, L. T. T. H., T. Hofmeister, W. (2010). "Confocal micro-Raman spectroscopy: A powerful tool to identify natural and synthetic emeralds." *Gems & Gemology* 46(1): 36-41.

Hurlbut, C. S. (1974). Manual de mineralogía de Dana.

Irving, E. M. (1971). La evolución estructural de los Andes más septentrionales de Colombia. República de Colombia, Instituto Nacional de Investigaciones Geológico-Mineras.

Janoušek, V., C. M. Farrow, and V. Erban, (2006). Interpretation of whole-rock geochemical data in igneous geochemistry: Introducing Geochemical Data Toolkit (GCDkit): *Journal of Petrology*, v. 47, no. 6, p. 1255–1259, doi:10.1093/petrology/egl013.

Kaufman, L. R. and P. Rousseeuw (1990). "Finding Groups in Data: An Introduction to Cluster Analysis." Hoboken NJ John Wiley & Sons Inc.

Kawakami, Y., Yamamoto, J., & Kagi, H. (2003). Micro-Raman densimeter for CO₂ inclusions in mantle-derived minerals. *Applied spectroscopy*, 57(11), 1333-1339.

Kellogg, J. N., V. Vega, et al. (1995). "Tectonic development of Panama, Costa Rica, and the Colombian Andes: constraints from global positioning system geodetic studies and gravity." *Geological Society of America Special Papers* 295: 75-90.

Krauskopf, Konrad B, and DK Bird (1994). Introduction to Geochemistry: McGraw-Hill, rd New York, 640p.

Kretz, R. (1983). Symbols for rock-forming minerals. *Am. Mineral.* 68, 277-279.

Lazzerini, B., L. C. Jain, et al. (2000). Fuzzy Sets & their Application to Clustering & Training, CRC Press.

Le Maitre, R. (1982). Numerical Petrology, Statistical Interpretation of Geochemical Data, Developments in Petrology 8, Elsevier Scientific Publishing Co.

Leventhal, J. S. (1990). "Organic matter and thermochemical sulfate reduction in the Viburnum Trend, Southeast Missouri." *Economic Geology* 85(3): 622-632.

Mantilla, L. C., Silva, A., Conde, J., Gaviria, J. A., Gallo, F. H., Torres, D. A., & García, C. A. (2008). Estudio de los procesos de interacción fluido-roca en el Cinturón Esmeraldífero Oriental (Cordillera Oriental, Colombia) y su importancia en la exploración de nuevos yacimientos hidrotermales. INGEOMINAS, Bogota. 496p.

Mantilla, L. C., Silva, A., Conde, J., Gaviria, J. A., Gallo, F. H., Torres, D. A., & García, C. A. (2007). Investigación petrográfica y geoquímica de las sedimentitas del Cretácico inferior (K1) y sus manifestaciones hidrotermales asociadas; planchas 169, 170, 189, 190 (Cordillera Oriental): implicaciones en la búsqueda de esmeraldas. INGEOMINAS, Bogota. 349p.

Mashkovtsev, R. I., Thomas, V. G., Fursenko, D. A., Zhukova, E. S., Uskov, V. V., & 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.

Maya Mario, Buenaventura Joaquín, et al. (2004). ESTADO DEL CONOCIMIENTO DE LA EXPLORACIÓN DE ESMERALDAS EN COLOMBIA. Bogotá, INGEOMINAS: 90.

Miller, J. N. M., J. C. J. N. Miller, et al. (2002). Estadística y quimiometría para química analítica, Pearson Educación.

Mojica, J., A. Kammer, et al. (1996). "El Jurasico del sector noroccidental de Suramerica y guia de la excursion al Valle Superior del Magdalena (Nov. 1-4/95), regiones de payande y prado, Departamento del Tolima, Colombia." *Geología Colombiana* 21: 3-41.

Nassau, K. (2001). The physics and chemistry of color: the fifteen causes of color. *The Physics and Chemistry of Color: The Fifteen Causes of Color*, 2nd Edition, by Kurt Nassau, pp. 496. ISBN 0-471-39106-9. Wiley-VCH, July 2001, 496p.

Pearson, E. S., & Hartley, H. O. (Eds.). (1966). *Biometrika Tables for Statisticians* (Vol. 1). Cambridge: University Press.

Pennington, W. D. (1981). "Subduction of the eastern Panama Basin and seismotectonics of northwestern South America." *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 86(B11): 10753-10770.

Pignatelli, I., G. Giuliani, et al. (2015). "Colombian trapiche emeralds: Recent advances in understanding their formation." *Gems and Gemology* 51(3): 222-259.

R Core Team, 2014, R: A Language and Environment for Statistical Computing: Vienna, Austria, R Foundation for Statistical Computing.

Reimann, C. (2005). "Geochemical mapping: technique or art?" *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 5(4): 359-370.

Reimann, C., P. Filzmoser, et al. (2012). "The concept of compositional data analysis in practice—total major element concentrations in agricultural and grazing land soils of Europe." *Science of the total environment* 426: 196-210.

Reimann, C., P. Filzmoser, et al. (2011). *Statistical data analysis explained: applied environmental statistics with R*, John Wiley & Sons.

Reimann, Clemens, and Patrice De Caritat (2012). *Chemical elements in the environment: factsheets for the geochemist and environmental scientist*: Springer Science & Business Media.

