

ARTICLE HISTORY:

Geographic origin determination in emeralds from Colombia, Zambia, and Pakistan: Photoluminescence Analysis and Correlation with Trace Elements

Determinación de origen geográfico en esmeraldas de Colombia, Zambia y Pakistán: Análisis de fotoluminiscencia y correlación con elementos traza

 Javier García-Toloza^{1, 2, 3},  Carlos Julio Cedeño¹,  Valentina González²,  Holman Alvarado³,
 Gabriel Angarita¹,  Cristian David Ochoa^{1, 2},  Juan David Ávila^{1, 2},  Camilo Betancur-Acevedo^{1, 2}

¹Centro de Desarrollo Tecnológico de la Esmeralda Colombiana CDTEC, Cl. 12b #6-82 piso 11, Bogotá, Colombia

²Universidad Nacional de Colombia, Cra. 45, Bogotá, Colombia

³Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Cra. 4 #141, Chiquinquirá, Boyacá

Corresponding author: jagarcia@unal.edu.co (Javier García Toloza)

Key points:

Colombian emeralds display different chemistry due to their unique geological conditions of emplacement.

Elements such as K, Cl, Sc, Cr, and V may differentiate emeralds coming from both Colombian emerald belts.

Photoluminescence permits determining the origin of Colombian emeralds concerning others in the world.

Keywords: Geochemistry; Photoluminescence; Origin; Gemology.

ABSTRACT

Determining an emerald's origin can be challenging due to the presence of crystals with similar physicochemical properties in different parts of the world. The analyses of the chemical composition of emeralds have become increasingly relevant in light of the diverse genetic environments in which they are found. However, discovering new deposits with comparable characteristics has prompted researchers to develop innovative techniques for determining their provenance. This publication presents the results of a photoluminescence analysis to differentiate Colombian emeralds from those from other parts of the world, specifically from Zambia and Pakistan. The study employed the wavelength position of R1 in 684 nm to achieve this differentiation. Furthermore, it allows for the differentiation between crystals of both Colombian emerald belts, utilising the R1 position at 683.65 nm and its intensity. Chemical analysis grants emeralds from both belts to be distinguished by the quantity of elements such as K, Cl, and Sc, as well as the ratio between chromophore elements (Cr/V). Finally, the low abundance of elements such as Fe, Ti, Cu, Zn, and Ni in Colombian emeralds compared with those from Zambia and Pakistan allows further differentiation among deposits.

Article History:

Received: 17/11/2023

Accepted: 26/11/2024

Published: 17/02/2025

Puntos clave:

Las esmeraldas colombianas presentan una química diferenciadora, debido a las condiciones geológicas únicas en donde se emplazan.

Entre las esmeraldas colombianas, elementos como K, Cl y Sc además de los cromóforos, diferencian entre ambos cinturones esmeraldíferos.

La fotoluminiscencia permite determinar el origen de las esmeraldas colombianas respecto a otras del mundo.

Palabras clave: Geoquímica; Fotoluminiscencia; Origen; Gemología.

RESUMEN

La determinación de origen de las esmeraldas supone un reto debido a la presencia de cristales con propiedades físico-químicas similares en diferentes partes del mundo. Por esto, algunos autores se han encargado de encontrar características que permitan diferenciar el origen de estas gemas. Entre estos análisis, la composición química de los cristales tiene gran relevancia, debido a los diferentes ambientes generadores de esmeraldas. Sin embargo, el hallazgo de nuevos depósitos que presentan características similares a los conocidos ha llevado a los laboratorios gemológicos en el mundo a generar nuevas técnicas para la determinación de origen. En este trabajo, se desarrolla un análisis de fotoluminiscencia, en el cual es posible diferenciar esmeraldas colombianas no solamente con cristales provenientes de otras partes del mundo (Zambia y Pakistán) a partir de longitudes de onda del pico R1 en 684 nm, sino que permite diferenciar entre gemas de ambos cinturones esmeraldíferos colombianos, gracias a la posición del pico R1 en 683.65 nm y su intensidad. Para diferenciar químicamente esmeraldas entre cinturones esmeraldíferos colombianos, la cantidad de K, Cl y Sc además de la relación entre los elementos cromóforos (Cr/V) toman una gran relevancia. Finalmente, la baja presencia de Fe, Ti, Cu, Zn y Ni en Colombia con respecto a Pakistán y Zambia en donde estos últimos se presentan en gran proporción.

Historial del artículo:

Recibido: 10/03/2023

Aceptado: 23/01/2024

Publicado: 17/02/2025

Citation / Cómo citar este artículo: García-Toloza¹, J., Cedeño, C. J., González, V., Alvarado, H., Angarita, G., Ochoa, C. D., Ávila, J. D., Betancur-Acevedo, C. (2024). Geographic origin determination in emeralds from Colombia, Zambia, and Pakistan: Photoluminescence Analysis and Correlation with Trace Elements. Boletín Geológico y Minero, 135(4), 001. <https://doi.org/10.21701/bolgeomin/135.4/001>

1. Introducción

La esmeralda es un ciclosilicato que cristaliza en el sistema hexagonal, es la variedad verde de los berilos y tiene una fórmula general $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$. Esta debe su color a la sustitución del Al, que se encuentra en posición octaédrica en su estructura cristalina, por elementos cromóforos como Cr, V y Fe (Araújo et al., 2019). Las esmeraldas se han formado en diferentes contextos geológicos y edades en la Tierra. El más conocido se da a partir de procesos magmáticos, como es el caso de Zambia, Brasil o Rusia, entre otros, (Giuliani et al., 1990; Giuliani & Groat, 2019; Alonso-Perez & Day, 2021). Otras se forman por procesos metamórficos, como las esmeraldas provenientes de Pakistán o Austria, entre otros (Giuliani & Groat, 2019; Alonso-Perez & Day, 2021); y, finalmente, las esmeraldas que se encuentran hospedadas en rocas sedimentarias, como es el caso de las esmeraldas colombianas (Giuliani et al., 1993, 1995; Banks et al., 2000; Giuliani & Groat, 2019; Alonso-Perez & Day, 2021). La determinación del origen de una esmeralda es un desafío para los laboratorios gemológicos en el mundo, debido al hallazgo de nuevos depósitos que pueden llegar a presentar características similares a esmeraldas de diferentes países, como es el caso de Musakashi, en Zambia, o Pansjhir, en Afganistán (Saeseaw et al., 2014), las cuales presentan características fisicoquímicas similares a las esmeraldas colombianas. Por lo anterior, se han venido desarrollando diferentes métodos para determinar el origen de las esmeraldas a partir de su composición química. Trabajos como los de Abduriyim & Kitawaki (2006), Bersani et al. (2014), Kiefert & Karampelas (2011), Moroz et al. (2000), Palke et al. (2019), Karampelas et al. (2019) y Alonso-Perez et al. (2024), entre otros, han logrado establecer algunos parámetros que permiten distinguir esmeraldas de Colombia de las de otros países, a partir de las concentraciones de Ga entre 5-50 partes por millón (ppm), Fe 150-3000 ppm, Na 2500-8000 ppm, Mg 3400-10000 ppm, Cs 5-30 ppm y también bajas concentraciones de litio y potasio. Cedeño et al. (2015) reportaron, en un estudio hecho en 530 esmeraldas de los principales distritos productores de Colombia, ubicados en ambos cinturones esmeraldíferos (occidental: CEOCC; y oriental: CEOR), una relación Cr/V de la siguiente manera: para el CEOR en el

distrito de Chivor, se observaron valores de Cr/V entre 4 y 5 y en Gachalá de 2.5; mientras que, para el CEOCC en el distrito de Muzo, los valores de la relación son muy cercanos a 1.

Adicionalmente, Giuliani et al. (2019) reportan datos con microsonda electrónica (EPMA) de diferentes localidades en el mundo, y resaltan que la mayoría de los lugares tienen una mayor concentración de Cr frente a V con las siguientes excepciones: Canadá, China, Pakistán, Noruega y Colombia (CEOCC). A grandes rasgos, una de las mayores características de la esmeralda colombiana, desde el punto de vista químico, y específicamente de la concentración de elementos cromóforos, es la baja concentración de Fe, además de similares concentraciones de Cr y V, hecho que comparte con otras zonas como Noruega, China y Afganistán.

Por otra parte, la fotoluminiscencia está tomando una mayor relevancia, debido a su capacidad de brindar información sobre la estructura cristalina de los materiales gemológicos: en diamantes, se utiliza para identificación y distinción de mejoramiento de color o simplemente para distinguir entre naturales y sintéticos (Wotherspoon et al., 2003; Breeding et al., 2009; Lim et al., 2010). Además, la fotoluminiscencia en las esmeraldas se usa para la identificación y caracterización de una banda generada por el Cr (Wood, 1965) que contiene dos picos (líneas de absorción), conocidos como R1 y R2, en aproximadamente 683 y 680 nm respectivamente. Estos picos han sido relacionados con el origen geográfico de las esmeraldas en trabajos previos como el de Schmetzer (2015), Thompson et al. (2014, 2017) y Moroz et al. (2000).

Algunos autores han correlacionado la química de las esmeraldas con espectros de fotoluminiscencia. Moroz et al. (2000) sugirieron que la sustitución de Al por Fe y Mg, la cual es común para la esmeralda en depósitos de tipo esquisto, cambia la posición de los picos en los espectros y, en consecuencia, podría usarse para diferenciar esmeraldas de diferentes ambientes geológicos. Thompson et al. (2014) reportaron que los cambios en el pico R1 son generados por la concentración y posición del Si en el cristal, donde pueden ocurrir sustituciones de impurezas o defectos cristalinos. Sin embargo, Schmetzer (2015) propone que el cambio en la concentración de Si podría surgir de algunas sustituciones en el lugar del Al, lo que produciría la incorpora-

ción de otro elemento, generando los cambios en el pico R1. Posteriormente, Thompson *et al.* (2017) concluyeron que existe una fuerte correlación entre altos contenidos de Mg y Na con longitudes de onda más largas en el espectro (para el pico R1) de las esmeraldas pertenecientes al tipo esquisto, mientras que el caso contrario ocurre para las esmeraldas con baja concentración de estos elementos que pertenecen a otro tipo de ambientes, como el tipo colombiano, con valores de longitud de onda más cortos.

2. Materiales y métodos

Se analizaron un total de 82 muestras de la siguiente manera: 59 muestras procedentes de Colombia, de las cuales 29 muestras pertenecen al cinturón esmeraldífero occidental (CEOCC), y 30 muestras al cinturón esmeraldífero oriental (CEOR); además, se incluyeron 10 muestras de Pakistán (PK) y 13 muestras de Zambia (Zmb). A través de la observación de las esmeraldas de las diferentes localidades, se describió la reacción a luz UV de onda larga con lámpara ultravioleta de cada una de las muestras (Tabla 1). Para este análisis se usaron las lámparas marca Convoy con luz en 365 nm y la lámpara Varsun R 838 con luz en 365 nm.

Los análisis de fotoluminiscencia (Tablas 2 y 3) fueron tomados con el equipo Horiba LabRAM HR Evolution equipment, con un tiempo de adquisición 5 s, acumulaciones de 10 scans, un rango de longitud de onda entre 660 y 700 nm, objetivo plan N 10x / 0.25 ∞ / - / FN22, grilla de difracción 1800 gr/mm, resolución 0.025 nm, láser 532 nm, poder del láser 250 mW, poder de excitación 0.5 mW y un diámetro del láser de 100 μ m.

El procedimiento de toma de espectros por fotoluminiscencia se inició con la orientación de cada una de las muestras. En los cristales que tienen bien definida su forma de prisma hexagonal, resulta fácil identificar la dirección de toma del espectro, sea perpendicular o paralela al eje cristalográfico C (Fig. 1); sin embargo, las muestras en las que no se puede definir la orientación, presentan dificultad para determinar la dirección de sus ejes cristalográficos; por lo tanto, se procedió a usar como herramienta de apoyo, un polariscopio GIA modelo 415, instrumento que resulta útil para determinar la orientación cristalográfica de estas muestras.

La esmeralda debe ser colocada con la superficie de la cara que coincida con la orientación del eje cristalográfico deseado (perpendicular o paralelo). El láser usado para este estudio corresponde a 532 nm, cuyo color es verde (Fig. 1, derecha) El tiempo de toma de cada espectro es de aproximadamente 3.20 min. En total se tomaron 160 espectros.

Posteriormente, a los espectros obtenidos por fotoluminiscencia se les realizó un pretratamiento en el programa Lab Spec6 HORIBA Scientific de la siguiente manera: corrección de la línea base con algoritmo usado de tipo polinomio de grado 7, máximo de puntos 203 y reducción de ruido de 4 puntos, tipo de suavizado y filtrado polinómico, parámetros del suavizado tamaño 31, grado 2. El análisis y detección de la posición de los picos (R), la intensidad (I), el área (A) y el ancho de altura medio (W) es llevado a cabo por medio de ecuaciones matemáticas usando distribución simétrica Gaussiana del programa Labspec 6 en puntos de mayor intensidad.

La determinación química de cada una de las muestras se realizó con el equipo de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva (ED-XRF) PANalytical Epsilon 5, con las siguientes características: tubo de rayos X Sc/W, ánodo de W, potencia máxima 600 W, detector de compuestos de Ge, 30 mm², temperatura del detector -196 °C, número de targets o filtros: 14; condiciones de trabajo de los filtros 25 a 100 kV/ 6 a 24 mA, ángulo de trabajo 45°, materiales de los filtros: Al₂O₃, CeO₂, Ag, Mo, Zr, Ge, Fe, Ti, Al, B₄C, Si, KBr, CaF₂, W. Para el tratamiento estadístico se procedió de la siguiente manera: para los datos de ED-XRF se realizó un pretratamiento distribuyéndolos en elementos mayores, en unidades de porcentaje (Tabla 4) y los elementos traza en ppm (Tabla 5). Además, se compararon los datos de las esmeraldas de Pakistán y Zambia con estudios previos, con el fin de mejorar la representatividad de los datos presentados.

Finalmente, se realizaron análisis de componentes principales (PCA) en RStudio de los datos obtenidos por los diferentes métodos: se desarrolló un PCA para los espectros de fotoluminiscencia, otro para la concentración química de las esmeraldas y dos más para la combinación de la química y la fotoluminiscencia (orientados de manera perpendicular y paralelo al eje C), con la finalidad de determinar diferencias que permitan agrupar esmeraldas de diferentes proveniencias.

	LOCALIDAD	Reacción a luz UV (Fluorescencia 365 nm)						
		Rosa Intenso	Rosa medio	Rosa débil	Rojo Intenso	Rojo medio	Rojo débil	Inerte
Cinturón esmeraldífero occidental CEOCC	EOMCATEDRAL_12					X		
	EOMCATEDRAL_17				X	X		
	EOMCATEDRAL_18					X		
	EOMCATEDRAL_19				X			
	EOMCATEDRAL_20					X		
	EOMCATEDRAL_21				X			
	EOMCATEDRAL_22				X			
	EOMCATEDRAL_23				X			
	EOMCATEDRAL_24				X			
	EOMCATEDRAL_25					X		
	CUNAS_01_PL_600_PER_3					X		
	CUNAS_02_PL_600_PER					X		
	CUNAS_03_PL_600_PER					X		
	CUNAS_04_PL_600_PER				X	X		
	CUNAS_06_PL_600_PER				X			
	CUNAS_07_PL_600_PER				X			
	CUNAS_18_PL_600_PER					X		
	CUNAS_19_PL_600_PER				X	X		
	CUNAS_20_PL_600_PER					X		
	CUNAS_21_PL_600_PER					X		
	CUNAS_22_PL_600_PER					X		
	EOPBCULATA_23					X		
	EOPBCULATA_24						X	
	EOPBCULATA_25					X		
	EOPBCULATA_26					X		
	EOPBCULATA_27					X		
	EOPBCULATA_28						X	
	EOPBCULATA_29						X	
	EOPBCULATA_30						X	
Cinturón esmeraldífero oriental CEOR	TIGRES_2_PL_600	X						
	TIGRES_7_PL_601	X						
	TIGRES_8_PL_602	X						
	TIGRES_9_PL_603		X					
	TIGRES_11_PL_604	X						
	TIGRES_CANU_01	X						
	TIGRES_CANU_02	X						
	TIGRES_CANU_03	X						
	TIGRES_CANU_04	X						
	TIGRES_CANU_05		X					
	TIGRES_CANU_06	X						

>>>

	LOCALIDAD	Reacción a luz UV (Fluorescencia 365 nm)						
		Rosa Intenso	Rosa medio	Rosa débil	Rojo Intenso	Rojo medio	Rojo débil	Inerte
Cinturón esmeraldífero oriental CEOR	ACHIOTE_T_GOCEN_01						X	
	ACHIOTE_T_GOCEN_02						X	
	ACHIOTE_T_GOCEN_03						X	
	ACHIOTE_T_GOCEN_04			X				
	ACHIOTE_T_GOCEN_05						X	
	ACHIOTE_T_GOCEN_06						X	
	ACHIOTE_T_GOCEN_07						X	
	ACHIOTE_T_GOCEN_08			X				
	ACHIOTE_T_GOCEN_09			X				
	EOCHPALOARAÑADO_1	X						
	EOCHPALOARAÑADO_2	X						
	EOCHPALOARAÑADO_3	X						
	EOCHPALOARAÑADO_4	X						
	EOCHPALOARAÑADO_5	X						
	EOCHPALOARAÑADO_6	X						
	EOCHPALOARAÑADO_7		X					
	EOCHPALOARAÑADO_8	X						
	EOCHPALOARAÑADO_9	X						
	EOCHPALOARAÑADO_10		X					
Pakistán (PK)	PAKISTAN_SWAT_1							X
	PAKISTAN_SWAT_2							X
	PAKISTAN_SWAT_3							X
	PAKISTAN_SWAT_4						X	
	PAKISTAN_SWAT_5						X	
	PAKISTAN_SWAT_6							X
	PAKISTAN_SWAT_7							X
	PAKISTAN_SWAT_8							X
	PAKISTAN_SWAT_9							X
	PAKISTAN_MINGORA_18						X	
Zambia (ZMB)	ZAMBIA_KAGEM_1_PER							X
	ZAMBIA_KAGEM_2_PER							X
	ZAMBIA_KAGEM_3_PER							X
	ZAMBIA_KAGEM_4_PER							X
	ZAMBIA_KAGEM_6_PER							X
	ZAMBIA_KAGEM_7_PER						X	
	ZAMBIA_KAGEM_8_PER							X
	ZAMBIA_KAGEM_11_PER							X
	ZAMBIA_KAGEM_13_PER							X
	ZAMBIA_KAGEM_15_PER							X
	ZAMBIA_KAGEM_16_PER						X	
	ZAMBIA_KAGEM_17_PER							X
	ZAMBIA_KAGEM_18_PER							X

Tabla 1. Graduación de fluorescencia de las muestras de estudio.
Table 1. Fluorescence grading of the studied samples.

