



## Geoquímica del Rubidio-Estroncio y Edad de las Esmeraldas Colombianas

FERNANDO H. ROMERO ORDOÑEZ

*Departamento de Geociencias - Universidad Nacional de Colombia, Apartado Aéreo 14490, Santafé de Bogotá, Colombia*

R. A. SCHULTZ-GÜTTLER

*Geociencias, D.M.P., C.P.: 11348. CEP 05422-970. USP. São Paulo, Brasil*

KAWASHITA KOGI

*Geociencias, GPGeo/USP. São Paulo, Brasil*

ROMERO ORDOÑEZ, F.H., SCHULTZ-GÜTTLER, R.A. & KAWASHITA KOGI (1999): Geoquímica del Rubidio-Estroncio y Edad de las Esmeraldas Colombianas.- GEOLOGIA COLOMBIANA, 25, pgs. 221 - 239, 6 Figs., 5 Tablas, Bogotá.

### RESUMEN

Los estudios geoquímicos de rubidio y estroncio realizados en esmeraldas colombianas indican que éstas poseen bajas concentraciones en dichos elementos químicos, unido a una dispersión suficiente de sus valores. Para determinar su edad se hizo necesario el uso de errócronas con contenido geológico. Así, fue posible establecer dos errócronas, una de 67 Ma para los depósitos del Cinturón Occidental y otra de 61 Ma para Chivor, en el Cinturón Oriental. Algunas diferencias en el quimismo isotópico de estas gemas pueden estar relacionadas con la interacción fluido-roca y con las litologías de la secuencia estratigráfica presente en cada mina, lo que permitiría explicar las diferencias notadas entre las razones isotópicas iniciales para las esmeraldas de los dos cinturones esmeraldíferos colombianos.

En general, la razón isotópica inicial del material del Cinturón Occidental ( $\approx 0,713$ ) es relativamente baja y podría indicar alguna interacción con estroncio marino; la misma razón en el otro cinturón (0,746) es alta, denotando claramente una influencia de materiales isotópicamente maduros, probablemente de origen continental.

En las áreas que hoy ocupan las minas del Cinturón Occidental, los fluidos fueron retenidos dentro de sedimentos oceánicos, hecho coherente con la razón inicial  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (0,713) de la esmeralda de estas localidades, la cual se encuentra dentro de la faja de sedimentos asociados con aguas oceánicas; el hecho anterior es reconfirmado por la abundancia de shales y lodolitas calcáreas como roca encajante.

En el Cinturón Oriental posiblemente hubo interacción entre fluidos provenientes de aguas oceánicas y rocas preexistentes, estas últimas originadas a partir de materiales de edad Arqueana del escudo de la Guayana o de edad Precambriana o Paleozoica de los paleoaltos preexistentes (Floresta, Quetame y/o Santander), los cuales fueron retrabajados hasta constituir areniscas y materiales pelíticos, hecho demostrado geológicamente tanto en la estratigrafía de la región, como por la razón inicial  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  del material de Chivor (0,746), mayor que la del otro cinturón.

Como evidencia clara que las edades de 32-38 Ma, determinadas por CHEILLETZ *et al.* (1991) no corresponden a la evolución isotópica del sistema Rb/Sr, impresa en las esmeraldas colombianas, se calcularon los valores isotópicos de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  para diversas razones  $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$  asumiendo una edad de 33 Ma, considerando una faja de valores iniciales  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Los valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  determinados en este estudio y los extraídos de VIDAL *et al.* (1992) se mostraron mayores que los de la «isócrona de referencia de 33 Ma», probando así que una edad más antigua de 61-67 Ma puede ser justificada.

**Palabras Clave:** Colombia-Esmeraldas, Geoquímica-Esmeraldas, Geoquímica del Rubidio-Estroncio.

### ABSTRACT

The rubidium-strontium method has been worked to determine the age of some colombian emeralds. These emeralds have low radiogenic strontium enrichments because of their younger age and their low rubidium content; they also have relatively high primary strontium content. Although the age of the emeralds of geologically younger formations is more difficult to establish, isotope values of these emeralds plotted on a graph of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  vs  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  is indicative of about 61 to 67 million years as the age of mineralization.

**Key Words:** *Colombia-Emeralds, Gechemistry-Emeralds, Rubidium-Strontium geochemistry.*

## INTRODUCCION

Generalmente la edad de una esmeralda está relacionada con su ambiente de cristalización, de manera que puede ser datada mediante geocronología isotópica. Entre los métodos comúnmente utilizados en geocronología (FAURE 1986), el rubidio-estroncio (Rb-Sr) es el único que ofrece buenas perspectivas en el estudio de la esmeralda y de su roca encajante (VIDAL *et al.* 1992). Se sabe que algunas esmeraldas naturales pueden contener pequeñas cantidades de rubidio, compañero geoquímico del potasio (K).

El berilo puede contener metales alcalinos, incluido el rubidio, en poca concentración. La posición exacta de estos metales dentro de la estructura del mineral es bastante discutida (BEUS 1956, AURISICCHIO *et al.* 1988). En general, se considera que los iones metálicos alcalinos pueden concurrir en dos posiciones dentro de la estructura del berilo: substituyendo los iones de berilio (Be) y aluminio (Al) u ocupando los canales estructurales (GERLING *et al.* 1962; SHATSKIY *et al.* 1981; AURISICCHIO *et al.* 1988). Los iones Rb, K y Cs (cesio) están presentes en la segunda posición. El sodio (Na) y el litio (Li) pueden existir en las dos posiciones.

El método de análisis isotópico de Rb-Sr no puede ser rutinariamente aplicado a gemas talladas pues es un método destructivo. Sin embargo, pequeñas cantidades de polvo obtenidas a partir de la trituración del cristal pueden ser disueltas en ácido y así llevadas al laboratorio para posterior análisis isotópico. Unos pocos miligramos (50-200) de material son suficientes para el análisis y la selección de una pequeña muestra de un lote de piedras se considera aceptable (VIDAL *et al.* 1992).

Estudios isotópicos realizados por VIDAL *et al.* (*op. cit.*) permitieron definir dos tipos de ambientes geocronológicos para las esmeraldas de diversas localidades (Tabla 1):

1) Las esmeraldas encontradas en rocas precambrianas (Brasil, Madagascar y Zambia) son enriquecidas en estroncio radiogénico debido a sus edades y altos contenidos de rubidio. Cuando el estroncio altamente radiogénico está presente en un mineral con bajo estroncio inicial (no radiogénico), las condiciones son favorables para calcular una «edad convencional» (se asume una razón inicial  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , aproximada). Esto puede ser realizado en esmeraldas de este grupo, donde sus edades son calculadas con aproximadamente 2% de error: ellas se encuadran dentro de la evolución geológica de escudos precambrianos.