Reyes Germán, Montoya Diana, et al. (2006). *GEOLOGÍA DEL CINTURÓN ESMERALDÍFERO OCCIDENTAL PLANCHAS 169, 170, 189 Y 190*. Bogotá, INGEOMINAS: 114.

Rock, N. M. (1988). "Numerical geology: a source guide, glossary and selective bibliography to geological uses of computers and statistics." *Lecture Notes in Earth Sciences*, Berlin Springer Verlag 18.

Rollinson, H. R. (1993). "Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation."

Romero, F. (1993). *Mineralogía, Inclusões Fluidas e Genese de Esmeraldas Das Jazidas de Chivor, Coscuez, Muzo, Pacho e Yacopi, Colombia*. Mineralogía e Petrología. Sao Paulo, Universidade de São Paulo. Mestrado: 134.

Romero Ordoñez, F. H., Schultz-Güttler R. A., et al. (2000). "Geoquímica del Rubidio-Estroncio y Edad de las Esmeraldas Colombianas." *Geología Colombiana* 25: 19.

Rondeau, B., Fritsch E., Peucat J.J., Nordrum F.S., Groat L. (2008). "Characterization of emeralds from a historical deposit: Byrud (Eidsvoll), Norway." *Gems & Gemology* 44(2): 108-122.

Rose, Arthur W, Herbert Edwin Hawkes, and John Stuart Webb (1979). *Geochemistry in mineral exploration*: Academic Pr.

Rosso, K. M., & Bodnar, R. J. (1995). Microthermometric and Raman spectroscopic detection limits of CO₂ in fluid inclusions and the Raman spectroscopic characterization of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(19), 3961-3975.

Schmeter, D. (1993). "Radiation-induced colour change in natural and synthetic emerald." *The journal of gemmology* 22: 288-293.

Schwarz, D. (1992). "The chemical properties of Colombian emeralds." *Journal of Gemmology* 23: 225-233.

Schwarz, D. and G. Giuliani (2001). "Emerald deposits—a review: *Australian Gemologist*, v. 21."

Schwarz D., J. C. M., L. Klemm, and P. H. S. Lopes (2011). "Emeralds from South America—Brazil and Colombia." *InColor* 16(Spring): 11.

Shepherd, T. J., Rankin, A. H., & Alderton, D. H. (1985). A practical guide to fluid inclusion studies. Blackie.

Siegel, Frederic R (1975). Applied geochemistry: John Wiley & Sons.

Smith, C. P., & Quinn, E. (2009). Inside Emeralds. Rapaport DIAMOND REPORT. AGL Report: September 2009: Vol 32 No. 9.

Song, Y., Chou, I. M., Hu, W., Robert, B., & Lu, W. (2009). CO₂ Density-Raman Shift Relation Derived from Synthetic Inclusions in Fused Silica Capillaries and Its Application. Acta Geologica Sinica (English Edition), 83(5), 932-938.

Spear, F.S. (1993). Metamorphic phase-equilibria and Pressure – Temperature – Time Paths. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.

Stockton, C. M. (1984). "The chemical distinction of natural from synthetic emeralds." Gems & Gemology 20(3): 141-145.

Strunz, H., & Nickels, E. H. (2009). Mineralogical Tables (9th ed.). E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.

Taboada, A., L. A. Rivera, et al. (2000). "Geodynamics of the northern Andes: Subductions and intracontinental deformation (Colombia)." Tectonics 19(5): 787-813.

Taylor, S. (1964). "Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table." Geochimica et cosmochimica acta 28(8): 1273-1285.

Templ, M., P. Filzmoser, et al. (2008). "Cluster analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities." Applied Geochemistry 23(8): 2198-2213.

Terraza Roberto, Montoya Diana, et al. (2008). GEOLOGÍA DEL CINTURÓN ESMERALDÍFERO ORIENTAL PLANCHAS 210, 228 Y 229. Bogotá, INGEOMINAS: 126.

Tolosa, J. G. (2017). Estudios de inclusiones fluidas en Esmeralda Colombiana "tras la firma química" Boyacá (Colombia). Trabajo de Grado, Departamento de Geociencias Universidad Nacional De Colombia. Sede Bogotá

Ulloa, C. (1980). "Ambiente geológico de los yacimientos esmeraldíferos en Colombia." Boletín de la sociedad geológica del Perú 65: 157-169.

Ulloa, C. and E. Rodriguez (1976). "Geologia del cuadrangulo K-12." Guateque: Boletín Geológico 22: 3-56.

Van der Hilst, R. and P. Mann (1994). "Tectonic implications of tomographic images of subducted lithosphere beneath northwestern South America." Geology 22(5): 451-454.

Varmuza, K. and P. Filzmoser (2016). Introduction to multivariate statistical analysis in chemometrics, CRC press.

Wickersheim, K. A., & Buchanan, R. A. (1959). The near infrared spectrum of beryl. *American Mineralogist*, 44(3-4), 440-445.

Wood, D. L., & Nassau, K. (1967). Infrared spectra of foreign molecules in beryl. *The Journal of Chemical Physics*, 47(7), 2220-2228.

Wood, D. L., & Nassau, K. (1968). The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy. *The American Mineralogist*, Vol. 53, May-June, 777-800.

Yamamoto, J., Kagi, H., Kawakami, Y., Hirano, N., & Nakamura, M. (2007). Paleo-Moho depth determined from the pressure of CO₂ fluid inclusions: Raman spectroscopic barometry of mantle-and crust-derived rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, 253(3), 369-377.