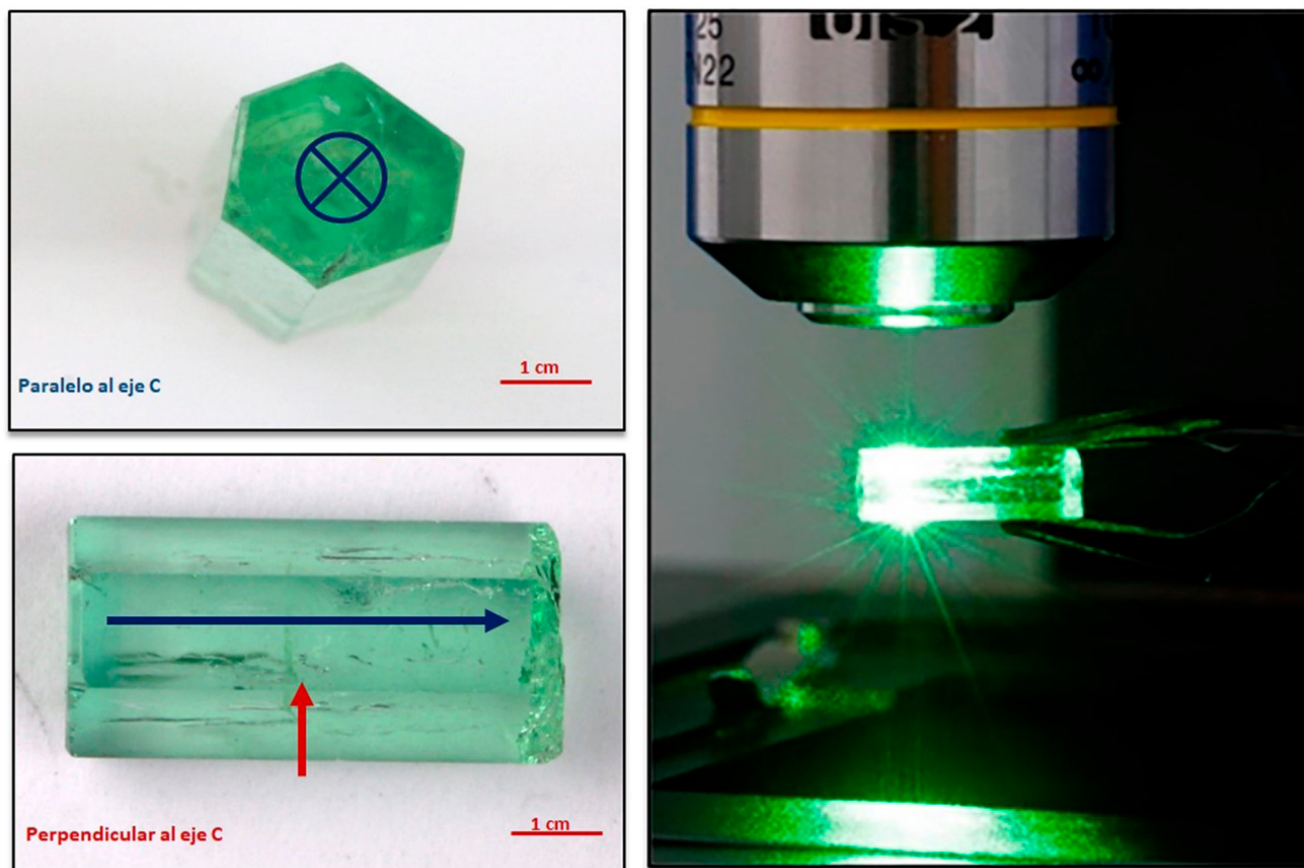


Figura 1. Orientación cristalográfica de un cristal de esmeralda. Perpendicular al eje C (flecha roja), paralelo al eje C (flecha azul). Toma de espectro con láser verde (532 nm) orientado perpendicular al eje cristalográfico C (derecha).

Figure 1. Crystallographic orientation of an emerald crystal. Perpendicular to the C axis (red arrow), parallel to the C axis (blue arrow). The laser (532 nm) is oriented perpendicular to the C axis (right).

Para hacer la combinación de datos de diferentes orígenes (fotoluminiscencia y química), se escalan estos datos con el fin asegurar que todas las variables influyan de manera similar en el PCA. Esto previene que algunas de las variables dominen sobre el análisis y además facilita la interpretación de las relaciones entre las observaciones. El proceso de escalado se realizó en RStudio mediante el método de Z-score, en donde cada variable se transforma para que tenga una media de 0 y una desviación estándar de 1. Esto permite que cada variable tenga una contribución equitativa al análisis, independientemente de su escala original. Posteriormente, se calcula la matriz de covarianza o de correlación de los datos; a continuación, se procede con la descomposición de valores propios utilizando la ecuación característica de una matriz para obtener los componentes principales, ordenados de mayor a menor según la cantidad de varianza que explican. Posteriormente, se seleccionan

los primeros componentes principales (PC1 y PC2) que capturan la mayor parte de la varianza total, permitiendo así la reducción de la dimensionalidad del conjunto de datos. Finalmente, se transforman los datos originales en el espacio de los componentes principales para facilitar la interpretación y el análisis de patrones significativos presentes en los datos. Este análisis se hace debido a que las esmeraldas de distintas regiones geológicas tienen composiciones químicas únicas, como consecuencia de las variaciones en los minerales y elementos presentes en sus lugares de origen. El PCA permite separar las muestras basándose en esas diferencias en sus composiciones químicas; además, esas variaciones en la composición, también se ven reflejadas en la respuesta de fotoluminiscencia, debido a que la presencia de elementos como Mg y Fe puede influir en la intensidad y la forma de los picos de emisión en los espectros (Moroz *et al.*, 2000; Thompson *et al.*, 2014)

3. Resultados

3.1. Fluorescencia con lámpara UV

Las esmeraldas que muestran mayor reacción a la luz UV son las del CEOR de Colombia y las que menos muestran reacción son las de Zambia y Pakistán. Los colores correspondientes a la reacción generada con la lámpara UV en las esmeraldas de Colombia, están en el rango de rosa intenso a rosa débil o rojo de medio a débil. Las esmeraldas de Zambia y Pakistán están en el rango de inerte a rojo débil (Fig. 2, Tabla 1).

3.2. Fotoluminiscencia

3.2.1. PERPENDICULARMENTE AL EJE C

Los espectros tomados con una orientación perpendicular al eje C (Fig. 3), presentan una intensidad notablemente mayor en el pico R1 respecto al R2. Sin embargo, hay que destacar que, para las esmeraldas de Colombia, los picos más sobresalientes son R1 y R2 ubicados a 683 nm y 680 nm respectivamente, mientras que para las esmeraldas de Pakistán y Zambia el pico R1 se encuentra ubicado a 684 nm aproximadamente; además, en estas esmeraldas (Pakistán y Zambia) se presenta una banda con centro alrededor de 675 nm (denominada en este trabajo R3) la cual tiene mayor intensidad que el pico R2. Vale la pena aclarar que la banda R3 se genera por la resta de la línea base con el espectro original, y está altamente relacionada con una caída de la intensidad en una longitud de onda cercana a 681.80 nm (entre los picos R2 y R1). Entre menos caída de intensidad en esa zona, la banda R3 se vuelve más alta, como lo que ocurre con las esmeraldas de Zambia y Pakistán, mientras que, en las esmeraldas colombianas, esta banda no se hace tan evidente. Además, la posición de los picos cambia entre las diferentes áreas geográficas: para las esmeraldas colombianas el pico R1 se encuentran en una longitud de onda menor a 684 nm, mientras que, para las esmeraldas de los otros países, esta longitud de onda es mayor a 684 nm.

El promedio de la posición de los picos R1 y R2 muestra rangos que pueden ayudar a distinguir entre las diferentes áreas de estudio (Tabla 2): las esmeraldas de CEOR muestran un promedio del pico R1 de 683.603 nm, las de CEOCC 683.735 nm, las de Pakistán están en 684.187 nm y las de Zambia en 684.132 nm. Es decir que:

1) para las esmeraldas colombianas los picos de R1 se encuentran en una longitud de onda por debajo de 684 nm mientras que las esmeraldas de los otros dos países están por encima de 684 nm; 2) entre las esmeraldas colombianas, también hay distinción, debido a que las muestras de CEOR presentan longitudes de onda en general menores a las de CEOCC. Lo contrario ocurre con el pico R2, en donde las esmeraldas colombianas presentan mayores longitudes de onda, en promedio, 680.60 nm en comparación con los otros dos países los cuales tienen un promedio de 680.25 nm. La distancia entre los picos (R1-R2) es un factor que también presenta diferencias entre las áreas de estudio: las muestras colombianas se encuentran muy cercanas a 3.1 nm mientras que las de otros países están más cercanas a 3.9 nm (Fig. 3, Tabla 2). El ancho de altura medio del pico, FWHM por sus siglas en inglés (Full Width at Half Maximum), está representado por (W) y es un parámetro que también muestra diferencias. Las esmeraldas del CEOR tienen menor ancho que las de todas las demás localidades: 1.7 nm en R1 y 1.2 nm en R2, mientras que el mayor ancho lo presentan Pakistán y Zambia, con un ancho alrededor de R1 2.8 nm y R2 de 1.8 nm (Fig. 3, Tabla 2).

Por otra parte, las intensidades (I) en las esmeraldas del CEOR son mayores que en las muestras de las demás áreas de estudio, con valores por encima de 7000 cuentas llegando hasta aproximadamente 25000 cuentas. En el CEOCC, los valores que se presentan son intermedios, y oscilan entre 2000 hasta los 13000 aproximadamente, con un promedio de 3155 cuentas. Mientras que las más bajas las presenta Pakistán y Zambia con un promedio de 2270 y 2200 cuentas respectivamente. Es necesario indicar que los valores encontrados para el área y la intensidad de los picos presentan rangos bastantes amplios, lo que denota poco agrupamiento en los datos (desviaciones estándar altas). Esto puede ser debido, entre otros aspectos, a la saturación de los cristales. Sin embargo, la relación de estos valores I1/I2 y A1/A2 presenta una menor desviación (Fig. 3, Tabla 2).

3.2.2. PARALELO AL EJE C

Con respecto a los espectros tomados paralelamente al eje C (Fig. 4), la posición del pico R1 en las muestras de Zambia y Pakistán siguen pre-



Figura 2. Respuesta a excitación con lámpara UV (365 nm) de las muestras de estudio.

Figure 2. The reaction of the samples to a UV lamp (365 nm).

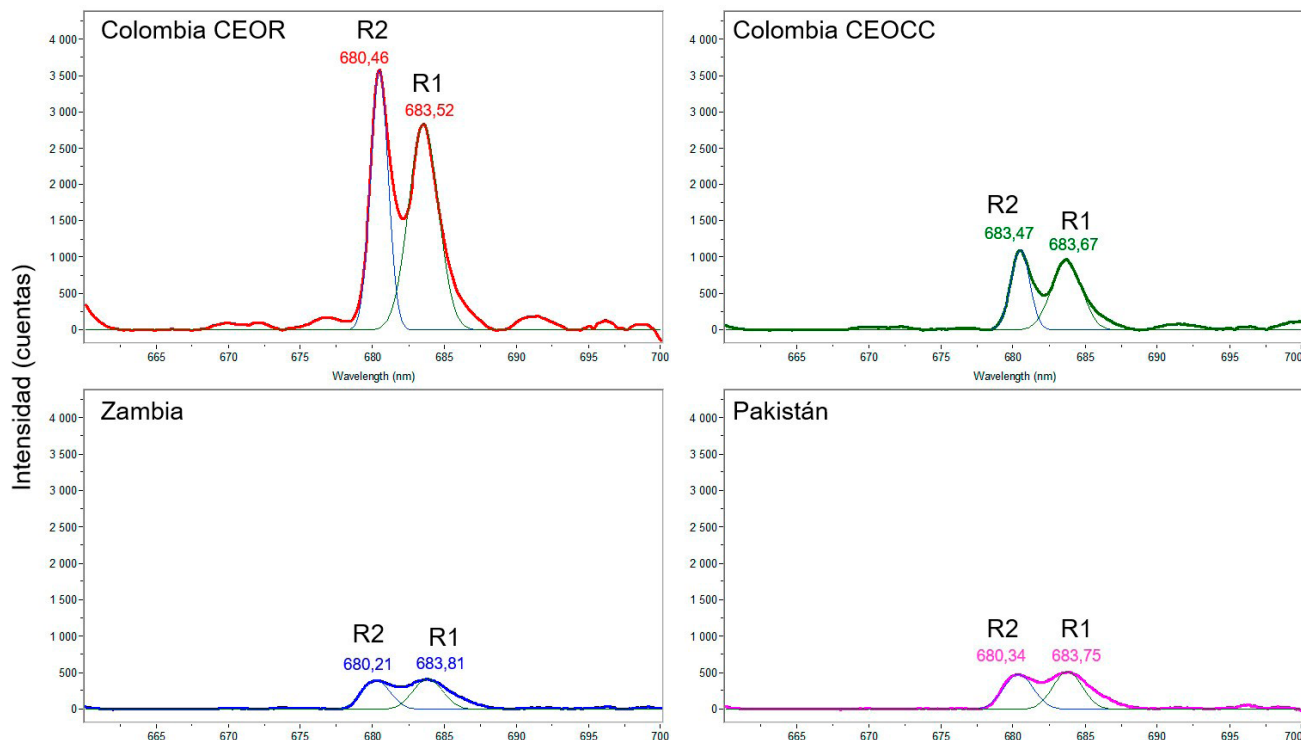


Figura 3. Espectros orientados perpendicularmente al eje cristalográfico C.

Figure 3. Spectra obtained perpendicular to the C axis.