La razón de la diferencia de edades de las esmeraldas precambrianas, además del error analítico, es probable-

mente atribuible a la pérdida variable de estroncio radiogénico, mantenido levemente dentro de la estructura cristalina (VIDAL *et al.* 1992). Este fenómeno es ampliamente conocido en minerales ricos en rubidio y pobres en estroncio primario, tales como micas, al sufrir un evento térmico después de la cristalización. Además, parece que las esmeraldas son más sensibles a la pérdida de estroncio radiogénico que las micas asociadas.

2) Las esmeraldas encontradas en rocas más «jóvenes» (Colombia, Paquistán y Afganistán) no presentan una amplia distribución en sus valores de la relación Rb/Sr, pues poseen bajo enriquecimiento de estroncio radiogénico en función de sus edades más «jóvenes» y de sus bajos contenidos en rubidio. Estos factores no permiten el uso de modelos para el cálculo de edades convencionales.

En el caso de Peñas Blancas, Cinturón Esmeraldífero Occidental (VIDAL *et al.* 1992), el uso de varias muestras de la misma mina permitió la utilización de otra técnica para obtener la edad: el llamado método isocrónico, donde cuatro esmeraldas y una calcita, fueron graficadas dentro de un diagrama  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  vs  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ , indicando una edad de aproximadamente  $61 \pm 5$  Ma (Paleoceno).

El uso de valores isotópicos de una calcita de Peñas Blancas (que generalmente presenta una razón Rb/Sr próxima a cero) era necesario para obtener un valor de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  próximo al valor inicial. Esto torna la edad determinada cuestionable ya que la calcita usada en la «isócrona» podría ser cogenética o no, perjudicando así la interpretación.

Es importante mencionar que en la literatura consultada, solamente VIDAL *et al.* (1992) realizaron estudios geocronológicos de Rb/Sr en esmeralda. Y en el caso de las esmeraldas colombianas, es esta la primera vez que se determina una edad aproximada.

Otros trabajos geocronológicos relacionados con la edad de la esmeralda colombiana, se refieren a estudios por el método  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ , efectuados solo en minerales asociados a la gema, tales como micas, tipo moscovita y brammallita encontradas en alguna de las regiones esmeraldíferas, como Coscuez, Quípama-Muzo (Cinturón Occidental) y Chivor (Cinturón Oriental). Los datos geocronológicos en estos estudios indican edades para las micas del Cinturón Occidental de 32-38 Ma, Oligoceno (CHEILLETZ *et al.* 1994) y para las de la región de Chivor, de  $65 \pm 3$  Ma, Cretáceo Superior (CHEILLETZ *et al.* 1995; CHEILLETZ *et al.* 1997).

Los datos anteriores sugieren la existencia de dos eventos geológicos de mineralización que contrastan con los estudios microtermométricos de inclusiones fluidas en esmeraldas colombianas, que indican un origen a partir del

TABLA 1

**Análisis de Rb/Sr en esmeraldas de varias localidades del mundo. (1) Contenido de estroncio primario determinado por la sustracción del blanco de estroncio del laboratorio (1,8 ng) del estroncio analizado en la muestra. (2)  $^{86}\text{Sr} = ^{86}\text{Sr}$  primario +  $^{86}\text{Sr}$  del blanco. n.d = no determinada. Tomsda de VIDAL *et al.* (1992).**

Localidad y número de muestra analizada	Peso (mg)	Rb ( $\mu\text{g/g}$ )	Sr Primario ( $\mu\text{g/g}$ ) (1)	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ (2)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Edad convencional con $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ inicial = 0,705 Millones de años (Ma)
Brasil:						
Santa Teresinha-1	169,7	11,8	162,8	0,210	0,72036	n.d.
Santa Teresinha-2	92,8	21,9	3,48	18,49	0,8357	496
Socotó-1	234,4	51,3	1,24	119,4	2,717	1180
Itaberaí-1	76,4	14,3	1,02	38,64	0,98805	514
Itaberaí-2	46,9	17,0	1,77	26,33	0,88830	489
Madagascar-1	179,7	76,0	2,26	96,9	1,5578	618
Madagascar-2	142,9	93,7	2,85	94,9	1,3744	497
Zambia-1	91,4	28,1	0,029	1627,0	12,309	500
Zambia-2	94,1	94,4	0,005	10934,0	65,65	598
Colombia:						
Peñas Blancas-1	195,3	1,0	0,45	6,29	0,7197	61 $\pm$ 5
Peñas Blancas-2	161,6	2,26	0,28	22,6	0,7324	61 $\pm$ 5
Peñas Blancas-3	108,1	1,42	0,20	18,61	0,7316	61 $\pm$ 5
Peñas Blancas-4	114,1	1,80	0,17	27,43	0,7380	61 $\pm$ 5
Paquistán-1	130,7	5,0	0,85	16,83	0,71599	n.d.
Afganistán-1	151,1	16,5	7,15	6,69	0,71388	n.d.

mismo fluido mineralizante (ROEDDER 1984; KOZLOWSKI *et al.* 1988; BOSSHART 1991; SCHWARZ 1992; ORDÓÑEZ 1993). Para tener más elementos de análisis y discusión respecto al origen de esta gema, se realizaron estudios de Rb/Sr en la propia esmeralda. Antes de discutir estos datos se presenta una breve introducción a la geoquímica isotópica de Rb y Sr.

#### GEOQUIMICA DEL RUBIDIO Y STRONCIO

Si bien la radioactividad natural del rubidio fue demostrada en 1906 por Campbell & Wood, pasaron más de treinta años antes de que el  $^{87}\text{Rb}$  hubiese sido identificado como

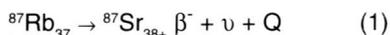
isótopo radioactivo natural (HAHN *et al.* 1937; Mattauch 1937 en FAURE 1986). La posibilidad de datar minerales portadores de Rb, por el decaimiento de  $^{87}\text{Rb}$  a  $^{87}\text{Sr}$  fue discutida por HAHN & WALLING (1938), y la primera determinación de la edad por este método se efectuó años más tarde (Hahn *et al.*, 1943, en FAURE 1986).

Entretanto, el método de datación Rb-Sr no se usó ampliamente hasta los años 50, cuando los espectrómetros de masa estuvieron disponibles para análisis cuantitativos, donde las concentraciones de rubidio y estroncio pudieron ser medidas por disolución isotópica, luego de la separación de estos elementos por cromatografía de intercambio catiónico. El método de datación Rb-Sr, inclu-

yendo su historia, base teórica y aplicación es ampliamente descrito por FAURE (1986).

El rubidio es un metal alcalino perteneciente al Grupo 1A de la tabla periódica. Su radio iónico (1,48 Å) es relativamente próximo al del potasio (1,33 Å), hecho que puede permitir la sustitución de potasio por rubidio en todos los minerales portadores de K. Es también un elemento disperso que no forma ningún mineral propio, pero puede presentarse en cantidades fácilmente detectables en minerales portadores de K, tales como micas (moscovita, biotita, flogopita y lepidolita), feldspato-K (ortoclasa y microclina), ciertas arcillas minerales y minerales de evaporitas, tales como silvita y carnalita.

El rubidio posee dos isótopos naturales; el  $^{85}\text{Rb}^{37}$  y el  $^{87}\text{Rb}^{37}$ , cuyas concentraciones son 72,1654% y 27,8346%, respectivamente. El  $^{87}\text{Rb}$  es radioactivo y decae a  $^{87}\text{Sr}$  estable por la emisión de una partícula beta negativa como lo muestra la ecuación 1:



$\beta^-$  es la partícula beta,  $\nu$  es un antineutrino y Q es la energía de decaimiento (0,275 MeV, lo que ha generado problemas en la determinación de la tasa de decaimiento radioactivo de desintegración por unidad de tiempo. El valor usado hoy en día para este decaimiento es  $1,42 \times 10^{-11}$  año).

El estroncio es un miembro de los alcalinotérreos del Grupo IIA. Su radio iónico (1,13 Å) es ligeramente mayor que el del calcio (0,99 Å), indicando que el Sr puede sustituirlo en varios minerales cálcicos. Así, el estroncio es también un elemento relativamente disperso que existe en minerales portadores de Ca, tales como plagioclasa, apatito, carbonato de calcio y especialmente aragonito, aunque raramente forma minerales propios. El Sr es el principal catión de la estroncianita ( $\text{SrCO}_3$ ) y celestita ( $\text{SrSO}_4$ ), los cuales se presentan en ciertos depósitos hidrotermales y rocas carbonáticas.

La capacidad del estroncio de sustituir el calcio es un poco restrictiva, pues los iones de estroncio ( $\text{Sr}^{2+}$ ) prefieren sitios de redes de coordinación cúbica, en cuanto que los iones de calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) pueden ser acomodados en sitios de redes cristalinas en coordinación tanto octaédrica como cúbica, en función de su menor tamaño. Además, los iones  $\text{Sr}^{2+}$  pueden ser capturados en lugar de los iones  $\text{K}^+$ , por el feldspato-K; pero la sustitución del  $\text{K}^+$  por el  $\text{Sr}^{2+}$  debe ser acompañada por la sustitución de  $\text{Si}^{4+}$  por el  $\text{Al}^{3+}$ , para preservar la neutralidad electrónica.

El estroncio posee cuatro isótopos que existen naturalmente:  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{87}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$  y  $^{84}\text{Sr}$ , todos estables, con concentraciones isotópicas de aproximadamente 82,53%; 7,04%; 9,86% y 0,56%, respectivamente. La abundancia de los isótopos de estroncio es variable en función de la forma-

ción de  $^{87}\text{Sr}$  radiogénico por decaimiento del  $^{87}\text{Rb}$  que existe en la naturaleza. Por esta razón, la composición isotópica del estroncio en una roca o mineral que contiene rubidio depende de la edad y de la razón Rb/Sr de la roca o mineral.

Para una comparación compatible entre valores de isótopos radiogénicos de orígenes litológicos y épocas geológicas variadas, se usan razones normalizadas en que isótopos de Sr se suponen en proporciones fijas o calculables. Así, razones isotópicas como  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  y  $^{88}\text{Sr}/^{84}\text{Sr}$  son normalizadas, asumiendo  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$ , como se discute más adelante.

Las concentraciones medias de rubidio, potasio, estroncio y calcio en diferentes tipos de rocas ígneas y sedimentarias, se muestran en la Tabla 2. Estos datos ilustran la coherencia geoquímica general del rubidio, potasio, estroncio y calcio. Las concentraciones medias de rubidio en rocas ígneas y sedimentarias comunes varían de 1 ppm (rocas ultramáficas y carbonatos), a más de 170 ppm en rocas graníticas de bajo tenor de potasio.

Las concentraciones medias de estroncio varían de pocas ppm (rocas ultramáficas), hasta cerca de 465 ppm en rocas basálticas, alcanzando valores muy altos en rocas carbonáticas (2000 ppm o más). Evidentemente, las rocas más comunes contienen concentraciones apreciables de rubidio y estroncio del orden de decenas a centenas de partes por millón.

Las razones de la relación Rb/Sr en rocas ígneas comunes varían entre amplios límites de 0,06 (rocas basálticas) hasta 1,7 o más, por ejemplo en rocas graníticas altamente diferenciadas que contienen bajas concentraciones de calcio.

Durante la cristalización fraccionada del magma el estroncio tiende a concentrarse en las plagioclasas, mientras el rubidio permanece en la fase líquida. Consecuentemente la razón Rb/Sr del magma residual puede aumentar gradualmente durante la cristalización progresiva. Series de rocas ígneas diferenciadas, por lo tanto, tienden a tener razones Rb/Sr crecientes con el aumento del grado de diferenciación. Las más altas razones de la relación Rb/Sr alcanzando 10 o más, ocurren en ciclos tardíos de la diferenciación magmática, incluyendo pegmatitas.

El hecho ya mencionado, de la separación de Rb y Sr por la preferencia de sustituciones mineralógicas, también se muestra en rocas metamórficas. Los detalles sobre el comportamiento geoquímico de Rb y Sr en estos materiales se describen en FAURE (1986).

El comportamiento del Rb y Sr en los ambientes sedimentarios y diagenéticos, sin embargo, es de importancia fundamental en este trabajo. Es por esta razón que la geoquímica de la relación Rb/Sr en estos ambientes se expone a continuación.