ORIGEN	MUESTRA	R1	R2	I1	I2	W1	W2	ÁREA 1	ÁREA R1	R1-R2	R1/R2	I1/I2	W1/W2	A1/A2
CEOCC	EOMCATEDRAL_12	683.568	680.548	4.590.850	1.651.520	1.706	1.172	8.337.760	2.059.930	3.020	1.004	2.780	1.456	4.048
CEOCC	EOMCATEDRAL_17	683.723	680.574	2.010.410	834.896	2.016	1.406	4.314.500	1.249.650	3.149	1.005	2.408	1.434	3.453
CEOCC	EOMCATEDRAL_18	683.658	680.600	2.523.350	713.630	1.861	1.276	4.998.910	969.110	3.058	1.004	3.536	1.459	5.158
CEOCC	EOMCATEDRAL_19	683.813	680.470	883.254	284.167	2.223	1.485	2.089.730	449.113	3.343	1.005	3.108	1.497	4.653
CEOCC	EOMCATEDRAL_20	683.555	680.613	5.673.790	1.661.190	1.629	1.198	9.836.410	2.117.530	2.942	1.004	3.415	1.360	4.645
CEOCC	EOMCATEDRAL_21	683.710	680.652	7.208.700	2.019.030	1.964	1.406	15.073.300	3.021.510	3.058	1.004	3.570	1.397	4.989
CEOCC	EOMCATEDRAL_22	683.710	680.548	2.338.020	1.038.250	2.016	1.354	5.017.590	1.496.550	3.162	1.005	2.252	1.489	3.353
CEOCC	EOMCATEDRAL_23	683.684	680.665	6.142.970	1.829.020	1.939	1.458	12.676.500	2.838.640	3.019	1.004	3.359	1.330	4.466
CEOCC	EOMCATEDRAL_24	683.568	680.548	3.783.350	1.554.520	1.706	1.198	6.871.200	1.981.970	3.020	1.004	2.434	1.424	3.467
CEOCC	EOMCATEDRAL_25	683.684	680.665	1.789.590	533.314	1.887	1.406	3.594.350	798.114	3.019	1.004	3.356	1.342	4.504
CEOCC	CUNAS_01_PL_600_PER_3	683.853	680.588	166.900	74.503	2.430	1.667	431.636	132.183	3.265	1.005	2.240	1.458	3.265
CEOCC	CUNAS_02_PL_600_PER	683.930	680.536	103.483	45.524	2.558	1.589	281.825	76.989	3.394	1.005	2.273	1.610	3.661
CEOCC	CUNAS_03_PL_600_PER	683.840	680.627	246.671	83.617	2.300	1.562	603.962	139.053	3.213	1.005	2.950	1.472	4.343
CEOCC	CUNAS_04_PL_600_PER	683.827	680.679	321.049	94.050	2.274	1.666	777.271	166.826	3.148	1.005	3.414	1.365	4.659
CEOCC	CUNAS_06_PL_600_PER	683.801	680.653	641.205	172.601	2.093	1.406	1.428.820	258.301	3.148	1.005	3.715	1.489	5.532
CEOCC	CUNAS_07_PL_600_PER	683.853	680.653	295.412	84.208	2.223	1.614	698.889	144.697	3.200	1.005	3.508	1.377	4.830
CEOCC	CUNAS_18_PL_600_PER	683.711	680.889	2.395.460	720.462	2.016	1.224	5.140.860	923.050	2.822	1.004	3.325	1.647	5.569
CEOCC	CUNAS_19_PL_600_PER	683.802	680.627	871.589	273.764	2.275	1.562	2.110.260	455.297	3.175	1.005	3.184	1.456	4.635
CEOCC	CUNAS_20_PL_600_PER	683.814	680.666	1.038.960	290.036	2.326	1.614	2.572.610	498.376	3.148	1.005	3.582	1.441	5.162
CEOCC	CUNAS_21_PL_600_PER	683.763	680.640	488.330	164.465	2.223	1.641	1.155.490	287.200	3.123	1.005	2.969	1.355	4.023
CEOCC	CUNAS_22_PL_600_PER	683.736	680.626	430.961	142.408	2.068	1.615	948.567	244.739	3.110	1.005	3.026	1.281	3.876
CEOCC	EOPBCULATA_23	683.774	680.717	4.672.220	1.289.280	2.145	1.588	10.669.300	2.179.390	3.057	1.004	3.624	1.351	4.896
CEOCC	EOPBCULATA_24	683.658	680.548	3.239.830	1.340.620	1.913	1.328	6.597.230	1.895.130	3.110	1.005	2.417	1.440	3.481
CEOCC	EOPBCULATA_25	683.632	680.561	2.847.630	1.186.680	1.913	1.328	5.798.970	1.677.510	3.071	1.005	2.400	1.441	3.457
CEOCC	EOPBCULATA_26	683.607	680.548	5.521.990	2.337.480	1.810	1.224	10.637.300	3.044.920	3.059	1.004	2.362	1.479	3.493
CEOCC	EOPBCULATA_27	683.826	680.665	4.812.020	1.290.170	2.197	1.614	11.252.400	2.216.930	3.161	1.005	3.730	1.361	5.076
CEOCC	EOPBCULATA_28	683.723	680.652	13.721.700	3.965.400	2.042	1.432	29.825.900	6.044.030	3.071	1.005	3.460	1.426	4.935
CEOCC	EOPBCULATA_29	683.723	680.665	7.859.690	2.148.860	1.964	1.380	16.434.500	3.156.060	3.058	1.004	3.658	1.424	5.207
CEOCC	EOPBCULATA_30	683.762	680.613	4.901.040	1.721.590	2.068	1.484	10.787.400	2.720.010	3.149	1.005	2.847	1.393	3.966
CEOCC	Promedio	683.735	680.622	3.155.877	1.018.802	2.062	1.445	6.584.946	1.491.131	3.113	1.005	3.066	1.429	4.372
CEOCC	Desviación Estándar	0.095	0.076	3.077.449	925.084	0.221	0.157	6.492.484	1.359.893	0.113	0.000	0.515	0.078	0.712
CEOR	TIGRES_2_PL_600	683.659	680.601	2.844.950	854.684	1.835	1.224	5.558.030	1.113.240	3.058	1.004	3.329	1.500	4.993

ORIGEN	MUESTRA	R1	R2	I1	I2	W1	W2	ÁREA 1	ÁREA R1	R1-R2	R1/R2	I1/I2	W1/W2	A1/A2
CEOR	TIGRES_7_PL_601	683.582	680.627	2.841.630	813.018	1.629	1.171	4.926.410	1.013.750	2.955	1.004	3.495	1.390	4.860
CEOR	TIGRES_8_PL_602	683.672	680.666	3.028.490	910.678	1.835	1.276	5.916.190	1.236.460	3.006	1.004	3.326	1.439	4.785
CEOR	TIGRES_9_PL_603	683.659	680.614	1.029.560	401.645	1.809	1.276	1.983.030	545.434	3.045	1.004	2.563	1.418	3.636
CEOR	TIGRES_11_PL_604	683.621	680.614	2.669.200	910.027	1.784	1.276	5.067.950	1.235.820	3.007	1.004	2.933	1.398	4.101
CEOR	TIGRES_CANU_01	683.634	680.614	1.665.450	599.367	1.680	1.198	2.978.640	764.019	3.020	1.004	2.779	1.403	3.899
CEOR	TIGRES_CANU_02	683.647	680.614	2.050.300	623.170	1.809	1.250	3.949.080	828.937	3.033	1.004	3.290	1.448	4.764
CEOR	TIGRES_CANU_03	683.569	680.614	1.495.520	525.859	1.629	1.224	2.592.720	684.940	2.955	1.004	2.844	1.331	3.785
CEOR	TIGRES_CANU_04	683.621	680.575	1.611.340	558.718	1.706	1.146	2.926.250	681.349	3.046	1.004	2.884	1.489	4.295
CEOR	TIGRES_CANU_05	683.634	680.588	860.303	326.346	1.758	1.224	1.609.740	425.113	3.046	1.004	2.636	1.436	3.787
CEOR	TIGRES_CANU_06	683.686	680.654	7.859.830	2.489.240	1.783	1.302	14.920.200	3.448.960	3.032	1.004	3.158	1.370	4.326
CEOR	ACHIOTE_T_GOCEN_01	683.620	680.574	4.848.410	2.184.740	1.784	1.276	9.205.590	2.967.160	3.046	1.004	2.219	1.398	3.102
CEOR	ACHIOTE_T_GOCEN_02	683.620	680.626	8.393.400	2.770.270	1.732	1.276	15.474.000	3.761.670	2.994	1.004	3.030	1.358	4.114
CEOR	ACHIOTE_T_GOCEN_03	683.529	680.600	6.841.980	2.221.000	1.525	1.119	11.108.600	2.646.430	2.929	1.004	3.081	1.363	4.198
CEOR	ACHIOTE_T_GOCEN_04	683.620	680.613	5.542.950	1.752.070	1.732	1.250	10.218.900	2.330.600	3.007	1.004	3.164	1.386	4.385
CEOR	ACHIOTE_T_GOCEN_05	683.632	680.613	5.996.880	1.905.060	1.758	1.250	11.220.200	2.534.090	3.019	1.004	3.148	1.407	4.428
CEOR	ACHIOTE_T_GOCEN_06	683.632	680.613	6.294.910	2.001.370	1.758	1.224	11.777.800	2.606.550	3.019	1.004	3.145	1.437	4.519
CEOR	ACHIOTE_T_GOCEN_07	683.620	680.626	7.969.070	2.532.290	1.758	1.250	14.911.200	3.368.110	2.994	1.004	3.147	1.407	4.427
CEOR	ACHIOTE_T_GOCEN_08	683.632	680.626	10.596.500	3.541.760	1.809	1.328	20.409.900	5.005.770	3.006	1.004	2.992	1.363	4.077
CEOR	ACHIOTE_T_GOCEN_09	683.620	680.626	7.176.900	2.371.050	1.758	1.276	13.428.900	3.219.570	2.994	1.004	3.027	1.378	4.171
CEOR	EOCHPALOARAÑADO_1	683.595	680.601	14.580.200	4.104.180	1.758	1.250	27.283.500	5.459.890	2.994	1.004	3.553	1.407	4.997
CEOR	EOCHPALOARAÑADO_2	683.531	680.536	9.422.630	3.665.520	1.681	1.198	16.856.000	4.673.420	2.995	1.004	2.571	1.403	3.607
CEOR	EOCHPALOARAÑADO_3	683.569	680.601	21.219.700	6.209.740	1.732	1.224	39.125.900	8.088.290	2.968	1.004	3.417	1.416	4.837
CEOR	EOCHPALOARAÑADO_4	683.582	680.601	15.564.400	4.462.740	1.758	1.276	29.127.000	6.060.410	2.981	1.004	3.488	1.378	4.806
CEOR	EOCHPALOARAÑADO_5	683.595	680.614	12.627.100	3.582.840	1.732	1.224	23.280.900	4.666.720	2.981	1.004	3.524	1.416	4.989
CEOR	EOCHPALOARAÑADO_6	683.543	680.601	14.501.000	4.194.170	1.681	1.224	25.940.600	5.462.970	2.942	1.004	3.457	1.373	4.748
CEOR	EOCHPALOARAÑADO_7	683.569	680.601	20.270.800	5.817.570	1.732	1.224	37.376.300	7.577.480	2.968	1.004	3.484	1.416	4.933
CEOR	EOCHPALOARAÑADO_8	683.543	680.588	13.676.100	3.957.890	1.706	1.224	24.841.600	5.155.730	2.955	1.004	3.455	1.394	4.818
CEOR	EOCHPALOARAÑADO_9	683.543	680.575	8.490.290	2.686.410	1.681	1.224	15.188.100	3.499.440	2.968	1.004	3.160	1.373	4.340
CEOR	EOCHPALOARAÑADO_10	683.505	680.588	15.373.800	4.612.200	1.629	1.224	26.656.800	6.008.060	2.917	1.004	3.333	1.331	4.437
CEOR	Promedio	683.603	680.607	7.911.453	2.452.854	1.732	1.237	14.528.668	3.235.679	2.996	1.004	3.121	1.401	4.372
CEOR	Desviación Estándar	0.046	0.025	5.796.842	1.662.996	0.069	0.044	10.612.518	2.188.923	0.037	0.000	0.333	0.039	0.483
PK	PAKISTAN_SWAT_1	684.176	680.263	1.794.740	419.723	2.867	2.007	5.478.070	896.835	3.913	1.006	4.276	1.428	6.108
PK	PAKISTAN_SWAT_2	684.240	680.315	3.646.270	686.334	2.815	1.981	10.926.700	1.447.250	3.925	1.006	5.313	1.421	7.550
PK	PAKISTAN_SWAT_3	684.214	680.276	2.111.310	465.049	2.867	1.955	6.443.510	967.820	3.938	1.006	4.540	1.466	6.658
PK	PAKISTAN_SWAT_4	684.098	680.185	2.205.420	584.478	2.764	1.851	6.489.700	1.151.660	3.913	1.006	3.773	1.493	5.635
PK	PAKISTAN_SWAT_5	684.098	680.159	1.580.470	413.886	2.739	1.799	4.607.200	792.559	3.939	1.006	3.819	1.522	5.813
PK	PAKISTAN_SWAT_6	684.176	680.198	2.706.100	452.804	2.764	1.851	7.961.610	892.149	3.978	1.006	5.976	1.493	8.924
PK	PAKISTAN_SWAT_7	684.176	680.211	2.458.640	363.068	2.764	1.799	7.233.570	695.152	3.965	1.006	6.772	1.537	10.406
PK	PAKISTAN_SWAT_8	684.227	680.159	1.982.080	279.190	2.841	1.877	5.994.520	557.918	4.068	1.006	7.099	1.513	10.744
PK	PAKISTAN_SWAT_9	684.227	680.276	3.360.100	577.556	2.945	1.929	10.532.400	1.185.900	3.951	1.006	5.818	1.527	8.881
PK	PAKISTAN_MINGORA_18	684.240	680.262	862.823	161.387	2.919	1.668	2.680.560	286.564	3.978	1.006	5.346	1.750	9.354
PK	Promedio	684.187	680.230	2.270.795	440.348	2.828	1.872	6.834.784	887.381	3.957	1.006	5.273	1.515	8.007
PK	Desviación Estándar	0.053	0.055	823.402	153.392	0.071	0.102	2.514.039	332.409	0.046	0.000	1.168	0.091	1.907
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_1_PER	684.188	680.223	925.723	143.295	2.271	1.825	2.697.950	278.327	3.965	1.006	6.460	1.245	9.693
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_2_PER	684.278	680.262	1.638.030	245.460	2.271	2.033	5.268.970	531.276	4.016	1.006	6.673	1.117	9.918
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_3_PER	684.265	680.314	1.020.970	181.933	2.271	1.903	3.227.990	368.459	3.951	1.006	5.612	1.194	8.761
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_4_PER	684.226	680.327	2.442.480	372.044	2.271	1.877	7.252.040	743.182	3.899	1.006	6.565	1.210	9.758
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_6_PER	684.071	680.548	3.316.580	631.340	2.532	1.954	8.937.580	1.312.990	3.523	1.005	5.253	1.296	6.807
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_7_PER	684.149	680.483	5.690.340	991.616	2.635	1.771	15.958.500	1.869.880	3.666	1.005	5.738	1.487	8.535
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_8_PER	684.239	680.327	2.083.040	376.722	2.919	2.059	6.471.730	825.757	3.912	1.006	5.529	1.417	7.837
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_11_PER	683.801	680.730	4.783.710	1.342.730	2.171	1.614	11.055.100	2.306.900	3.071	1.005	3.563	1.345	4.792
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_13_PER	684.278	680.285	496.070	79.186	2.944	1.975	1.554.690	166.473	3.993	1.006	6.265	1.491	9.339
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_15_PER	684.188	679.791	1.086.850	118.910	2.583	1.137	2.987.900	145.988	4.397	1.006	9.140	2.271	20.467
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_16_PER	683.801	680.730	4.125.010	1.224.730	2.119	1.614	9.305.550	2.104.170	3.071	1.005	3.368	1.313	4.422
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_17_PER	684.239	680.210	573.565	144.482	3.048	2.008	1.860.990	308.758	4.029	1.006	3.970	1.518	6.027
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_18_PER	683.994	680.418	487.935	289.462	4.179	2.476	2.170.450	762.973	3.576	1.005	1.686	1.688	2.845
ZMB	Promedio	684.132	680.358	2.205.408	472.455	2.632	1.865	6.057.649	901.933	3.775	1.006	5.371	1.430	8.400
ZMB	Desviación Estándar	0.168	0.244	1.754.309	438.016	0.559	0.309	4.337.637	755.567	0.383	0.001	1.879	0.298	4.288

Tabla 2. Datos de tratamiento de los espectros tomados perpendicularmente al eje C. R1= pico de emisión localizado entre 683 y 685 nm. R2= pico de emisión localizado entre 679 a 681 nm. R3= pico localizado cercano a 674 nm. I = intensidad de los picos, W= ancho de pico (en altura media), CEOCC= Cinturón esmeraldífero occidental, CEOR= Cinturón esmeraldífero oriental, PK=Pakistán, ZMB= Zambia.

Table 2. Data treatment of the spectra taken perpendicularly to the C axis. R1= emission peak located between 683 and 685 nm. R2= emission peak located between 679 and 681 nm. R3= peak located near 674 nm. I = peak intensity, W= peak width (at half height), CEOCC= Western Emerald Belt, CEOR= Eastern Emerald Belt, PK= Pakistan, ZMB= Zambia.

sentándose en longitudes mayores a las muestras de Colombia. También muestran diferencias con respecto al pico R2, el cual se encuentra ubicado a una longitud de onda menor que las muestras de Colombia, es decir, las muestras de Pakistán y Zambia se encuentran en promedio a 680.254 y 680.386 nm respectivamente, mientras que las colombianas se encuentran en promedio a 680.480 nm. Las intensidades, aunque disminuyen bastante con respecto a la orientación perpendicular, también presentan una alta desviación que puede ser originada, como se mencionó con anterioridad, por la saturación de la muestra. Sin embargo, la relación entre intensidades y áreas es un mejor parámetro para este estudio. El ancho de altura media de los picos R1 y R2 presenta una diferencia entre las esmeraldas de Colombia, con promedio entre 2.2 y 1.4 nm respectivamente, y las de Pakistán y Zambia, con promedio de los picos R1 y R2 de 3.7 nm - 2.3 nm y 3.5 nm - 2.2 nm respectivamente (Fig. 4, Tabla 3).

3.2.3. ANÁLISIS DE PCA

Con ayuda de un PCA, se identifican principalmente 2 grupos en función de la posición

del pico R1 y la banda R3: el primero está conformado por las muestras colombianas CEOCC y CEOR y el segundo está conformado por las muestras de Pakistán y Zambia (Fig. 5). El componente principal de mayor contribución está relacionado con la posición del pico R1, aunque no es significativamente distinguible debido a que hay muestras de Colombia, Pakistán y Zambia que comparten una proporción en el eje de PC1. El segundo componente de mayor contribución está relacionado con la banda R3, en donde las muestras de Pakistán y Zambia presentan mayor intensidad.