TABLA 2

Concentración media de rubidio, potasio, estroncio y calcio en algunas rocas ígneas y sedimentarias.  
Tomada de Faure, 1986.

Tipo de Roca	Rb (ppm)	K (ppm)	Sr (ppm)	Ca (ppm)
Ultrabásica	0,2	40	1	25.000
Basáltica	30	8.300	465	76.000
Granítica, bajo tenor de K	170	25.200	440	25.300
Sienita	110	48.000	200	18.000
Shale	140	26.600	300	22.100
Arenisca	60	10.700	20	39.100
Caliza	3	2.700	610	302.300
Caliza de mar profundo	10	2.900	2.000	312.400
Arcilla de mar profundo	110	25.000	180	29.000

### Rb-Sr EN ROCAS SEDIMENTARIAS Y OCEANOS

Ya que las mineralizaciones esmeraldíferas en estudio se encuentran en rocas sedimentarias, es necesario hacer una breve introducción acerca del comportamiento geoquímico del Rb y Sr en este ambiente geológico.

Inicialmente, la geoquímica del estroncio en los océanos fue estudiada por Odum (1957, en FAURE 1986), LOWENSTAM (1964) y TUREKIAN (1964). El volumen de estroncio que entra en los océanos es derivado de rocas sedimentarias, ígneas y metamórficas que sufrieron intemperismo químico en los continentes. La concentración media del Sr en los océanos es cerca de 8 ppm/litro, siendo éste uno de los elementos-traza más abundantes. El tiempo que permanece el estroncio en los océanos es de aproximadamente 2 Ma, de acuerdo con GOLDBERG (1965), un tiempo considerable, si se compara con la tasa de mezclas de las aguas oceánicas (aproximadamente  $10^3$  años).

El estroncio es removido de los océanos por la co-precipitación de iones de  $Sr^{2+}$  con carbonato de calcio. La concentración de estroncio en el carbonato de calcio depende de la composición química de la fase en precipitación, de la razón molar del  $Sr^{2+}$  para  $Ca^{2+}$  en el agua, de la temperatura y de otros factores tales como la concentración de sales disueltas y efectos biológicos. La razón molar de  $Sr^{2+}$  para  $Ca^{2+}$  en la fase sólida está relacionada con la de la fase líquida por el coeficiente de distribución  $k$ :

$$k = \frac{(Sr^{2+}/Ca^{2+}) \text{ sólido}}{(Sr^{2+}/Ca^{2+}) \text{ líquido}} \quad (2)$$

La composición química y asociación mineralógica in-

fluyen dentro del balance de Sr en el agua de mar, lo cual puede evidenciarse, por ejemplo, al considerar el aragonito, un componente importante de conchas de seres marinos, mineral que concentra  $Sr^{2+}$  a temperaturas menores de  $50^{\circ}C$ , en cuanto que la calcita discrimina el elemento en todas las temperaturas. Por lo tanto, la precipitación de calcita tenderá a aumentar la razón Sr/Ca de los océanos, en la medida que la precipitación de aragonito a bajas temperaturas puede causar su disminución.

De acuerdo con datos revisados por KINSMAN (1969), la razón molar de estroncio a calcio dentro de los océanos modernos es aproximadamente constante y con un valor de  $(0,86 \pm 0,04) \times 10^{-2}$ . Es posible que la razón Sr/Ca de los océanos pueda haber variado en el pasado geológico dependiendo por lo menos, en parte, de la mineralogía de los esqueletos carbonáticos y del carbonato de calcio precipitado inorgánicamente.

Este problema fue considerado por varios investigadores, entre ellos Kulp, Turekian y Boyd (1952 in FAURE 1986), ODUM (1957), LOWENSTAM (1964) y TUREKIAN (1964). Hasta ahora no ha sido posible medir la razón Sr/Ca de los océanos en el pasado geológico, porque las rocas carbonáticas y conchas fósiles están sujetas a alteración cristalocímica, por ejemplo, transformación de aragonito a calcita o dolomita, que cambia sus razones Sr/Ca.

La composición isotópica de estroncio en el agua oceánica fue medida por Faure, Hurley y Powell (1965 in FAURE 1986), quienes analizaron el agua superficial del Océano Atlántico Norte y concluyeron que el estroncio allí es isotópicamente homogéneo, con una razón media  $^{87}Sr/^{86}Sr$  de  $0,7093 \pm 0,0005$ . Algunos análisis de estroncio de localidades marinas diferentes son recopilados en la Ta-

TABLA 3

Sumario de las razones  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en océanos y carbonatos biogénicos modernos.  
Tomada de FAURE & POWELL (1972); FAURE (1986) y KAWASHITA (1996).

Localización y número de muestras	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Referencia
Océano Atlántico Norte, agua superficial (10)	$0,709187 \pm 0,005$	Elderfield (1986)
Océano Atlántico, diferentes profundidades (7)	$0,70923 \pm 0,0006$	Derry (1992)
Bahía Hudson, agua y conchas (8)	$0,7093 \pm 0,0003$	Faure, Crocket & Hurley (1967)
Golfo Árábigo(2)	$0,70922 \pm 0,0001$	Elderfield (1986)
Agua marina, sin localización (1)	$0,709198 \pm 0,0005$	Hess <i>et al.</i> (1986)
Océano Pacífico	$0,709183 \pm 0,0006$	Derry <i>et al.</i> (1992)
Plataforma continental (Ne-USA) (1)	$0,709200 \pm 0,0004$	Elderfield (1986)
Conchas y sedimentos (41)	$0,709070 \pm 0,0003$	Burke <i>et al.</i> (1982)
Agua marina, sin localización (1)	$0,70916 \pm 0,00002$	Hess <i>et al.</i> (1996)
Foraminíferos (25)	$0,7092 \pm 0,0009$	Ikpeama (1971)
Mar Negro (1)	$0,709238 \pm 0,0007$	Palmer & Elderfield (1985)
Composición de conchas de moluscos modernos de diferentes localidades (7)	$0,7090 \pm 0,00006$	DePaolo & Ingram (1985)

bla 3, a partir de datos de COX & FAURE (1972) y FAURE (1986).

Los resultados sugieren que la composición isotópica actual de estroncio en los océanos ha variado poco. Esta conclusión es consistente, al considerar el largo tiempo que permanece el estroncio (2 Ma) y la tasa de mezcla de aguas oceánicas ( $10^3$  años). La única excepción fue reportada por FAURE & JONES (1969), quienes encontraron una razón  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de 0,7080 en aguas salobres calientes en el Atlantis II y en las profundidades con el denominado Discovery en el Mar Rojo.