Para el área (A), intensidad (I), posición del pico (R), distancia entre los picos (R1-R2) y ancho de altura medio (W) se realizó un PCA (Fig. 6). El PC1 tiene 61.8 % de contribución, además, permite distinguir significativamente las esmeraldas de Colombia frente a las de Pakistán y Zambia. Para las muestras de Colombia, las variables que más aportan son la intensidad y las áreas de los picos, mientras que para Pakistán y Zambia las variables que más aportan son: posición del pico R1, la altura media del pico, la relación entre intensidades, la distancia entre la posición de los picos y la relación de las áreas. El PC2 no es

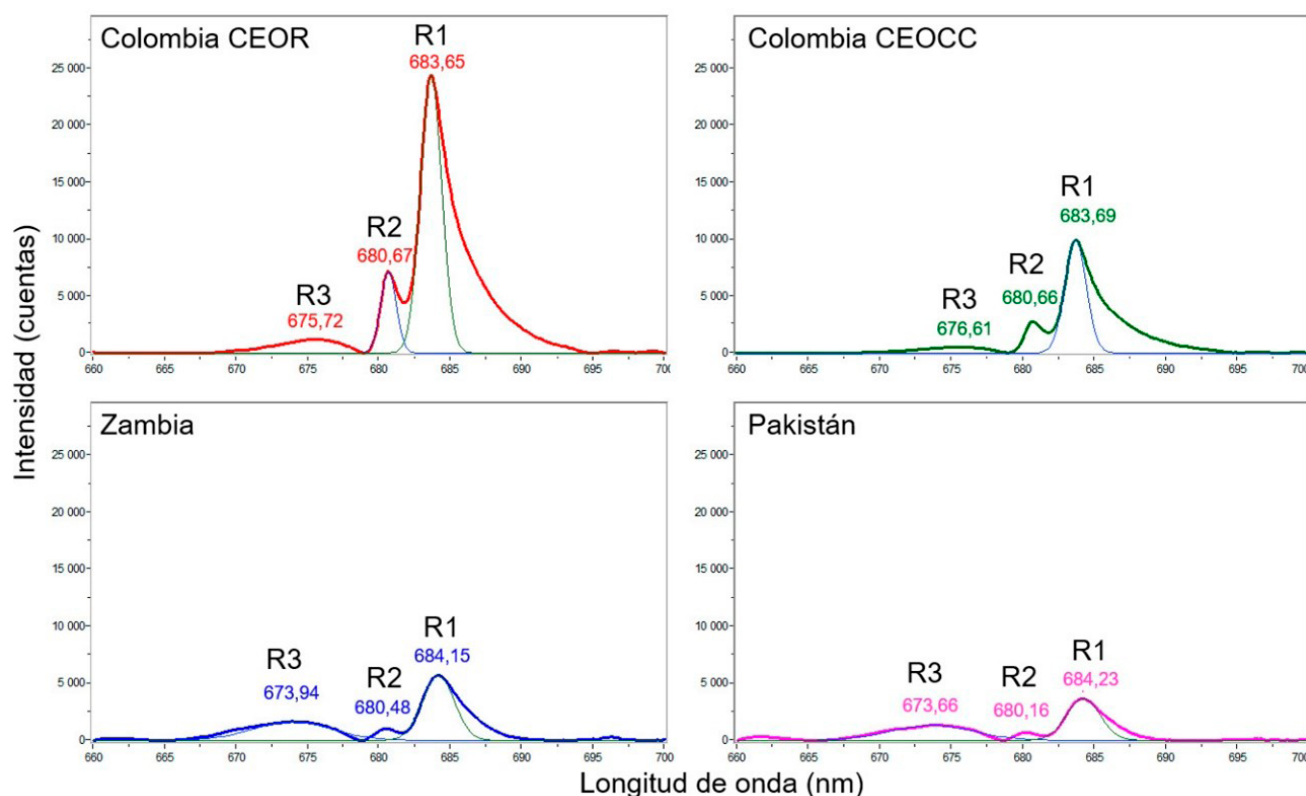
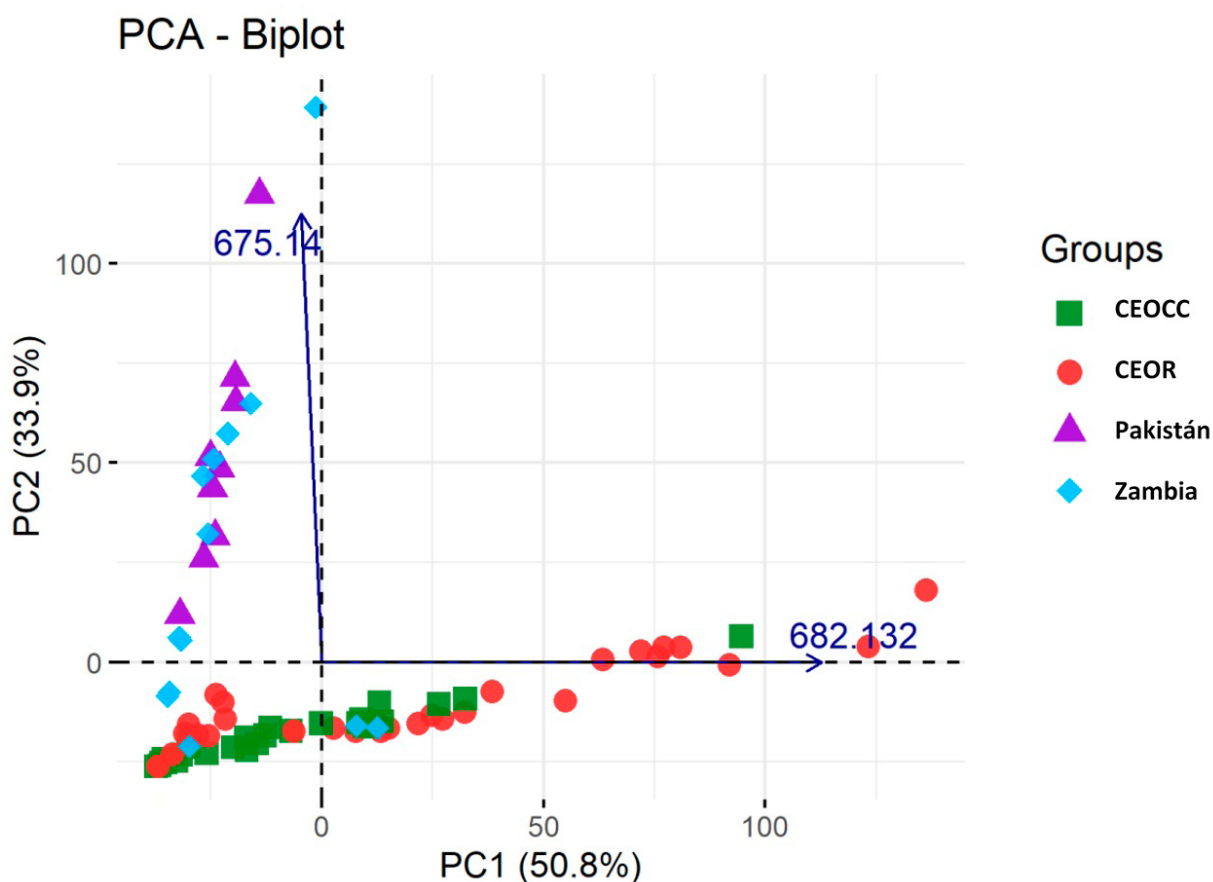


Figura 4. Espectros orientados paralelo al eje cristalográfico C.

Figure 4. Spectra obtained parallel to the C axis.

ORIGEN	MUESTRA	R1	R2	I1	I2	W1	W2	ÁREA ¹	ÁREA R ¹	R1-R2	R1/R2	I1/I2	W1/W2	A1/A2
CEOCC	EOMCATEDRAL_12	683.594	680.444	844.253	1.034.930	2.475	1.354	2.224.430	1.492.040	3.150	1.005	0.816	1.828	1.491
CEOCC	EOMCATEDRAL_17	683.684	680.496	588.419	599.357	2.327	1.459	1.457.460	930.514	3.188	1.005	0.982	1.595	1.566
CEOCC	EOMCATEDRAL_18	683.671	680.509	442.763	503.295	2.346	1.485	1.105.660	795.305	3.162	1.005	0.880	1.580	1.390
CEOCC	EOMCATEDRAL_19	683.723	680.353	284.205	317.557	2.732	1.642	826.373	554.909	3.370	1.005	0.895	1.664	1.489
CEOCC	EOMCATEDRAL_20	683.607	680.496	810.216	1.014.410	2.398	1.406	2.068.000	1.518.610	3.111	1.005	0.799	1.705	1.362
CEOCC	EOMCATEDRAL_22	683.710	680.496	429.807	541.035	2.217	1.459	1.014.330	839.969	3.214	1.005	0.794	1.520	1.208
CEOCC	EOMCATEDRAL_23	683.658	680.509	838.099	855.678	2.327	1.485	2.076.120	1.352.140	3.149	1.005	0.979	1.568	1.535
CEOCC	EOMCATEDRAL_24	683.568	680.457	755.148	943.917	2.527	1.380	2.031.160	1.386.950	3.111	1.005	0.800	1.831	1.464
CEOCC	EOMCATEDRAL_25	683.452	680.509	354.353	453.806	1.862	1.250	702.364	603.827	2.943	1.004	0.781	1.490	1.163
CEOCC	CUNAS_01_PL_600_PER_3	683.724	680.575	122.244	125.938	2.586	1.693	336.464	226.940	3.149	1.005	0.971	1.527	1.483
CEOCC	CUNAS_02_PL_600_PER	683.685	680.536	154.942	117.788	2.042	1.432	336.827	179.578	3.149	1.005	1.315	1.426	1.876
CEOCC	CUNAS_03_PL_600_PER	683.647	680.497	136.969	148.742	2.301	1.563	335.523	247.450	3.150	1.005	0.921	1.472	1.356
CEOCC	CUNAS_06_PL_600_PER	683.517	680.419	80.910	91.559	1.991	1.224	171.505	119.317	3.098	1.005	0.884	1.627	1.437
CEOCC	CUNAS_07_PL_600_PER	683.595	680.562	56.498	66.307	2.587	1.745	155.555	123.173	3.033	1.004	0.852	1.482	1.263
CEOCC	CUNAS_18_PL_600_PER	683.685	680.445	287.008	325.219	2.578	1.459	787.457	504.994	3.240	1.005	0.883	1.767	1.559
CEOCC	CUNAS_19_PL_600_PER	683.711	680.406	231.620	265.535	2.629	1.615	648.161	456.586	3.305	1.005	0.872	1.627	1.420
CEOCC	CUNAS_20_PL_600_PER	683.647	680.406	201.666	257.262	2.192	1.250	470.475	342.376	3.241	1.005	0.784	1.753	1.374
CEOCC	CUNAS_21_PL_600_PER	683.711	680.445	166.170	167.399	2.809	1.824	496.855	324.994	3.266	1.005	0.993	1.540	1.529
CEOCC	EOPBCULATA_23	683.594	680.457	273.839	296.737	2.198	1.354	640.699	427.801	3.137	1.005	0.923	1.623	1.498
CEOCC	EOPBCULATA_24	683.658	680.470	711.354	814.361	2.423	1.380	1.834.890	1.196.590	3.188	1.005	0.874	1.755	1.533
CEOCC	EOPBCULATA_25	683.620	680.496	909.729	964.842	2.250	1.432	2.250	1.471.110	3.124	1.005	0.943	1.571	0.002
CEOCC	EOPBCULATA_26	683.607	680.496	1.326.670	1.515.590	2.250	1.380	3.177.100	2.226.760	3.111	1.005	0.875	1.630	1.427
CEOCC	EOPBCULATA_27	683.581	680.457	845.162	1.062.690	2.328	1.302	2.093.940	1.473.100	3.124	1.005	0.795	1.787	1.421
CEOCC	EOPBCULATA_28	683.555	680.483	537.773	612.329	1.965	1.302	1.124.900	848.729	3.072	1.005	0.878	1.509	1.325
CEOCC	EOPBCULATA_29	683.529	680.496	818.117	1.027.070	2.172	1.302	1.891.930	1.423.590	3.033	1.004	0.797	1.668	1.329
	Promedio	683.629	680.477	488.317	564.934	2.340	1.447	1.120.417	842.694	3.153	1.005	0.864	1.617	1.330
	Desviación Estándar	0.071	0.050	337.090	399.477	0.240	0.158	837.429	574.549	0.090	0.000	0.111	0.116	0.319
CEOR	TIGRES_2_PL_600	683.543	680.523	65.122	68.202	1.810	1.380	125.465	100.205	3.020	1.004	0.955	1.311	1.252
CEOR	TIGRES_7_PL_601	683.608	680.510	161.289	128.740	1.887	1.276	324.029	174.863	3.098	1.005	1.253	1.479	1.853
CEOR	TIGRES_8_PL_602	683.582	680.523	65.402	76.079	2.069	1.328	144.013	107.557	3.059	1.004	0.860	1.558	1.339
CEOR	TIGRES_11_PL_604	683.543	680.536	90.899	85.326	1.913	1.432	130.087	130.087	3.007	1.004	1.065	1.336	1.000
CEOR	TIGRES_CANU_01	683.517	680.523	417.814	522.816	2.095	1.276	931.682	710.121	2.994	1.004	0.799	1.642	1.312
CEOR	TIGRES_CANU_02	683.582	680.497	92.624	102.488	2.224	1.459	219.276	159.129	3.085	1.005	0.904	1.525	1.378
CEOR	TIGRES_CANU_03	683.530	680.484	164.371	204.367	2.682	1.563	469.179	339.989	3.046	1.004	0.804	1.716	1.380
CEOR	TIGRES_CANU_04	683.595	680.536	101.689	126.550	2.321	1.380	251.201	185.914	3.059	1.004	0.804	1.681	1.351
CEOR	TIGRES_CANU_05	683.466	680.510	92.303	117.675	1.862	1.250	182.941	156.576	2.956	1.004	0.784	1.490	1.168
CEOR	TIGRES_CANU_06	683.505	680.497	125.249	140.917	1.965	1.250	262.042	187.501	3.008	1.004	0.889	1.572	1.398
CEOR	ACHIOTE_T_GOCEN_01	683.542	680.483	1.106.010	1.383.470	2.043	1.198	2.405.080	1.764.240	3.059	1.004	0.799	1.705	1.363
CEOR	ACHIOTE_T_GOCEN_02	683.568	680.496	1.496.420	1.742.930	2.017	1.250	3.212.620	2.319.120	3.072	1.005	0.859	1.613	1.385
CEOR	ACHIOTE_T_GOCEN_03	683.542	680.509	635.089	754.309	1.965	1.250	1.328.540	1.003.670	3.033	1.004	0.842	1.572	1.324
CEOR	ACHIOTE_T_GOCEN_04	683.607	680.509	785.974	829.710	2.120	1.354	1.773.880	1.196.070	3.098	1.005	0.947	1.566	1.483
CEOR	ACHIOTE_T_GOCEN_05	683.516	680.496	623.620	811.110	1.991	1.198	1.321.810	1.034.250	3.020	1.004	0.769	1.662	1.278
CEOR	ACHIOTE_T_GOCEN_06	683.568	680.470	845.210	967.212	2.328	1.380	2.094.170	1.421.310	3.098	1.005	0.874	1.686	1.473
CEOR	ACHIOTE_T_GOCEN_07	683.645	680.457	865.644	990.785	2.423	1.380	2.232.990	1.455.820	3.188	1.005	0.874	1.756	1.534
CEOR	ACHIOTE_T_GOCEN_08	683.632	680.470	1.152.970	1.163.280	2.327	1.354	2.856.270	1.677.080	3.162	1.005	0.991	1.718	1.703
CEOR	ACHIOTE_T_GOCEN_09	683.581	680.509	581.732	733.238	2.198	1.302	1.361.150	1.016.320	3.072	1.005	0.793	1.688	1.339
CEOR	EOCHPALOARAÑADO_1	683.466	680.432	1.513.010	1.732.330	1.966	1.250	3.165.660	2.305.450	3.034	1.004	0.873	1.572	1.373
CEOR	EOCHPALOARAÑADO_2	683.466	680.445	1.227.890	1.367.260	1.940	1.276	2.535.280	1.857.460	3.021	1.004	0.898	1.520	1.365
CEOR	EOCHPALOARAÑADO_3	683.492	680.458	1.090.810	1.165.270	1.992	1.302	2.313.060	1.614.990	3.034	1.004	0.936	1.530	1.432
CEOR	EOCHPALOARAÑADO_4	683.479	680.445	1.471.620	1.932.350	2.276	1.302	3.565.910	2.678.870	3.034	1.004	0.762	1.748	1.331
CEOR	EOCHPALOARAÑADO_5	683.453	680.497	1.146.600	495.440	1.474	1.094	1.798.890	576.822	2.956	1.004	2.314	1.348	3.119
CEOR	EOCHPALOARAÑADO_6	683.531	680.471	1.302.540	1.217.410	1.939	1.302	2.688.910	1.687.410	3.060	1.004	1.070	1.489	1.594
CEOR	EOCHPALOARAÑADO_7	683.505	680.445	2.197.430	2.061.670	1.836	1.250	4.294.420	2.743.490	3.060	1.004	1.066	1.469	1.565
CEOR	EOCHPALOARAÑADO_8	683.531	680.432	1.822.180	2.014.500	2.069	1.276	4.012.850	2.737.000	3.099	1.005	0.905	1.621	1.466
CEOR	EOCHPALOARAÑADO_9	683.505	680.445	1.313.890	1.618.140	2.121	1.302	2.966.040	2.243.270	3.060	1.004	0.812	1.628	1.322
CEOR	EOCHPALOARAÑADO_10	683.427	680.432	1.762.220	2.247.460	1.914	1.198	3.590.450	2.866.310	2.995	1.004	0.784	1.598	1.253
	Promedio	683.535	680.484	838.539	924.174	2.061	1.304	1.812.341	1.256.927	3.051	1.004	0.907	1.580	1.442