Wickman (1948 en ANDERSON & ARTHUR 1983) publicó un artículo donde postula que las composiciones isotópicas de los elementos químicos en aguas oceánicas pueden aproximarse a la media de la corteza terrestre. Específicamente sugirió que el decaimiento de  $^{87}\text{Rb}$  en la corteza continental puede haber aumentado la razón  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de los océanos, a una tasa suficiente para hacer de esta razón un indicador útil del tiempo geológico.

Wickman (1948 en ANDERSON & ARTHUR 1983) afirmó que el rubidio es excluido de las estructuras de carbonatos y sulfatos que precipitan en los océanos, haciendo las razones  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de minerales neoformados invariables con relación al tiempo y dependientes únicamente de la razón  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  del agua de mar en el tiempo de la deposición. Utilizando los datos disponibles en ese momento, pronosticó que las razones  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de los carbonatos marinos

de diferentes edades geológicas deberían variar hasta 6,8% de la razón isotópica por billón de años. Tal variación debería permitir la datación de carbonatos marinos y rocas sulfúricas con alto grado de precisión.

El geocronómetro de Wickman, basado en la composición isotópica de Sr en carbonatos fue probado por HERZOG *et al.* (1953), Gast (1955 en FAURE & POWELL 1972) y Hedge & Walthall (1963 in FAURE 1986). Se descubrió que la variación de las razones  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en carbonatos de diferentes edades es significativamente menor que la pronosticada por Wickman. Una de las razones para esto es que Wickman superestimó la razón Rb/Sr en la corteza continental; igualmente, no consideró el reciclaje predominante de estroncio marino por intemperismo de rocas carbonáticas marinas y la introducción de estroncio primario a partir del manto superior, como resultado de la actividad volcánica en las cuencas oceánicas y a lo largo de los márgenes continentales (ANDERSON & ARTHUR 1983).

La composición isotópica de estroncio en los océanos actuales puede considerarse como mezcla de tres o cuatro variedades isotópicas de estroncio, derivadas del intemperismo de rocas volcánicas jóvenes ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \approx 0,704$ ), rocas calcáreas marinas ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \approx 0,7092$ ) y rocas graníticas antiguas, bien como rocas sedimentarias derivadas de ellas ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0,715$ ). Estas fuentes habrían contribuido con proporciones variables al aporte total de estroncio en los océanos a través del tiempo

geológico. Consecuentemente, la razón  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de los océanos habría variado en el pasado.

Peterman *et al.* (1970 en FAURE 1986) demostraron la ocurrencia de cambios significativos en la razón  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de los océanos durante el fanerozoico. Estas conclusiones se basan en el análisis de estroncio extraído de aragonito en fósiles. Los resultados mostraron que la razón  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de los océanos durante la era mesozoica fue significativamente menor de lo que es ahora. La disminución de esta razón puede haber sido causada por un aporte creciente de estroncio derivado de actividad volcánica, la cual parece haber sido extraordinariamente difundida durante la era mesozoica.

Los datos de Peterman y sus colegas también sugieren que fluctuaciones notables de la razón  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  pueden haber ocurrido durante los períodos carbonífero y triásico. El significado de estas fluctuaciones aun no ha sido explicado, aunque Armstrong (1971 en FAURE 1986) sugirió que ellas están relacionadas a la intensidad de las glaciaciones continentales. El aumento relativamente rápido de la razón  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en los océanos del período cretáceo hasta el presente, fue confirmado por Dasch & Biscaye (1971 en FAURE 1986).

La homogeneidad isotópica de estroncio en los océanos del pasado aún no está completamente aclarada. Peterman *et al.* (1970 en FAURE 1986), al analizar campos isotópicos de estroncio en conchas fósiles de edad cretácea de localidades espaciadas en América del Norte, descubrieron que la composición isotópica de todas las muestras era la misma dentro del error experimental. Con base en este y en resultados similares para otros períodos, se sugiere que los océanos en el pasado tuvieron mezclas isotópicas como las que ocurren hoy.

Por otro lado, Brookins *et al.* (1969 en FAURE & POWELL 1972) analizaron estroncio de carbonatos permianos al este de Kansas, encontrando variaciones en la razón  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  entre 0,7070 y 0,7091. Estos autores consideraron posible que esta diferencia sea un indicador de variaciones locales que podrían ocurrir en cuencas marinas aisladas. Entretanto es posible que la variación observada sea debida a la remoción del  $^{87}\text{Sr}$  radiogénico de las arcillas minerales durante la solución de las muestras de carbonato.

FAURE *et al.* (1967) encontraron una razón  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  normal de  $0,7093 \pm 0,0003$  para el agua de la Bahía de Hudson, lo que ciertamente señala una cuenca marina aislada. Las indicaciones actuales son, por lo tanto, que el estroncio en los océanos ha sido isotópicamente homogéneo durante el tiempo fanerozoico.

Si el estroncio en los océanos parece ser isotópicamente homogéneo en todo momento, el estroncio de sedimentos marinos profundos no carbonáticos tiene una composición isotópica variable y no se equilibra isotópicamente con el estroncio del agua. Dasch *et al.*

(1966 en FAURE & POWELL 1972) midieron las razones  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de la fracción aluminosilicatada detrítica de sedimentos del Océano Atlántico y encontraron importantes variaciones regionales que indican la procedencia del sedimento.

Un desequilibrio isotópico similar entre estroncio en sedimento y agua fue reportada por Hart & Tilton (1966 en ANDERSON & ARTHUR 1983) para el Lago Superior. Sus medidas mostraron que el sedimento detrítico en el fondo del lago tenía una razón  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  media de cerca de 0,740, cuando el agua tenía una razón de sólo 0,718. La mayor parte de los datos sugirieron que el estroncio en sedimentos depositados en los océanos o lagos no se equilibraba isotópicamente con el estroncio del agua.

### ECUACIONES PARA EL CALCULO DE LA EDAD USANDO Rb/Sr

La desintegración radioactiva del isótopo  $\text{Rb}^{87}$ , con vida media de 46 a 50 x 10<sup>9</sup> años (DICKINS 1995) y transformación de 50% de los átomos de  $\text{Rb}^{87}$  en  $\text{Sr}^{87}$ , se ha revelado desde la década de los años 60 como un sistema isotópico capaz de calcular la edad de sistemas químicos (de rocas o minerales) que contienen rubidio, determinándose la cantidad de  $\text{Sr}^{87}$  producido por el  $\text{Rb}^{87}$ . La ecuación principal es la siguiente:

$$\text{Sr}^{87} = \text{Sr}_i^{87} + \text{Rb}^{87} (e^{\lambda t} - 1) \quad (3)$$

Donde  $\lambda$  es la constante de desintegración,  $t$  es el tiempo alcanzado por el sistema,  $\text{Rb}^{87}$  y  $\text{Sr}^{87}$  son las concentraciones de los isótopos de  $\text{Rb}^{87}$  y  $\text{Sr}^{87}$ , y  $\text{Sr}_i^{87}$  el valor del isótopo  $\text{Sr}^{87}$  presente inicialmente en el sistema.

Para calcular la edad específica se usan las expresiones matemáticas:

$$\{^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}\}_{\text{total}} = ^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} \cdot (e^{\lambda t} - 1) + \{^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}\}_{\text{inicial}} \quad (4)$$

Como una buena aproximación, para edades alrededor de 107-108 años, también se puede considerar  $e^{\lambda t} \approx 1 + \lambda \cdot t$ :

$$\{^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}\}_{\text{total}} = \{^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}\}_{\text{inicial}} + \lambda \cdot t \cdot \{^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}\} \quad (5)$$

$$t = \frac{1}{\lambda} \cdot (\{^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}\}_{\text{total}} - \{^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}\}_{\text{inicial}}) / \{^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}\}$$

en donde:  $\{^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}\}_{\text{inicial}} = R_1 = a$

$\{^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}\}_{\text{total}}$  = relación medida de la muestra =  $y$

$\{^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}\}$  = relación calculada de la muestra =  $x$

Para el sistema  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ , la fórmula aplicada para calcular la edad según Hayden (1949 en SALES 1997) es la siguiente:

$$t = 1/\lambda \cdot \ln [1 + \{^{87}\text{Sr}_{\text{total}} - ^{87}\text{Sr}_{\text{inicial}}\} / ^{87}\text{Rb}] \quad (6)$$

El valor usado hoy en día para  $\lambda$  es de  $1,42 \times 10^{-11}$ /año, que corresponde a  $t_{1/2} = 48,8$  Ga. La ecuación (3) es normalmente dividida por  $^{86}\text{Sr}$  (un isótopo estable), para involucrar la normalización y medida de razones isotópicas con espectrómetro de masas, resultando la siguiente expresión para el cálculo de  $t$ :

$$t = 1/\lambda \cdot \ln \{1 + [(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_m - (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i] / (^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})_m\} \quad (7)$$

Donde  $m$  representa la relación medida en la muestra, e  $i$  la relación inicial de la misma en el momento de cristalización y del aislamiento isotópico del sistema.

En el momento de la cristalización y del aislamiento isotópico, siempre existe un Sr común que debe ser considerado. Este debe ser sustraído de  $^{87}\text{Sr}$  total (ver ecuación 3), para determinar el  $^{87}\text{Sr}$  radiogénico, y conocer la razón  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  inicial. Esta razón inicial puede ser determinada usando métodos gráficos y/o matemáticos (diagramas isocrónicos).

Para obtener el diagrama isocrónico, se colocan en coordenadas (x,y) las razones isotópicas y las razones entre el radionucleído y un isótopo estable de muestras cogenéticas o supuestamente cogenéticas. En el método isocrónico Rb/Sr, las razones respectivas son  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  y  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  (NICOLAYSEN 1961). Cuando existe cogeneidad y el sistema se mantiene cerrado, debe resultar una relación lineal del tipo  $y = a + b x$ ; en donde  $y$  indica el valor de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $a$  el valor de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  inicial,  $x$  el valor de  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  y  $b$  es la inclinación de la recta. Los parámetros de la recta permiten calcular la edad (relacionada a  $b$ ) y la razón inicial (dada por la intersección  $a$ ).

Una recta que une puntos de igual edad es considerada como isócrona. Varias muestras cogenéticas, en roca total o minerales separados, teóricamente se deben alinear según una recta dentro de los errores experimentales de medida. Se recurre a la regresión lineal para obtener los parámetros de la recta y sus errores; si por casualidad fueron colectadas muestras no cogenéticas o en las cuales hubo pérdida de cantidades variables de isótopos radiogénicos, por ejemplo  $\text{Sr}^{87}$ , los puntos pueden no alinearse dentro de una recta, más presentar cierta dispersión. En este caso, denominase este comportamiento como «errócrona», lo que no indica necesariamente que no tenga un significado geológico. Esta dispersión puede ocurrir en sistemas con poca homogeneización isotópica, como por ejemplo en rocas sedimentarias, diagenéticas y/o de bajo grado metamórfico.

## DATAION DE ROCAS SEDIMENTARIAS DETRITICAS

Está bien establecido que las series de rocas ígneas

comagmáticas con historias geológicas simples satisfacen las premisas del método de datación Rb-Sr. Específicamente, tales rocas inicialmente tienen la misma razón  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , tórnase sistemas cerrados aproximadamente al mismo tiempo, y no pierden o ganan rubidio o estroncio. La edad común de tales «suites» de rocas puede ser determinada a partir de la inclinación de su isócrona.

Mientras que es posible que rocas cristalizadas a partir de un magma puedan satisfacer las condiciones para la datación anteriormente mencionada, parece improbable que rocas sedimentarias detríticas satisfagan también todas estas condiciones. Al respecto, COMPSTON & PIDGEON (1962) descubrieron que muestras de shales paleozoicos generan líneas rectas en diagramas isocrónicos, pero con cierto grado de dispersión. Los datos calculados a partir de estas isócronas se corresponden con las edades conocidas de las rocas, o aparecen ligeramente mayores que estas.

Aparentemente, el estroncio de rocas sedimentarias pelíticas puede alcanzar una cierta homogeneidad isotópica en un cierto tiempo en la historia de las rocas, las cuales, tornándose cerradas para rubidio y estroncio, satisfacen las condiciones para datación por el método Rb-Sr. Dasch (1969 en FAURE & POWELL 1972) discutió los fenómenos que conducen a la homogeneización isotópica de estroncio en rocas sedimentarias depositadas en ambientes geológicos diferentes.

FAURE & POWELL (1972) mostraron un diagrama con una isócrona para muestras de shales de las Figtree Series, Africa del Sur, descritas por Allsopp, Ulrich y Nicolaysen (1968 in FAURE & POWELL 1972). La inclinación de esta isócrona es consistente y corresponde a una edad de  $2,98 \pm 0,02$  billones de años.