ORIGEN	MUESTRA	R1	R2	I1	I2	W1	W2	ÁREA ¹	ÁREA R ¹	R1-R2	R1/R2	I1/I2	W1/W2	A1/A2
	Desviación Estándar	0.055	0.033	628.057	706.698	0.229	0.092	1.330.534	944.376	0.052	0.000	0.287	0.119	0.358
PK	PAKISTAN_SWAT_2	683.711	680.328	1.322.300	1.323.960	3.683	2.320	5.183.950	3.269.870	3.383	1.005	0.999	1.587	1.585
PK	PAKISTAN_SWAT_3	683.621	680.172	113.239	115.989	3.761	2.269	453.346	280.122	3.449	1.005	0.976	1.658	1.618
PK	PAKISTAN_SWAT_4	683.763	680.263	529.699	509.363	4.356	2.242	2.456.030	1.215.780	3.500	1.005	1.040	1.943	2.020
PK	PAKISTAN_SWAT_5	683.776	680.289	416.365	399.235	3.860	2.451	1.710.990	1.041.580	3.487	1.005	1.043	1.575	1.643
PK	PAKISTAN_SWAT_6	683.750	680.237	521.774	521.044	3.631	2.399	2.016.830	1.330.590	3.513	1.005	1.001	1.514	1.516
PK	PAKISTAN_SWAT_7	683.737	680.081	462.937	434.753	3.734	2.243	1.840.110	1.038.150	3.656	1.005	1.065	1.665	1.772
PK	PAKISTAN_SWAT_8	683.801	680.289	507.196	480.704	3.554	2.425	1.918.620	1.240.760	3.512	1.005	1.055	1.466	1.546
PK	PAKISTAN_SWAT_9	683.763	680.289	1.351.180	1.359.370	3.503	2.294	5.037.680	3.319.890	3.474	1.005	0.994	1.527	1.517
	Promedio	683.741	680.254	638.093	625.139	3.763	2.361	2.522.821	1.563.778	3.487	1.005	1.021	1.594	1.613
	Desviación Estándar	0.052	0.082	416.646	424.205	0.249	0.121	1.566.396	1.032.143	0.078	0.000	0.036	0.149	0.162
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_2_PER	683.749	680.340	518.145	481.830	3.785	2.607	2.087.830	1.337.260	3.409	1.005	1.075	1.452	1.561
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_3_PER	683.749	680.379	680.223	683.040	3.554	2.503	2.573.510	1.819.640	3.370	1.005	0.996	1.420	1.414
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_4_PER	683.749	680.327	255.038	252.215	3.297	2.033	895.101	545.831	3.422	1.005	1.011	1.622	1.640
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_6_PER	683.749	680.314	598.185	594.065	3.374	2.164	2.148.560	1.368.160	3.435	1.005	1.007	1.560	1.570
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_7_PER	683.749	680.496	1.328.860	1.185.770	3.631	2.424	5.136.480	3.059.090	3.253	1.005	1.121	1.498	1.679
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_8_PER	683.749	680.379	847.645	692.079	3.785	2.372	3.415.530	1.747.580	3.370	1.005	1.225	1.596	1.954
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_11_PER	683.762	680.483	429.105	415.831	2.809	1.719	1.282.880	761.000	3.279	1.005	1.032	1.634	1.686
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_13_PER	683.697	680.275	809.476	799.557	3.657	2.138	3.151.500	1.819.500	3.422	1.005	1.012	1.711	1.732
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_15_PER	683.749	680.431	286.208	251.252	3.965	2.868	1.207.930	767.023	3.318	1.005	1.139	1.382	1.575
	Promedio	683.744	680.386	654.343	609.226	3.509	2.278	2.476.436	1.485.978	3.359	1.005	1.074	1.541	1.667
	Desviación Estándar	0.020	0.080	351.716	310.340	0.354	0.345	1.417.476	819.924	0.069	0.000	0.084	0.112	0.155

Tabla 3. Datos de tratamiento de los espectros tomados paralelamente al eje C (las abreviaturas son las mismas de la Tabla 2).**Table 3.** Data of spectra taken parallel to the C-axis (abbreviations are the same as in Table 2)**Figura 5.** Biplot de puntos (rangos en longitud de onda para R1 y R3) de los espectros tomados perpendicularmente.**Figure 5.** Point's biplot of the spectra taken perpendicular to the C axis (ranges in wavelength for R1 and R3).

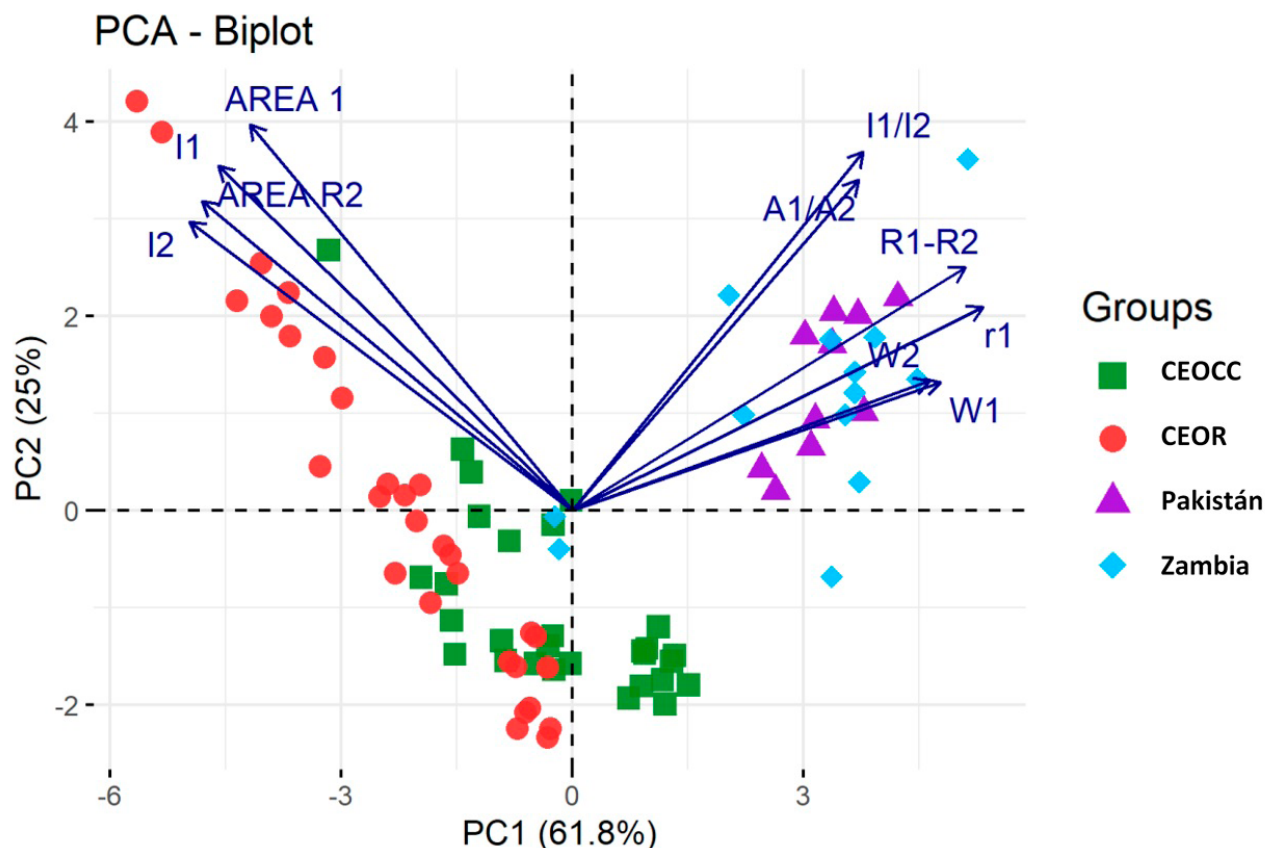


Figura 6. Biplot con los datos obtenidos del tratamiento de los espectros de fotoluminiscencia orientados perpendicularmente.

Figure 6. Biplot with the data obtained from the photoluminescence spectra (oriented perpendicularly).

significativamente distinguible, ya que muestras de Colombia, Pakistán y Zambia comparten un rango en este eje.

En el PCA con los datos de tratamiento estadístico orientado paralelamente (Fig. 7), se observa que el PC1 permite distinguir las muestras de Colombia de las de Zambia y Pakistán. Hay variables en los espectros de Zambia y Pakistán que tienen mucho aporte en esta distinción, estas son: el ancho de altura media de los dos picos (W), la relación de posición R1/R2, la distancia entre R1-R2 y la posición de R1. Para las esmeraldas colombianas, la variable que más aporta en la separación es la posición de R2. Hay otras variables que no aportan significativamente a la separación entre las muestras como son: I1, I2, Área R1, Área R2, I1/I2, W1/W2.

3.3. Fluorescencia de rayos X (FRX)

Los resultados de FRX de los elementos mayores se recogen en la Tabla 4, mientras que los elementos menores se presentan en la Tabla

5. En promedio, las concentraciones de SiO₂ y Al₂O₃ constituyen entre 75 y 83 % de la composición total en todas las muestras, sin embargo, las esmeraldas de Colombia presentan valores en promedio más altos, cercanos a 81 %. El contenido de BeO (13,15 %) fue añadido manualmente como valor de referencia (Groat *et al.*, 2008), con el fin de completar el cierre elemental. El 90 % de las muestras de Pakistán presentan concentraciones de Na₂O y MgO con un rango que oscila entre 5 y 14 %. Sin embargo, la lectura de Na₂O se debe tomar con precaución ya que el equipo de XRF, aunque lo detecta, puede presentar dificultades para cuantificar.

El PCA, con los datos de concentración química de las muestras estudiadas (Fig. 8), muestra que el PC1 es el de mayor contribución, con un 22 %, y permite diferenciar dos grupos de esmeraldas. El primero está formado por las muestras colombianas CEOR y CEOCC, en el cual los elementos de mayor aporte son los cromóforos Cr y V, además de Ga, Sc y K. El segundo grupo está conformado por las muestras de Pakistán

y Zambia, en los cuales los elementos de mayor aporte son Ni, Ti, Fe y Zn. En cuanto al PC2, con una contribución de 15.6 %, permite distinguir entre los dos grupos anteriormente descritos, pero, además, entre ellos existe una subdivisión adicional. En el primer grupo es posible diferenciar entre las esmeraldas de Colombia CEOCC y CEOR, de tal forma que para el CEOCC los elementos de mayor aporte son el Cr, V, Sc y Ga, mientras que para CEOR son el Si, Cl y K. En el otro grupo el PC 2 permite diferenciar las muestras de Zambia, en las que los elementos de mayor aporte son Zn, Ni y la relación Cr/V que es mucho más alta que las otras áreas de estudio, mientras que en Pakistán el Ti, Fe y el Cu son los elementos de mayor aporte.

Por otra parte, utilizando los resultados de fotoluminiscencia, se presentan los datos de tratamiento de los espectros y la concentración de elementos químicos con respecto a su orientación. Con la orientación perpendicular (Fig. 9), se observa que el PC1 permite distinguir las muestras de origen colombiano de las no colombianas, utilizando parámetros como R1, la relación I1/I2 y la presencia de elementos como Ti, Fe y K, entre otros. No obstante, existen variables que contribuyen a ambos componentes principales y que también ayudan a diferenciar poblaciones

en el PC2. En este contexto, elementos químicos como Cr, V, Sc y Ga son útiles para distinguir entre el CEOCC y el CEOR. Además, al utilizar el área de R2 e indicadores como I1 e I2 se facilita esta diferenciación. Asimismo, la separación entre las muestras de Zambia y Pakistán se ve facilitada por la presencia de elementos como Ti, Ni y Zn y la relación I1/I2.

Con orientación paralela al eje C y la composición química (Fig. 10), se pueden distinguir las esmeraldas de Colombia de las de Pakistán y Zambia, es decir, se forman dos grupos: el primero, con las esmeraldas de Colombia y el segundo con las muestras no colombianas. Para el grupo de Colombia, las variables de mayor aporte en el PC1 son la posición de R2, la concentración de K, SiO₂ y Cl. Para las esmeraldas de Zambia y Pakistán las variables que más aportan en el PC1 son el ancho de altura media de los dos picos, la relación de R1/R2, la distancia entre R1 y R2 y la posición de R1.

4. Discusión

4.1. Espectroscopía de fotoluminiscencia.

La posición de los picos R1 y R2 son parámetros que permiten no solo identificar la meta-es-

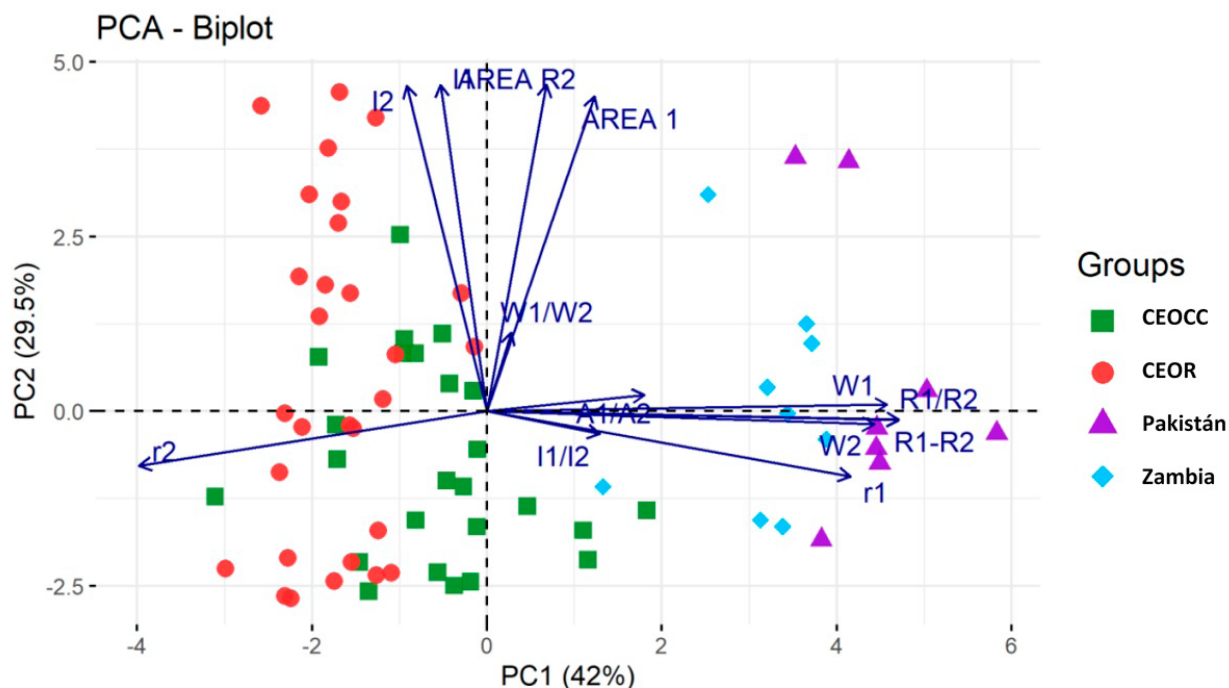


Figura 7. Biplot con los datos obtenidos del tratamiento de los espectros de fotoluminiscencia orientados paralelamente.

Figure 7. Figure 6. Biplot with the data obtained from the photoluminescence spectra (oriented parallelly).

ORIGEN	MUESTRA	DISTRITO	BeO(%)	Na ₂ O(%)	MgO(%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	TOTAL
CEOCC	EOMCATEDRAL_12	Muzo - Q	13.150	< LOD	< LOD	15.370	66.820	95.340
CEOCC	EOMCATEDRAL_17	Muzo - Q	13.150	< LOD	4.647	15.744	65.049	98.590
CEOCC	EOMCATEDRAL_18	Muzo - Q	13.150	< LOD	< LOD	15.782	70.091	99.023
CEOCC	EOMCATEDRAL_19	Muzo - Q	13.150	< LOD	< LOD	16.893	67.469	97.512
CEOCC	EOMCATEDRAL_20	Muzo - Q	13.150	< LOD	< LOD	15.915	69.190	98.255
CEOCC	EOMCATEDRAL_21	Muzo - Q	13.150	< LOD	4.940	16.198	64.521	98.809
CEOCC	EOMCATEDRAL_22	Muzo - Q	13.150	< LOD	< LOD	17.599	68.189	98.938
CEOCC	EOMCATEDRAL_23	Muzo - Q	13.150	< LOD	< LOD	17.512	68.335	98.997
CEOCC	EOMCATEDRAL_24	Muzo - Q	13.150	< LOD	< LOD	15.925	69.820	98.895
CEOCC	EOMCATEDRAL_25	Muzo - Q	13.150	< LOD	< LOD	18.236	67.496	98.882
CEOCC	EOMACUNAS_01	Maripí	13.150	1.600	2.850	12.920	68.560	99.080
CEOCC	EOMACUNAS_02	Maripí	13.150	< LOD	2.690	12.680	67.570	96.090
CEOCC	EOMACUNAS_03	Maripí	13.150	0.390	3.150	14.410	67.090	98.190
CEOCC	EOMACUNAS_04	Maripí	13.150	2.110	2.470	12.640	66.930	97.300
CEOCC	EOMACUNAS_06	Maripí	13.150	3.120	3.680	12.940	64.480	97.370
CEOCC	EOMACUNAS_07	Maripí	13.150	0.830	3.010	12.990	67.780	97.760
CEOCC	EOMACUNAS_Q_18	Maripí	13.150	4.200	0.050	13.930	66.530	97.860
CEOCC	EOMACUNAS_19	Maripí	13.150	< LOD	1.710	12.230	70.540	97.630
CEOCC	EOMACUNAS_20	Maripí	13.150	1.290	2.480	12.710	67.560	97.190
CEOCC	EOMACUNAS_21	Maripí	13.150	0.680	0.110	13.990	69.000	96.930
CEOCC	EOMACUNAS_22	Maripí	13.150	0.630	0.370	13.670	70.030	97.850
CEOCC	EOPBCULATA_23_2	Peñas Blancas	13.150	< LOD	< LOD	20.275	62.069	95.494
CEOCC	EOPBCULATA_24	Peñas Blancas	13.150	< LOD	< LOD	16.820	67.823	97.793
CEOCC	EOPBCULATA_25	Peñas Blancas	13.150	< LOD	< LOD	22.322	63.754	99.226
CEOCC	EOPBCULATA_26	Peñas Blancas	13.150	< LOD	< LOD	20.286	65.199	98.635
CEOCC	EOPBCULATA_27_2	Peñas Blancas	13.150	< LOD	< LOD	21.883	63.635	98.668
CEOCC	EOPBCULATA_28	Peñas Blancas	13.150	< LOD	< LOD	22.246	63.396	98.792
CEOCC	EOPBCULATA_29	Peñas Blancas	13.150	< LOD	< LOD	25.254	60.729	99.133
CEOCC	EOPBCULATA_30	Peñas Blancas	13.150	< LOD	< LOD	21.795	64.263	99.208
CEOCC	Promedio		13.150	1.650	2.474	16.592	66.682	97.782
CEOCC	Desviación Estándar		0.000	1.287	1.572	3.599	2.575	2.177
CEOR	EOCHTIGRES_02	Chivor	13.150	< LOD	< LOD	15.626	69.770	98.546
CEOR	EOCHTIGRES_07	Chivor	13.150	< LOD	< LOD	15.650	65.601	94.401
CEOR	EOCHTIGRES_08	Chivor	13.150	< LOD	< LOD	18.397	67.501	99.048
CEOR	EOCHTIGRES_09	Chivor	13.150	< LOD	7.174	16.298	62.274	98.896
CEOR	EOCHTIGRES_11	Chivor	13.150	< LOD	2.811	19.297	63.397	98.655
CEOR	TIGRES_01	Chivor	13.150	< LOD	0.332	13.784	68.522	95.788
CEOR	TIGRES_02	Chivor	13.150	< LOD	7.121	15.632	62.108	98.011
CEOR	TIGRES_03	Chivor	13.150	< LOD	2.015	14.212	66.396	95.773
CEOR	TIGRES_04	Chivor	13.150	< LOD	6.000	13.957	56.489	89.596
CEOR	TIGRES_05	Chivor	13.150	< LOD	3.450	14.599	66.661	97.860

ORIGEN	MUESTRA	DISTRITO	BeO(%)	Na ₂ O(%)	MgO(%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	TOTAL
CEOR	TIGRES_06	Chivor	13.150	< LOD	1.575	12.616	70.559	97.900
CEOR	ACHIOTE_1	Somondoco	13.150	< LOD	3.580	21.730	61.110	99.570
CEOR	ACHIOTE_2	Somondoco	13.150	< LOD	< LOD	22.480	63.890	99.520
CEOR	ACHIOTE_3	Somondoco	13.150	< LOD	< LOD	16.670	69.040	98.860
CEOR	ACHIOTE_4	Somondoco	13.150	< LOD	< LOD	15.860	69.030	98.040
CEOR	ACHIOTE_5	Somondoco	13.150	< LOD	< LOD	21.020	63.810	97.980
CEOR	ACHIOTE_6	Somondoco	13.150	6.270	< LOD	15.280	61.680	96.380
CEOR	ACHIOTE_7	Somondoco	13.150	< LOD	< LOD	17.820	67.390	98.360
CEOR	ACHIOTE_8	Somondoco	13.150	14.060	< LOD	18.560	53.010	98.780
CEOR	ACHIOTE_9	Somondoco	13.150	< LOD	< LOD	18.520	67.510	99.180
CEOR	EOCHPALOARAÑA_01	Macanal	13.150	< LOD	0.181	14.457	71.499	99.287
CEOR	EOCHPALOARAÑA_02	Macanal	13.150	< LOD	2.554	15.395	67.817	98.916
CEOR	EOCHPALOARAÑA_03	Macanal	13.150	< LOD	< LOD	14.636	71.685	99.471
CEOR	EOCHPALOARAÑA_04	Macanal	13.150	2.080	2.793	14.730	66.415	99.168
CEOR	EOCHPALOARAÑA_05	Macanal	13.150	3.208	0.564	15.683	66.896	99.501
CEOR	EOCHPALOARAÑA_06	Macanal	13.150	1.348	2.958	16.104	65.794	99.354
CEOR	EOCHPALOARAÑA_07	Macanal	13.150	0.321	< LOD	15.651	69.745	98.867
CEOR	EOCHPALOARAÑA_08	Macanal	13.150	2.624	2.869	14.877	65.555	99.075
CEOR	EOCHPALOARAÑA_09	Macanal	13.150	3.226	2.392	14.575	65.805	99.148
CEOR	EOCHPALOARAÑA_10	Macanal	13.150	< LOD	< LOD	16.909	69.036	99.095
CEOR	Promedio		13.150	4.142	3.023	16.368	65.867	98.101
CEOR	Desviación Estándar		0.000	4.368	2.139	2.396	4.167	2.039
PK	ESM-PAKISTÁN_SWAT_01	Swat	13.150	< LOD	1.711	13.619	68.417	96.897
PK	ESM-PAKISTÁN_SWAT_02	Swat	13.150	1.409	5.472	12.040	63.981	96.052
PK	ESM-PAKISTÁN_SWAT_03	Swat	13.150	0.053	5.012	11.903	66.834	96.952
PK	ESM-PAKISTÁN_SWAT_04	Swat	13.150	1.157	7.185	9.861	65.686	97.039
PK	ESM-PAKISTÁN_SWAT_05	Swat	13.150	7.362	0.607	12.800	63.004	96.923
PK	ESM-PAKISTÁN_SWAT_06	Swat	13.150	2.783	6.419	12.953	62.255	97.560
PK	ESM-PAKISTÁN_SWAT_07	Swat	13.150	6.802	6.690	11.593	58.447	96.682
PK	ESM-PAKISTÁN_SWAT_08	Swat	13.150	7.190	0.754	11.206	64.775	97.075
PK	ESM-PAKISTÁN_SWAT_09	Swat	13.150	7.350	7.185	11.889	57.459	97.033
PK	ESM-PAKISTÁN_SWAT_10	Swat	13.150	3.514	6.948	12.222	60.585	96.419
PK	Promedio		13.150	4.180	4.798	12.009	63.144	96.863
PK	Desviación Estándar		0.000	3.007	2.712	1.033	3.543	0.407
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_1	Kafubu	13.150	< LOD	< LOD	13.797	70.527	97.474
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_2	Kafubu	13.150	< LOD	< LOD	36.083	47.276	96.509
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_3	Kafubu	13.150	< LOD	< LOD	14.977	66.975	95.102
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_4	Kafubu	13.150	< LOD	< LOD	22.677	61.488	97.315
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_6	Kafubu	13.150	< LOD	< LOD	24.595	56.575	94.320
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_7	Kafubu	13.150	< LOD	< LOD	17.611	66.344	97.105
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_8	Kafubu	13.150	< LOD	< LOD	18.455	64.196	95.801
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_11	Kafubu	13.150	< LOD	8.344	17.076	49.965	88.535
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_13	Kafubu	13.150	< LOD	< LOD	23.922	57.783	94.855
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_15	Kafubu	13.150	< LOD	7.205	12.177	62.576	95.108

ORIGEN	MUESTRA	DISTRITO	BeO(%)	Na ₂ O(%)	MgO(%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	TOTAL
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_16	Kafubu	13.150	< LOD	< LOD	18.606	66.168	97.924
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_17	Kafubu	13.150	< LOD	< LOD	14.405	68.372	95.927
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_18	Kafubu	13.150	< LOD	< LOD	13.269	70.255	96.674
ZMB	Promedio		13.150	0.000	7.775	19.050	62.192	95.588
ZMB	Desviación Estándar		0.00	0.00	0.81	6.52	7.40	2.40

Tabla 4. Composición de elementos mayores por XRF. El contenido de BeO (13,15 %) fue añadido manualmente como valor de referencia (Groat et al., 2008), para completar el cierre elemental. LOD= Límite de detección.

Table 4. Major element composition by XRF. The BeO content (13.15 %) was manually added as a reference value (Groat et al., 2008), to ensure elemental closure. LOD= Limit of detection.

ORIGEN	MUESTRA	DISTRITO	S	Cl	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Cr/V
CEOCC	EOMCATEDRAL_12	Muzo - Q	659.93	1046.05	773.15	71941.80	< LOD	< LOD	3280.00	3890.00	163.03	1699.54	20.11	25.59	55.82	84.31	1.19
CEOCC	EOMCATEDRAL_17	Muzo - Q	253.38	1485.08	1027.18	4695.59	< LOD	75.23	1112.18	1547.19	< LOD	960.13	16.66	< LOD	< LOD	58.58	1.39
CEOCC	EOMCATEDRAL_18	Muzo - Q	186.91	1620.74	936.81	157.21	355.25	39.04	1856.41	2130.00	< LOD	1240.69	17.00	20.70	20.55	75.74	1.15
CEOCC	EOMCATEDRAL_19	Muzo - Q	543.58	1673.50	1178.97	512.35	1017.50	59.63	11610.00	4540.00	< LOD	1636.60	18.94	28.32	32.09	66.75	0.39
CEOCC	EOMCATEDRAL_20	Muzo - Q	2358.70	1428.68	1002.16	188.87	333.92	< LOD	4950.00	2160.00	< LOD	781.65	< LOD	18.84	29.14	56.89	0.44
CEOCC	EOMCATEDRAL_21	Muzo - Q	370.66	1136.82	844.23	243.85	319.95	< LOD	4490.00	2220.00	1321.63	19.25	< LOD	22.85	< LOD	68.79	0.49
CEOCC	EOMCATEDRAL_22	Muzo - Q	0.00	2460.00	1536.48	317.17	288.84	< LOD	1719.38	1878.53	3.07	1285.68	24.58	< LOD	33.22	76.96	1.09
CEOCC	EOMCATEDRAL_23	Muzo - Q	437.94	1198.17	1002.33	252.50	397.35	< LOD	1779.42	1937.85	< LOD	1366.25	17.30	24.99	< LOD	70.94	1.09
CEOCC	EOMCATEDRAL_24	Muzo - Q	496.15	1741.64	1211.11	472.26	239.33	43.23	2060.00	1931.10	< LOD	1074.34	15.03	23.87	29.70	73.41	0.94
CEOCC	EOMCATEDRAL_25	Muzo - Q	0.00	962.17	660.67	604.46	245.76	< LOD	2950.00	3710.00	< LOD	1045.65	29.91	35.01	42.54	68.82	1.26
CEOCC	EOMACUNAS_01	Maripí	210.24	992.00	593.56	735.43	1047.00	< LOD	11000.00	8550.00	< LOD	756.75	5.00	14.00	127.00	63.00	0.78
CEOCC	EOMACUNAS_02	Maripí	43.25	878.00	448.28	86.48	915.00	< LOD	10820.00	8770.00	< LOD	616.87	2.00	12.00	16.00	57.00	0.81
CEOCC	EOMACUNAS_03	Maripí	380.84	1904.00	1133.15	676.82	858.00	< LOD	8100.00	2650.00	< LOD	934.40	8.00	17.00	28.00	72.00	0.33
CEOCC	EOMACUNAS_04	Maripí	259.10	2020.00	909.84	434.54	1037.00	62.00	11530.00	8890.00	< LOD	723.18	4.00	14.00	35.00	58.00	0.77
CEOCC	EOMACUNAS_06	Maripí	973.12	1836.00	1693.50	1622.37	1023.00	282.00	8110.00	6610.00	< LOD	1112.05	5.00	22.00	37.00	68.00	0.82
CEOCC	EOMACUNAS_07	Maripí	217.45	784.00	544.58	172.24	951.00	< LOD	10000.00	8120.00	< LOD	690.31	7.00	12.00	53.00	57.00	0.81
CEOCC	EOMACUNAS_Q_18	Maripí	267.91	2290.00	1101.61	2744.45	489.00	27.00	6220.00	5070.00	49.00	876.35	6.00	22.00	178.00	67.00	0.82
CEOCC	EOMACUNAS_19	Maripí	384.84	766.00	522.16	909.81	792.00	< LOD	10430.00	7660.00	< LOD	812.00	2.00	75.00	18.00	65.00	0.73
CEOCC	EOMACUNAS_20	Maripí	881.01	2260.00	1354.80	1251.44	686.00	54.00	10010.00	7180.00	< LOD	1291.09	2.00	376.00	26.00	60.00	0.72
CEOCC	EOMACUNAS_21	Maripí	730.84	2330.00	1493.43	1693.84	713.00	42.00	11080.00	8110.00	< LOD	1306.48	4.00	341.00	25.00	71.00	0.73
CEOCC	EOMACUNAS_22	Maripí	267.91	2200.00	1079.19	3037.48	811.00	110.00	6150.00	4420.00	< LOD	893.83	21.00	105.00	21.00	78.00	0.72
CEOCC	EOPBCULATA_23_2	Peñas Blancas	209.76	3100.00	2282.90	22191.47	< LOD	63.38	2930.00	2380.00	< LOD	1489.72	37.98	33.57	44.10	29.22	0.81
CEOCC	EOPBCULATA_24	Peñas Blancas	0.00	1895.02	1132.01	9133.88	< LOD	< LOD	2300.00	2320.00	< LOD	932.80	29.55	< LOD	< LOD	36.82	1.01
CEOCC	EOPBCULATA_25	Peñas Blancas	396.04	1688.56	666.56	306.51	128.08	< LOD	983.27	1235.32	< LOD	931.09	46.00	45.39	48.82	20.57	1.26
CEOCC	EOPBCULATA_26	Peñas Blancas	253.20	3320.00	1455.31	386.84	219.43	< LOD	1820.37	4200.00	< LOD	706.85	44.76	40.24	41.82	19.38	2.31
CEOCC	EOPBCULATA_27_2	Peñas Blancas	0.00	2620.00	1884.43	415.83	< LOD	< LOD	2670.00	2240.00	53.20	1937.34	48.38	34.50	< LOD	34.87	0.84
CEOCC	EOPBCULATA_28	Peñas Blancas	676.82	1852.91	1185.11	313.67	202.35	< LOD	2240.00	2230.00	158.40	1156.32	59.50	44.92	58.32	34.25	1.00
CEOCC	EOPBCULATA_29	Peñas Blancas	0.00	1600.06	963.48	405.05	162.50	< LOD	1805.54	1975.41	6.05	800.69	91.67	38.60	83.67	33.16	1.09
CEOCC	EOPBCULATA_30	Peñas Blancas	0.00	1725.66	853.21	847.28	125.70	< LOD	1030.05	1625.03	84.82	674.05	44.40	48.98	44.90	17.83	1.58
CEOCC	Promedio		395.16	1752.24	1085.18	4370.74	556.58	77.96	5346.09	4144.15	229.90	1025.93	23.25	57.55	47.03	56.66	0.78
CEOCC	Desviación Estándar		463.61	655.48	421.26	13690.42	374.55	57.37	3920.67	2623.27	245.98	386.72	21.66	87.86	37.84	19.42	0.67