## METODOS DE REGRESION LINEAL

Los datos experimentales de la mayoría de los métodos geocronológicos se interpretan mediante la utilización de representaciones diagramáticas conocidas como isócronas. Uno de los más conocidos y utilizados es el isocrónico Rb/Sr, donde las razones son  $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$  y  $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$ . Usualmente, en esta metodología las razones isotópicas ( $Y_i$ ) y las razones entre el radionucleído y el isótopo estable ( $X_i$ ), son colocadas en coordenadas (x, y).

En la mayoría de los casos los parámetros de esta recta se calculan usando el modelo isocrónico propuesto por WILLIAMSON (1968) o YORK (1969). Sin embargo, existen otros modelos que, para ciertas particularidades, pueden ser más adecuados. Uno de los casos es aquel en donde los datos han sido afectados por errores inducidos por procesos geológicos.

En geocronología, los nanogramas de núclidos radiogénicos como el  $\text{Sr}^{87}$ , acumulados a partir de la des-

integración de  $^{87}\text{Rb}$ , son generalmente medidos luego de una cuidadosa separación química usando patrones de razones isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  bastante precisas, con un espectrómetro de masas de fuente sólida. Generalmente se atribuye un error de 0,01% para efectos de ponderación. En el caso de relaciones (Xi)  $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$ , obtenidas por el método de disolución isotópica en que se utiliza también el espectrómetro de masas, los errores son mayores, entre 0,30 y 1,0%, dependiendo del instrumento, del método de análisis (disolución isotópica o fluorescencia de rayos X) y de la propia razón  $\text{Rb}/\text{Sr}$ .

Específicamente, en el método  $\text{Rb}/\text{Sr}$ , los errores en las razones  $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$  obtenidas por disolución isotópica se presentan proporcionales al valor absoluto de esta razón  $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$ . Cuando la razón  $\text{Rb}/\text{Sr}$  presenta una variación muy amplia, los errores o las precisiones admitidas pueden ser falsas, sin considerar errores o accidentes, desde la recolección hasta el análisis isotópico, incluyendo la manipulación de las muestras.

Como principales tratamientos estadísticos reportados en la literatura geocronológica, KAWASHITA *et al.* (1990) relacionan los siguientes métodos:

1. Regresiones simples, Y en X o X en Y, o media de las dos técnicas (SHIELDS 1963);
2. Modelo York 1 y Williamson (YORK 1966; WILLIAMSON 1968);
3. Modelo 1, 2, 3 y 4 de McINTYRE *et al.* (1966);
4. Modelo York 2 (YORK 1969);
5. Modelo Wendt 1 (en BROOKS *et al.* 1968) y Wendt 2 (en BROOKS *et al.* 1972);
6. Modelo de Cameron y otros (CAMERON *et al.* 1981);
7. Modelo de Vugrinovich (VUGRINOVICH 1981);
8. Modelo de Monte Carlo (AMARAL 1990).

## ANÁLISIS SEMICUANTITATIVOS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X EN LAS ESMERALDAS COLOMBIANAS

Esta técnica fue usada con el propósito de determinar las concentraciones en niveles semicuantitativos de Rb y de Sr, así como las razones  $\text{Rb}/\text{Sr}$  en las esmeraldas colombianas, a través de muestras con mayor dispersión en las proporciones  $\text{Rb}/\text{Sr}$ , que sirvieron para construir isócronas. Estos datos se obtuvieron a partir de 15 cristales de esmeralda y una euclasa asociada a la esmeralda de Gachalá (Fig. 1), si bien en un inicio se prepararon 70 cristales del mineral, por problemas de contaminación, errores analíticos y bajas concentraciones de Rb y de Sr, sólo se obtuvieron los resultados de las muestras presentadas en la Tabla 4.

Se seleccionaron cuatro cristales de esmeralda de las minas de Muzo, Coscuez y Yacopí, dos de Somondoco y

uno de Chivor, respectivamente (Fig. 1). Los resultados de las concentraciones de Rb y de Sr, así como las relaciones  $\text{Rb}/\text{Sr}$ , se presentan en la Tabla 4. Nótese los bajos tenores en estroncio y rubidio; igualmente la ausencia de uno o de otro elemento en las esmeraldas analizadas.

## RELACIONES ISOTÓPICAS DE LAS ESMERALDAS COLOMBIANAS

Los pormenores de la técnica de determinación cuantitativa de los elementos Rb y Sr por disolución isotópica utilizando «Spike» combinado  $^{87}\text{Rb}/^{84}\text{Sr}$ , son ampliamente discutidos por SALES (1997). Todos los análisis de estroncio fueron normalizadas admitiéndose  $\text{Sr}^{86}/\text{Sr}^{88} = 0,1194$  (Tabla 5). En la lixiviación se usaron aproximadamente 0,5 gramos de muestra pulverizada y disuelta con HCl (0,1N) durante 15 minutos. Tanto el Rb como el Sr fueron determinados por la técnica de disolución isotópica, adicionándose cerca de 50  $\mu\text{l}$  de «Spike» combinado  $^{87}\text{Rb}/^{84}\text{Sr}$ , en la proporción aproximada de 2 ppm/0,43 ppm de los isótopos respectivos.

Se seleccionaron algunas muestras para lixiviación con HCl con el objeto de extender los puntos dentro del diagrama isocrónico. Tanto en los lixiviados como en los residuos y muestra total, el Rb y el Sr se determinaron por la técnica de disolución isotópica.

La experiencia con lixiviación tuvo por objeto extender la variación de la razón  $\text{Rb}/\text{Sr}$ , eliminando carbonatos cuya composición isotópica podría ser diferente de la razón inicial de Sr, incorporados durante la mineralización. Los carbonatos presentes dentro de la esmeralda pueden presentarse en la forma de inclusiones cristalinas y/o minerales de saturación dentro de una inclusión fluida.

Los resultados analíticos en todas las muestras, incluyendo aquellas sometidas a lixiviación se presentan en la Tabla 5. Las muestras Somondoco 1 y 2; Coscuez 2, 3 y 4 no fueron analizadas por disolución isotópica, debido a la baja concentración y/o ausencia de Rb y de Sr en estos materiales.