ORIGEN	MUESTRA	DISTRITO	S	Cl	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Cr/V
CEOR	EOCHTIGRES_02	Chivor	< LOD	3500.00	1657.65	240.49	172.72	33.85	1314.58	5610.00	< LOD	631.18	8.91	256.35	43.17	33.70	4.27
CEOR	EOCHTIGRES_07	Chivor	< LOD	2210.00	1000.07	253.60	233.40	37.87	1221.76	4690.00	< LOD	731.16	14.80	22.05	19.18	37.48	3.84
CEOR	EOCHTIGRES_08	Chivor	< LOD	2020.00	784.86	122.26	75.17	0.00	993.26	4370.00	< LOD	598.15	24.04	20.72	25.79	35.77	4.40
CEOR	EOCHTIGRES_09	Chivor	< LOD	1487.00	795.79	419.39	198.38	21.65	1116.39	4650.00	< LOD	656.93	22.43	14.91	23.20	34.18	4.17
CEOR	EOCHTIGRES_11	Chivor	< LOD	1538.00	783.37	605.87	158.49	0.00	1084.82	4640.00	< LOD	1092.71	27.61	32.49	28.32	25.72	4.28
CEOR	TIGRES_01	Chivor	< LOD	1914.00	1116.38	3795.06	113.12	54.58	933.04	2750.00	< LOD	1204.96	2.69	14.46	14.17	29.34	2.95
CEOR	TIGRES_02	Chivor	< LOD	2740.00	3403.60	1306.74	195.57	111.08	845.82	2770.00	< LOD	1398.80	9.98	23.69	32.45	27.03	3.27
CEOR	TIGRES_03	Chivor	< LOD	2140.00	1776.51	2908.83	293.70	177.11	1024.52	4090.00	< LOD	796.59	3.36	21.03	17.70	27.67	3.99
CEOR	TIGRES_04	Chivor	< LOD	3380.00	1842.93	1658.11	88.13	63.69	590.75	1877.00	< LOD	953.42	16.13	22.30	26.10	16.36	3.18
CEOR	TIGRES_05	Chivor	< LOD	2080.00	1967.45	5295.93	216.51	12.83	1296.03	5790.00	< LOD	705.71	4.77	14.06	17.22	28.93	4.47
CEOR	TIGRES_06	Chivor	< LOD	3450.00	1892.74	1550.90	258.34	166.10	1189.00	4850.00	< LOD	800.28	4.33	16.14	16.52	31.62	4.08
CEOR	ACHIOTE_1	Somon-doco	800.92	1217.00	415.07	0.00	275.00	< LOD	843.00	442.00	< LOD	654.64	< LOD	28.00	< LOD	< LOD	0.52
CEOR	ACHIOTE_2	Somon-doco	< LOD	< LOD	332.06	0.00	< LOD	< LOD	863.00	469.00	< LOD	763.05	< LOD	< LOD	< LOD	41.00	0.54
CEOR	ACHIOTE_3	Somon-doco	1281.47	2530.00	1328.24	857.64	307.00	118.00	600.00	229.00	< LOD	1087.57	41.00	37.00	38.00	< LOD	0.38
CEOR	ACHIOTE_4	Somon-doco	4004.59	1587.00	1245.22	1572.34	221.00	213.00	633.00	370.00	< LOD	1888.38	< LOD	34.00	30.00	32.00	0.58
CEOR	ACHIOTE_5	Somon-doco	4485.14	1281.00	1079.19	1357.93	391.00	192.00	704.00	514.00	< LOD	1930.34	< LOD	< LOD	< LOD	34.00	0.73
CEOR	ACHIOTE_6	Somon-doco	8249.46	2440.00	1992.35	3573.51	< LOD	337.00	735.00	693.00	< LOD	2713.67	20.00	41.00	30.00	29.00	0.94
CEOR	ACHIOTE_7	Somon-doco	0.00	1237.00	1245.22	1429.40	317.00	< LOD	626.00	648.00	< LOD	1559.66	< LOD	31.00	< LOD	35.00	1.04
CEOR	ACHIOTE_8	Somon-doco	2242.57	1228.00	830.15	1000.58	311.00	< LOD	645.00	412.00	< LOD	1174.99	< LOD	35.00	< LOD	< LOD	0.64
CEOR	ACHIOTE_9	Somon-doco	1281.47	482.00	498.09	357.35	234.00	N.D	1066.00	626.00	N.D	1025.32	N.D	N.D	N.D	36.00	0.59
CEOR	EOCHPALOARAÑA_01	Macanal	392.35	1288.40	768.94	437.85	118.83	76.84	463.54	1649.78	N.D	663.65	8.45	19.06	12.72	28.49	3.56
CEOR	EOCHPALOARAÑA_02	Macanal	836.96	2610.00	1557.14	440.80	143.84	56.79	696.60	2160.00	N.D< LOD	359.33	10.39	22.75	16.17	28.42	3.10
CEOR	EOCHPALOARAÑA_03	Macanal	190.63	1061.66	546.66	129.72	52.79	7.75	513.83	1696.51	54.17	368.47	8.89	11.96	12.85	22.75	3.30
CEOR	EOCHPALOARAÑA_04	Macanal	506.90	1261.05	957.10	1253.34	61.90	79.05	434.83	1434.35	27.79	559.65	< LOD	16.77	20.31	19.72	3.30
CEOR	EOCHPALOARAÑA_05	Macanal	88.70	1393.05	920.80	242.20	42.14	< LOD	298.73	838.47	12.14	471.26	10.37	19.89	15.17	14.03	2.81
CEOR	EOCHPALOARAÑA_06	Macanal	176.03	1668.36	1185.90	260.01	126.59	42.10	568.85	1145.58	15.93	405.92	7.90	21.52	23.48	22.31	2.01
CEOR	EOCHPALOARAÑA_07	Macanal	320.95	1685.73	924.62	3423.42	62.01	51.06	322.72	1259.33	29.18	772.87	9.80	20.44	30.41	20.10	3.90
CEOR	EOCHPALOARAÑA_08	Macanal	275.84	2750.00	1884.43	304.47	105.82	96.80	431.47	1932.30	< LOD	326.51	6.48	32.51	27.16	16.44	4.48
CEOR	EOCHPALOARAÑA_09	Macanal	541.19	1888.70	1529.71	832.74	12.63	99.60	337.61	825.72	11.90	648.57	7.75	19.32	17.23	11.03	2.45
CEOR	EOCHPALOARAÑA_10	Macanal	588.67	1563.51	982.57	619.87	179.45	76.67	707.60	1916.89	< LOD	668.03	22.80	40.44	35.17	26.91	2.71
CEOR	Promedio		1459.10	1918.33	1241.49	1208.35	177.34	88.56	770.02	2178.30	25.19	920.39	13.31	32.92	23.85	27.59	2.83
CEOR	Desviación Estándar		1782.81	822.70	633.11	1321.36	105.28	80.02	298.71	1783.51	12.23	534.46	10.05	44.16	12.25	11.10	5.97
PK	ESM-PAKISTÁN_SWAT_01	Swat	1399.73	596.63	175.66	3050.00	58.24	20540.00	40.69	20.08	49.60	7566.11	< LOD	1102.54	< LOD	< LOD	0.49
PK	ESM-PAKISTÁN_SWAT_02	Swat	1123.75	1137.60	259.87	3900.00	85.06	26430.00	103.44	28.67	42.01	8549.47	< LOD	69.50	< LOD	< LOD	0.28
PK	ESM-PAKISTÁN_SWAT_03	Swat	1603.31	490.04	180.48	3580.00	44.41	20470.00	73.09	23.16	31.03	7329.01	12.62	572.98	< LOD	< LOD	0.32
PK	ESM-PAKISTÁN_SWAT_04	Swat	1009.82	602.33	140.54	3110.00	62.96	20600.00	48.95	21.99	24.87	62785.14	< LOD	352.57	< LOD	< LOD	0.45
PK	ESM-PAKISTÁN_SWAT_05	Swat	1519.47	780.43	< LOD	2550.00	72.97	21410.00	59.27	20.55	44.30	9967.85	28.46	784.27	< LOD	< LOD	0.35
PK	ESM-PAKISTÁN_SWAT_06	Swat	859.15	367.91	63.73	2070.00	75.96	17210.00	33.82	27.46	54.38	8178.08	< LOD	700.36	< LOD	< LOD	0.81
PK	ESM-PAKISTÁN_SWAT_07	Swat	2270.00	4350.00	195.59	2620.00	90.37	17650.00	56.93	30.56	51.10	7328.31	120.14	868.72	< LOD	< LOD	0.54
PK	ESM-PAKISTÁN_SWAT_08	Swat	1023.46	230.72	241.82	2170.00	< LOD	21060.00	59.28	30.22	36.45	66939.57	< LOD	174.41	< LOD	< LOD	0.51
PK	ESM-PAKISTÁN_SWAT_09	Swat	1363.88	345.41	195.40	3690.00	49.35	19950.00	96.42	29.02	60.73	7215.71	26.10	596.72	< LOD	< LOD	0.30

ORIGEN	MUESTRA	DISTRITO	S	Cl	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Cr/V
PK	ESM-PAKISTÁN_SWAT_10	Swat	2430.00	1238.10	281.34	4470.00	59.80	22670.00	177.92	17.40	55.98	60693.93	11.84	1064.63	< LOD	< LOD	0.10
PK	Promedio		1460.26	1013.92	192.71	3121.00	66.57	20799.00	74.98	24.91	45.04	24655.32	39.83	628.67	0.00	0.00	0.33
PK	Desviación Estándar		527.18	1217.70	86.93	785.44	25.69	2568.68	42.47	4.81	11.53	26840.78	36.91	349.76	0.00	0.00	0.11
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_1	Kafubu	< LOD	623.74	1046.28	633.20	149.14	< LOD	210.46	831.94	62.41	14085.92	44.90	21.20	52.34	< LOD	3.95
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_2	Kafubu	< LOD	0.87	0.47	1299.10	475.35	< LOD	89.09	3210.00	< LOD	8525.69	79.40	53.02	105.69	< LOD	36.03
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_3	Kafubu	< LOD	1864.04	0.43	947.43	398.21	< LOD	276.16	1315.00	< LOD	16925.48	94.27	35.45	122.83	26.55	4.76
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_4	Kafubu	< LOD	0.24	0.20	< LOD	< LOD	< LOD	92.47	3160.00	0.00	11253.35	63.76	< LOD	147.91	< LOD	34.17
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_6	Kafubu	< LOD	0.45	0.37	2.21	< LOD	< LOD	133.66	3770.00	416.54	13176.70	95.32	51.22	140.87	< LOD	28.21
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_7	Kafubu	< LOD	932.29	0.21	801.43	997.71	< LOD	107.16	4670.00	177.51	12050.66	60.43	< LOD	128.53	22.58	43.58
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_8	Kafubu	< LOD	0.56	0.61	0.27	< LOD	< LOD	130.32	3860.00	< LOD	14673.41	98.06	< LOD	131.00	< LOD	29.62
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_11	Kafubu	< LOD	1873.46	1281.68	< LOD	< LOD	< LOD	46.02	4040.00	191.25	6280.61	26.36	54.92	279.95	< LOD	87.79
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_13	Kafubu	< LOD	0.97	0.76	< LOD	< LOD	< LOD	209.31	1359.00	< LOD	17939.61	< LOD	< LOD	71.76	< LOD	6.49
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_15	Kafubu	< LOD	1744.01	0.50	< LOD	386.65	< LOD	392.75	5260.00	107.24	20982.00	87.91	24.54	39.36	18.16	13.39
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_16	Kafubu	< LOD	1353.37	1173.35	< LOD	< LOD	< LOD	24.71	4910.00	< LOD	7091.92	52.79	24.20	402.88	18.04	198.72
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_17	Kafubu	< LOD	976.36	0.26	< LOD	< LOD	< LOD	418.31	2690.00	< LOD	17533.96	31.44	28.31	49.48	15.86	6.43
ZMB	ZAMBIA_KAGEM_18	Kafubu	< LOD	0.28	0.27	< LOD	332.16	< LOD	400.76	2620.00	14.55	13890.08	34.65	29.54	38.38	16.40	6.54
ZMB	Promedio		#DIV/0!	720.82	269.65	613.94	456.54	0.00	194.71	3207.38	138.50	13416.11	64.11	35.82	131.61	19.60	16.47
ZMB	Desviación Estándar		0.00	780.74	513.89	464.11	300.67	0.00	137.51	1412.52	124.13	4384.23	30.96	20.46	104.29	10.51	10.27

Tabla 5. Composición de elementos menores por XRF en ppm. LOD= Límite de detección.**Table 5.** Minor element composition by XRF in ppm. LOD= Limit of detection.

tabilidad del Cr (Wood, 1965) sino observar diferencias entre muestras. Los resultados por fotoluminiscencia muestran que la posición R1 diferencia las muestras colombianas de Zambia y Pakistán por encontrarse en longitudes de onda menores, con promedio de 683.650 nm, rangos que contrastan con Zambia y Pakistán que se encuentran en longitudes de onda mayores, por encima de 684.000 nm (Moroz *et al.*, 2000; Thompson *et al.*, 2014, 2017; Schmetzer, 2015; Karampelas *et al.*, 2019). Además, la posición de R1 puede llegar a ser un parámetro para la distinción entre CEOR y CEOCC en Colombia, debido a que el CEOCC presenta valores de longitud de onda en general mayores, y valores de intensidad menores que los de CEOR. Además, la presencia de la banda R3 se manifiesta como una disminución en la intensidad entre las longitudes de onda entre los picos R1 y R2, de modo que este parámetro podría convertirse en el futuro en otro criterio útil para diferenciar entre las esmeraldas colombianas y las extranjeras. Cabe destacar que esta caída de energía aún no ha sido documentada en investigaciones previas

(Moroz *et al.*, 2000; Thompson *et al.*, 2014, 2017; Schmetzer, 2015; Karampelas *et al.*, 2019) sin embargo, no se abordará en este documento.

Los resultados geoquímicos de este estudio fueron comparados con algunos estudios previos en las regiones de Pakistán y Zambia. Para las esmeraldas de Swat Valley y Mohmand (Pakistán), Kazmi & Snee (1989) validan la presencia de minerales y elementos traza similares a los de este estudio, destacando altas concentraciones de Fe y Mg como indicadores clave para diferenciar entre esmeraldas colombianas y pakistaníes. Además, los autores también reportaron unas altas concentraciones de elementos cromóforos (Cr y V) para las esmeraldas de esta región. Es importante destacar que la presencia de Cr y V en la estructura del berilo causa una típica fluorescencia roja (Fig. 2, Tabla 1), pero si el Fe³⁺ está presente en el cristal, este efecto de fluorescencia es suprimido debido a un fenómeno llamado *quenching* (Nassau, 1978; Kane & Liddicoat, 1985; Groat *et al.*, 2008).

Para las esmeraldas de Zambia, los estudios de Zwaan *et al.* (2005) y Giuliani *et al.* (2019) pro-

porcionaron una gran cantidad de datos sobre la composición geoquímica y las condiciones geológicas del área de Kafubu. Adicionalmente, Zwaan *et al.* (2005) documentaron las características geoquímicas específicas, como la relación entre el Cr y el V, que concuerdan con las presentadas para este estudio.

El área y HWFM de los picos en los espectros adquiridos en ambas orientaciones pueden ser usados como parámetros adicionales, con el propósito de distinguir las muestras de Zambia y Pakistán que se caracterizan por tener mayores HWFM que las muestras colombianas.

La relación entre las intensidades I1/I2 en los picos representa otro parámetro diferenciador de las esmeraldas colombianas, con promedio de 3.2, frente a las muestras de Zambia y Pakistán, que presentan promedios cercanos a 5.2. Esto coincide con el trabajo de Thompson *et al.* (2014), quienes observaron que esta relación es mayor en esmeraldas tipo esquisto, como las muestras de Zambia, con promedio de 3.4 aproximadamente, mientras que las colombianas tienen una relación de I1/I2 de 2.85, ambos valores diferentes al presente estudio. Sin embargo, estas diferencias se deben a que el estudio de Thompson *et al.* (2014) solo emplea esmeraldas del CEOCC. En esmeraldas de este cinturón (CEOCC) la relación I1/I2 disminuye hacia un promedio de 2.9 a 3 (muy cercano al obtenido por estos autores). Por otra parte, Thompson *et al.* (2017) demuestra que el ángulo de incidencia del láser con respecto al eje C del cristal, repercute en un aumento en el valor de la relación I1/I2, llegando a obtener valores por encima de 4.5, muy cercanos a los presentados en este artículo (5.2) para las esmeraldas de Pakistán y Zambia. Las muestras de Colombia en general presentan una mayor intensidad frente a las muestras de Zambia (Thompson *et al.*, 2017) y Pakistán, llegando a tener el doble o hasta 5 veces más intensidad. Finalmente, la relación entre las áreas de los picos en orientación perpendicular, donde las muestras de Zambia y Pakistán, con promedio de 8.3, son mayores que las de Colombia, que tienen un promedio de 4.3, permite identificar otro parámetro diferenciador.

4.2. Composición química de las esmeraldas

Al comparar las concentraciones promedio de las esmeraldas de Colombia (CEOR y CEOCC),

Zambia y Pakistán, se evidencia una clara diferencia entre las concentraciones de los elementos cromóforos; por ejemplo, la baja concentración de Fe de las esmeraldas colombianas (Cedeño *et al.*, 2015) frente a las esmeraldas de Zambia y Pakistán, que llegan a tener hasta 10 veces más concentración de Fe que las colombianas. Además, las muestras de Pakistán son las de mayor concentración de todas las áreas de estudio, con un promedio de 23000 ppm de Fe.

La relación Cr/V difiere entre las áreas de estudio. Las esmeraldas de Zambia tienen una relación promedio de 16, debido a las concentraciones muy bajas de V, cercanas a 250 ppm, mientras que los contenidos de Cr están alrededor de 3000 ppm. Por su parte, en Pakistán, aunque la relación es 0.33, lo cual podría indicar un enriquecimiento en V, las muestras presentan una concentración baja de ambos elementos (Cr y V), siendo ligeramente más alta en promedio la de V. Las esmeraldas de Colombia tienen unas concentraciones altas de los dos elementos Cr y V, en un rango de 500 a 9000 ppm, y presentan una relación en el CEOCC cercana a 1 y en el CEOR cercana a 2.5-3, que está acorde con los valores presentados por Cedeño *et al.* (2015).

Además, las muestras de CEOCC presentan una fuerte correlación positiva entre los elementos Cr, V, Ga y Sc, y esta agrupación presenta una correlación negativa con muestras de Pakistán, que tienen una fuerte correlación de los elementos Fe, Cu y Ti (Fig. 8). El Fe ha sido identificado como un parámetro diferenciador por su alta concentración en esmeraldas tipo esquisto (Krzemnicki *et al.*, 2021). Además, contrasta con la alta concentración de Cr y V para esmeraldas de Colombia, hecho que ya ha sido identificado en estudios previos (Groat *et al.*, 2008; Cedeño *et al.*, 2015; Karampelas *et al.*, 2019; Alonso-Pérez & Day, 2021). Las esmeraldas de CEOR presentan una fuerte correlación positiva entre los elementos K, Cl y Si. Además, esta agrupación presenta una correlación negativa con muestras de Zambia, cuyas variables de mayor aporte son Zn y Ni y la relación Cr/V. En cuanto a la relación Cr/V, de acuerdo con Karampelas *et al.* (2019), hay una relación más alta para Zambia que se puede deber a la baja concentración de V. Por otro lado, el contenido de K representa una de las variables que más aportan al CEOR; sin embargo, según lo reportado por Abduriyim & Kitawaki, (2006) y Saeseaw *et al.* (2019), el con-

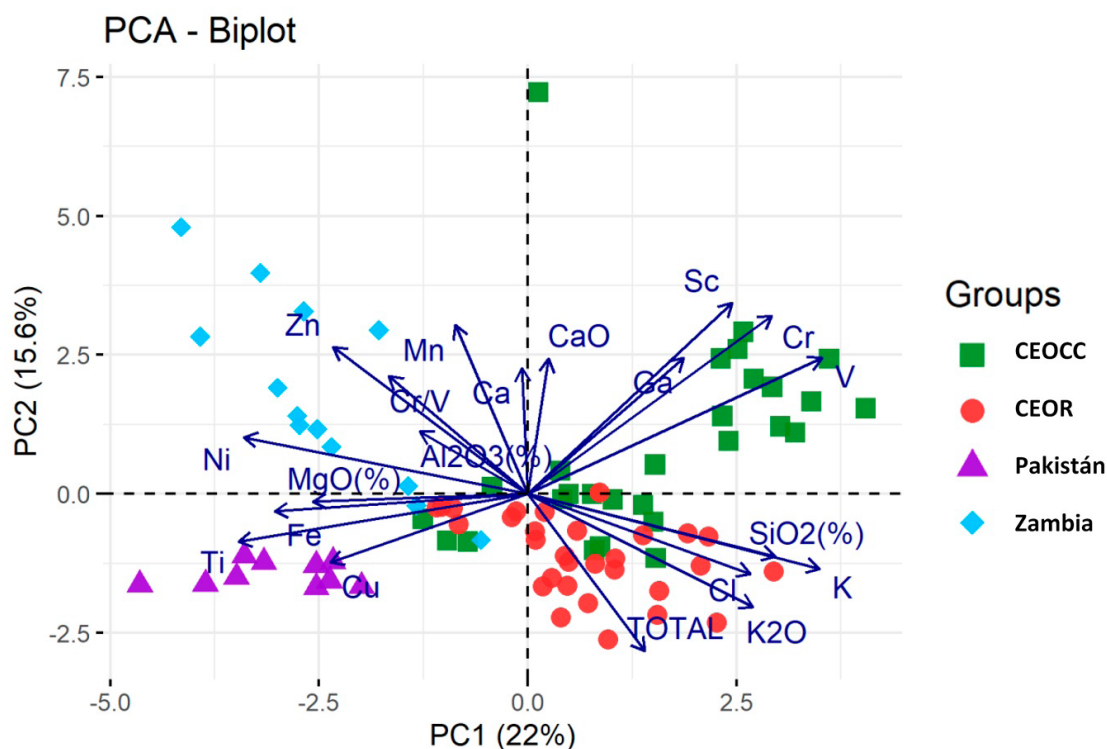


Figura 8. Biplot de concentraciones de elementos químicos que componen las muestras de estudio (elementos mayores, menores y traza).

Figure 8. Chemical concentration biplot of elements that compound the samples (major, minor, and trace elements).

tenido de K es mayor en esmeraldas de Zambia, contrario a los datos obtenidos en este estudio, aunque es necesario tener en cuenta que el K puede presentar problemas para su cuantificación con el uso de XRF, debido a que tiene una baja eficiencia de excitación en comparación con otros elementos.

5. Conclusiones

Las esmeraldas colombianas reaccionan a la luz ultravioleta en mayor proporción que las esmeraldas extranjeras debido a la cantidad de Cr presente en las muestras y menor cantidad de Fe, que genera en ocasiones el efecto *quenching* (Nassau, 1978; Kane & Liddicoat, 1985), razón por la cual las esmeraldas del CEOR presentan colores más intensos en presencia de esta luz. El análisis de dicha intensidad debería ser objeto de investigación en estudios posteriores, mediante espectroscopia UV-Vis-NIR. Las esmeraldas del CEOCC presentan una reacción intermedia, y finalmente las muestras de Zambia y Pakistán no

reaccionan o reaccionan muy poco cuando son sometidas a la luz ultravioleta.

El uso de la fotoluminiscencia permite distinguir entre esmeraldas colombianas y esmeraldas de Pakistán y Zambia debido a las diferencias en la longitud de onda presentes en la posición de los picos R1 y R2, además de diferentes parámetros como son la intensidad de los picos, área de los picos, ancho medio de los picos, intensidad de R3, la distancia entre R1 y R2 y algunas relaciones entre estas variables como R1-R2, I1/I2, etc. Además, permite pensar que la fotoluminiscencia se presenta como una posible herramienta que permitirá diferenciar entre ambos cinturones esmeraldíferos colombianos, CEOR y CEOCC.

Debido a las diferencias presentes en los ambientes de formación que imprimen una huella geoquímica distintiva para cada uno de los depósitos de esmeraldas, es posible realizar distinciones a partir de sus concentraciones químicas. Un caso son los bajos valores de Fe, Ti, Cu, Zn y Ni, en Colombia, mientras que existe una

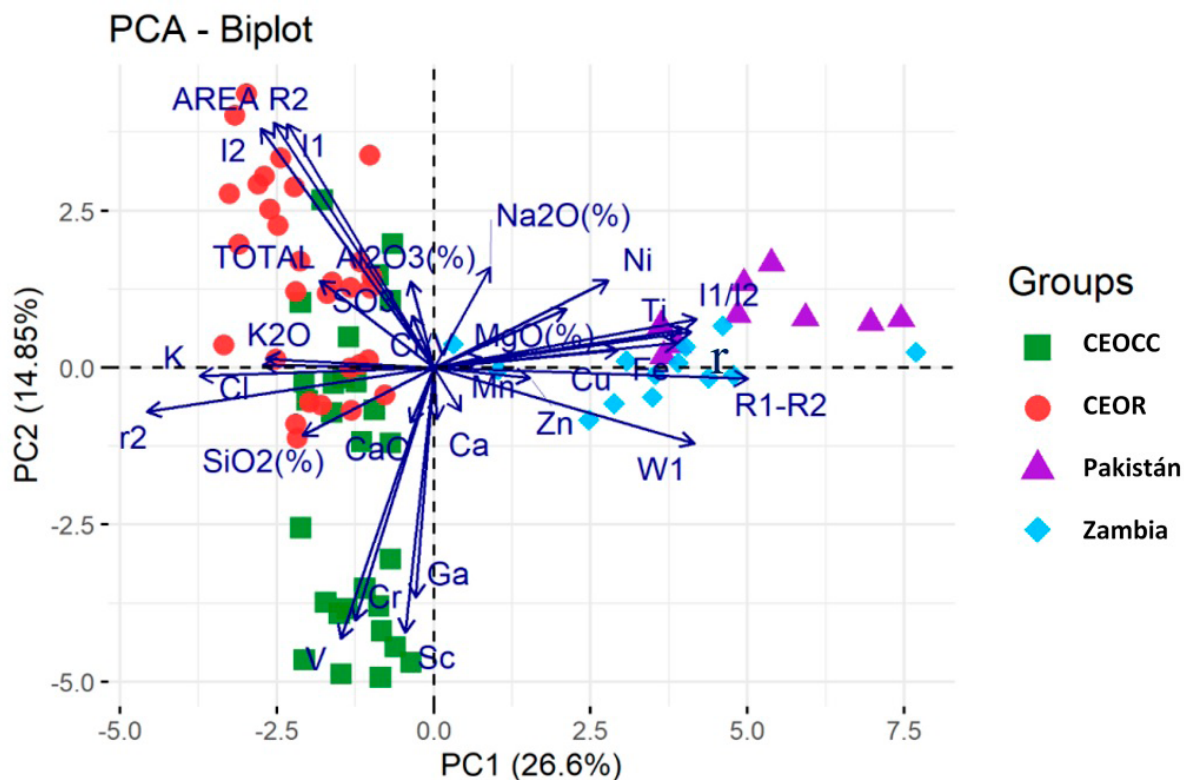


Figura 9. Biplot de concentración química y datos de tratamiento de espectros orientados perpendicularmente.

Figure 9. Biplot compiling chemistry and photoluminescence data (oriented perpendicularly).

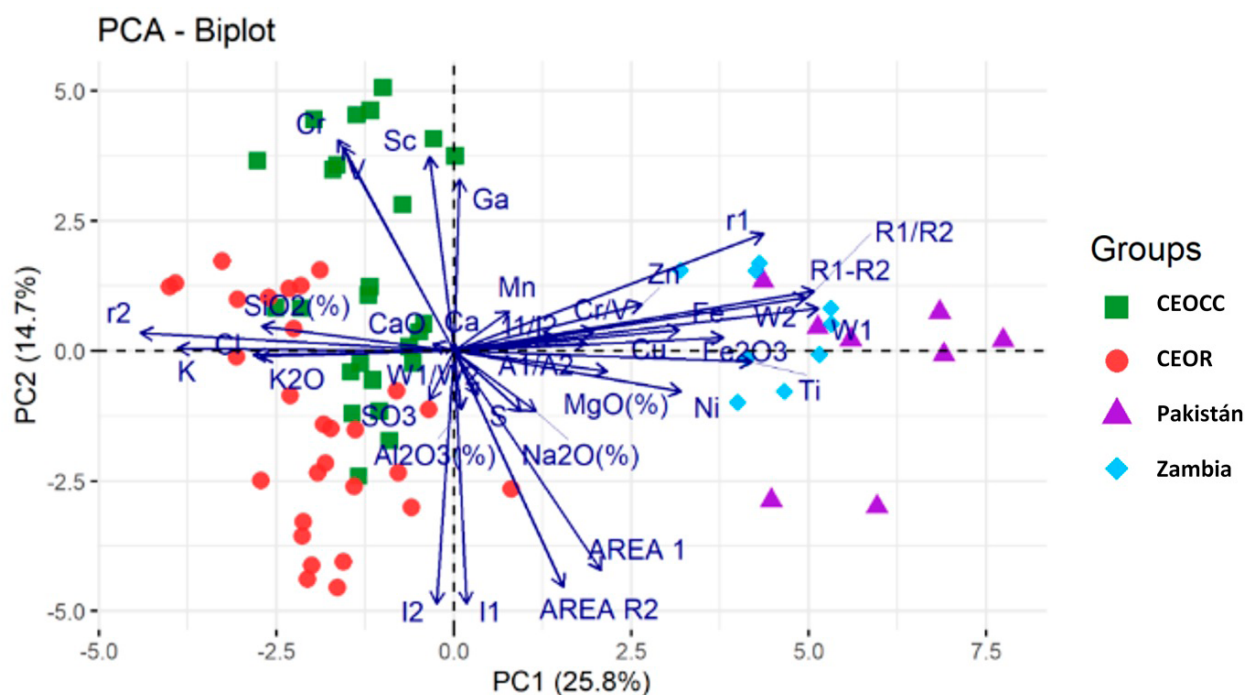


Figura 10. Biplot con datos de tratamiento de espectros tomados paralelamente y concentración química.

Figure 10. Biplot compiling chemistry and photoluminescence data (oriented parallelly).

mayor concentración de estos elementos para esmeraldas provenientes de Pakistán y Zambia. Entre las esmeraldas colombianas, la presencia de K, Cl y Sc, además de la relación entre los elementos cromóforos (Cr/V), permite diferenciar muestras del CEOR y el CEOCC.

Es importante resaltar que, en algunas ocasiones, las esmeraldas pueden traslaparse en algunos de los parámetros utilizados para diferenciarlas. Por ello, se recomienda implementar todas las herramientas disponibles para su correcta diferenciación, incluyendo análisis de fluorescencia, fotoluminiscencia y composición química.

Agradecimientos

Agradecemos a la Federación Nacional de Esmeraldas, FEDESMERALDAS, junto con las asociaciones ACODES, APRECOL, ASOCOES-MERALDA y al Ministerio de Minas y Energía, MINENERGIA, por permitir y apoyar la investigación de las esmeraldas colombianas de las que se derivan trabajos de investigación como el presente estudio.

Referencias

- Abduriyim, A., & Kitawaki, H. (2006). Applications of laser ablation – inductively coupled plasma – mass spectrometry (LA-ICP-MS) to gemology. *Gems and Gemology*, 42(2), 98-118.
- Alonso-Perez, R., & Day, J. M. D. (2021). Rare Earth Element and Incompatible Trace Element Abundances in Emeralds Reveal Their Formation Environments. *Minerals*, 11(5), 513. <https://doi.org/10.3390/min11050513>.
- Alonso-Perez, R., Day, J. M., Pearson, D. G., Luo, Y., Palacios, M. A., Sudhakar, R., & Palke, A. (2024). Exploring emerald global geochemical provenance through fingerprinting and machine learning methods. *Artificial Intelligence in Geosciences*, 5, p.100085. <https://doi.org/10.1016/j.aiig.2024.100085>.
- Araújo Neto, J. F. de, Müller, A., Barreto, S. de B., Santos, L. C. M. de L., and Carrino, T. A. (2019). Mineralogical and gemological characterization of emerald crystals from Paraná deposit, NE Brazil: a study of mineral chemistry, absorption and reflectance spectroscopy and thermal analysis. *Brazilian Journal of Geology*, 49(3), e20190014. <https://doi.org/10.1590/2317-4889201920190014>.
- Banks, D. A., Giuliani, G., Yardley, B. W. D., & Cheillett, A. (2000). Emerald mineralisation in Colombia: Fluid chemistry and the role of brine mixing. *Mineralium Deposita*, 35, 699-713. <https://doi.org/10.1007/s001260050273>.
- Bersani, D., Azzi, G., Lambruschi, E., Barone, G., Mazzoleni, P., Raneri, S., & Lottici, P. P. (2014). Characterization of emeralds by micro-Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 45, 11-12. <https://doi.org/10.1002/jrs.4524>.
- Breeding, C. M., & Shigley, J. E. (2009). The “type” classification system of diamonds and its importance in gemology. *Gems & Gemology*, 45(2), 96-111. <https://doi.org/10.5741/GEMS.45.2.96>.
- Cedeño, C. J., Jiménez, J. F., Herreño, J. H., & Fortaleché, D. (2015). Progress on the study of parameters related to the origin of Colombian emeralds. *Color, World Emer, (Special Issue)*, 88-97.
- Giuliani, G., & Groat, L. A. (2019). Geology of corundum and emerald gem deposits: a review. *Gems and Gemology*, 55(4), 464-489. <https://doi.org/10.5741/GEMS.55.4.464>.
- Giuliani, G., Silva, L. J. H. D., & Couto, P. (1990). Origin of emerald deposits of Brazil. *Mineralium Deposita*, 25, 57-64. <https://doi.org/10.1007/BF03326384>.
- Giuliani, G., Cheillett, A., Sheppard, S. M. F., & Arboleda, C. (1993). Geochemistry and origin of the emerald deposits of Colombia. En Fenoll Hach-Ali, Torres-Ruiz y Gervilla (Eds.), *Current research in geology applied to ore deposits* (pp. 105-108). Biennial SGA Meeting, 2, Granada (España), 1993/09/09-11. ISBN 84-338-1772-8.
- Giuliani, G., Cheillett, A., Arboleda, C., Carrillo, V., Rueda, F., & Baker, J. H. (1995). An evaporitic origin of the parent brines of Colombian emeralds: fluid inclusion and sulphur isotope evidence. *European Journal of Mineralogy*, 7(1), 151-165.
- Giuliani, G., Groat, L. A., Marshall, D., Fallick, A. E., & Branquet, Y. (2019). Emerald deposits: A review and enhanced classification. *Minerals*, 9(2), 105. <https://doi.org/10.3390/min9020105>.
- Groat, L. A., Giuliani, G., Marshall, D. D., & Turner, D. (2008). Emerald deposits and

- occurrences: A review. *Ore Geology Reviews*, 34(1-2), 87-112. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2007.09.003>.
- Kane, R. E., & Liddicoat, T. (1985). The Biron hydrothermal synthetic emerald. *Gems & Gemology*, 21(3), 156-70.
- Karampelas, S., Al-Alawi, A., Al-Shaybani, B., Mohamed, F., & Sangsawong, S. (2019). Emeralds from the most important occurrences: Chemical and spectroscopic data. *Minerals*, 9(9), 561. <https://doi.org/10.3390/min9090561>.
- Kazmi, A. H., & Snee, L. W. (1989). Emeralds of Pakistan: Geology, Gemology, and Genesis. Geological Survey of Pakistan, Professional Papers.
- Kiefert, L., & Karampelas, S. (2011). Use of the Raman spectrometer in gemmological laboratories: Review. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 80, 119-124. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.03.004>.
- Krzemnicki, M. S., Wang, H. A. O., and Büche, S. (2021). A new type of emerald from Afghanistan's Panjshir Valley. *The Journal of Gemmology*, 37(5), 474-495. <https://doi.org/10.15506/JoG.2021.37.5.474>.
- Lim, H., Park, S., Cheong, H., Choi, H.-M., & Kim, Y. C. (2010). Discrimination between natural and HPHT-treated type IIa diamonds using photoluminescence spectroscopy. *Diamond and Related Materials*, 19(10), 1254-1258.
- Moroz, I., Roth, M., Boudeulle, M., & Panczer, G. (2000). Raman Microspectroscopy and Fluorescence of Emeralds from Various Deposits. *Journal of Raman Spectroscopy*, 31, 485-490.
- Nassau, K. (1978). The origins of color in minerals. *American Mineralogist*, 63(3-4), 219-229.
- Palke A., Saeseaw, S., Renfro N. D., Sun Z., & McClure, F. (2019). Geographic origin determination of blue sapphire. *Gems & Gemology*, 55(4), 536-579. <http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.55.4.536>.
- Saeseaw S., Pardieu V., & Sangsawong S. (2014). Three-Phase Inclusions in Emerald and Their Impact on Origin Determination. *Gems & Gemology*, 50(2), 114-132. <https://doi.org/10.5741/GEMS.50.2.114>.
- Saeseaw, S., Renfro, N. D., Palke, A. C., Sun, Z., & McClure, S. F. (2019). Geographic Origin Determination of Emerald. *Gems & Gemology*, 55(4), 614-646. <https://doi.org/10.5741/GEMS.55.4.614>.
- Schmetzer, K. (2015). Photoluminescence of emeralds: Sample orientation procedure and correlation of the R1 peak position with SiO₂ contents. *Journal of Gemmology*, 34, (5), 441-443.
- Thompson, D. B., Kidd, J. D., Åström, M., Scarani, A., & Smith, C. P. (2014). A Comparison of R-line Photoluminescence of Emeralds from Different Origins. *The Journal of Gemmology*, 34(4), 334-343. <https://doi.org/10.15506/jog.2014.34.4.334>.
- Thompson, D. B., Bayens, C. J., Morgan, M. B., Myrick, T. J., & Sims, N. E. (2017). Photoluminescence spectra of emeralds from Colombia, Afghanistan, and Zambia. *Gems & Gemology*, 53(3), 296-311. <https://doi.org/10.5741/GEMS.53.3.296>.
- Wood, D. L. (1965). Absorption, fluorescence, and Zeeman effect in Emerald. *The Journal of Chemical Physics*, 42(10), 3404-3410. <https://doi.org/10.1063/1.1695742>.
- Wotherspoon, A., Steeds, J. W., Catmull, B., & Butler, J. (2003). Photoluminescence and positron annihilation measurements of nitrogen doped CVD diamond. *Diamond and Related Materials*, 12, 652-657. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(02\)00229-7](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(02)00229-7).
- Zwaan, J. C., Seifert, A. V., Vrána, S., Laurs, B. M., Anckar, B., Simmons, W. B., Falster, A. U., Lustenhouwer, W. J., Muhlmeister, S., Koivula, J. I., & Garcia-Guillerminet, H. (2005). Emeralds from the Kafubu area, Zambia. *Gems & Gemology*, 41(2), 116-148. <https://doi.org/10.5741/GEMS.41.2.116>.