Los resultados presentados en la Tabla 5, al ser comparados con los valores de la Tabla 1, indican que los datos de Rb y de Sr determinados por disolución isotópica de esmeraldas colombianas, realmente son muy bajos (entre 0,1 y 18 ppm) comparados con valores de la esmeralda de áreas geológicas con edad precambriana, con decenas hasta centenas de ppm. También se observa que existe una buena dispersión de valores de  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ , variando entre 0,3-23,6 y de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  entre 0,708-0,764.

Los valores absolutos de Rb y de Sr son comparables con los determinados por VIDAL *et al.* (1992), lo mismo que las razones isotópicas. Contrario a la investigación de los autores mencionados, en este trabajo se determinaron bajos valores en la relación  $\text{Rb}/\text{Sr}$ , del orden de 0,3, cuyas

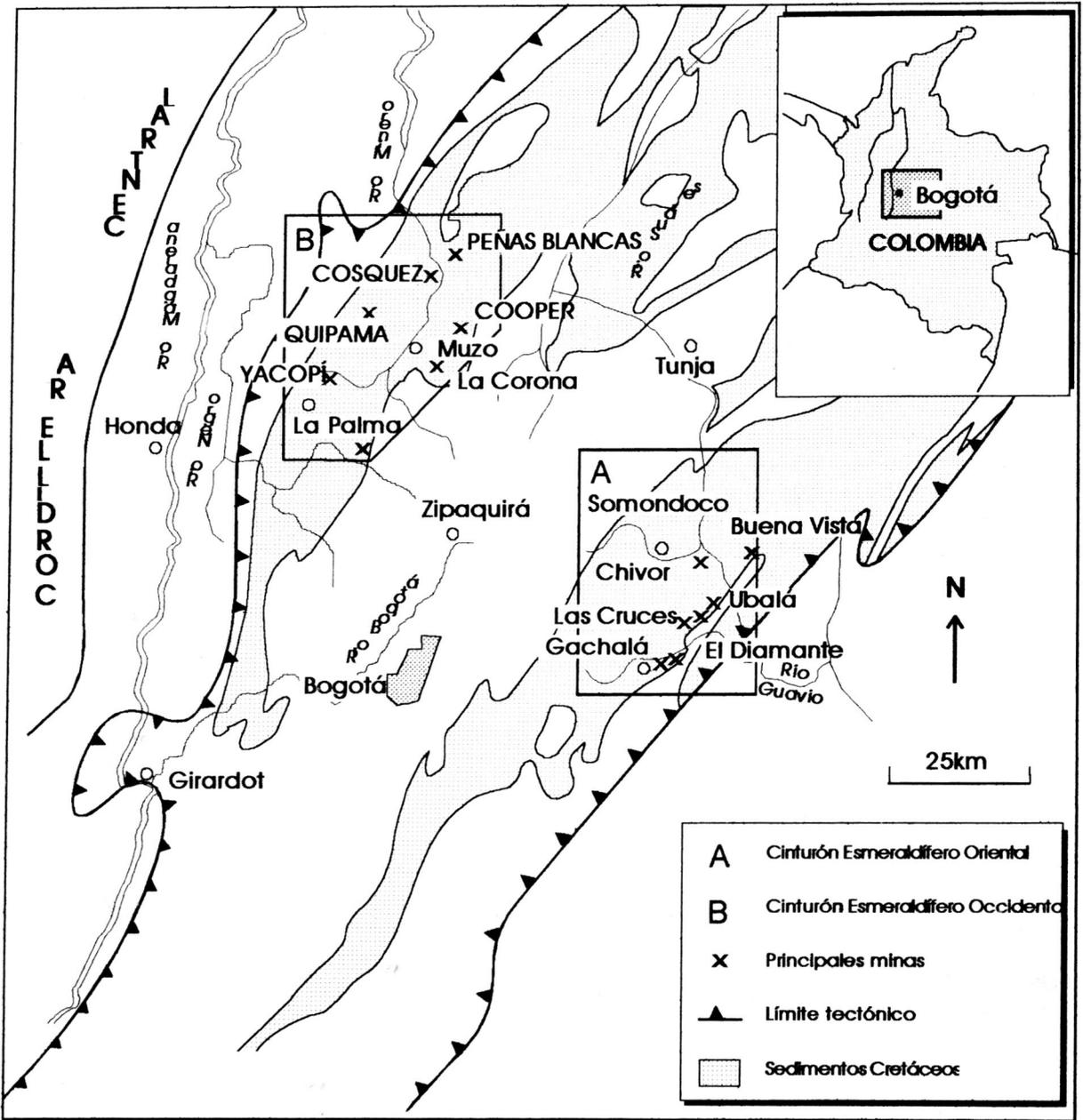


Fig. 1. Localización geográfica de las principales minas de esmeralda colombiana dentro del Cinturón Esmeraldífero Oriental (A), localizado en la región del Guavio y del Occidental (B), localizado en el Territorio Vásquez-Yacopí, así como su relación con los sedimentos marinos de edad cretácea y los límites tectónicos de la Cordillera Oriental. Modificada de COLLETA *et al.* (1990); ORDÓÑEZ (1993) y CHEILLETZ *et al.* (1995).

cifras de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  son proximas a posibles razones iniciales. De esta manera no es necesario el uso de razones isotópicas de otros minerales, como la calcita, para avalar las razones iniciales en representaciones gráficas de isócronas.

Cuatro muestras de la Tabla 5 muestran valores de Rb/Sr próximos (Muzo-3, Muzo-4, Cosquez-1 y Yacopí-2),

alrededor de 0,2 hasta 0,33, con valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  variando de 0,708 a 0,713. Este hecho muestra la posibilidad de una cierta dispersión en los valores iniciales de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , como se discutirá más adelante.

**INTERPRETACION DE RESULTADOS**

TABLA 4

**Análisis de Rb y Sr, así como de la relación Rb/Sr, de algunas muestras de esmeralda colombiana. Datos semicuantitativos obtenidos por fluorescencia de rayos X**

Número de Muestra	Número de Campo	Muestra	Sr (ppm)	Rb (ppm)	Rb/Sr
30870	2	Coscuez-1	1,05	0,0	0,0
32012	2	Coscuez-2	0,0	0,0	0,0
32020	2	Coscuez-3	20,81	1,53	0,21
32024	2	Coscuez-4	0,0	1,13	0,0
30871	2	Chivor-1	1,87	8,81	13,61
32014	2	Yacopí-1	0,0	0,73	0,00
32022	2	Yacopí-2	23,41	0,29	0,040
32023	2	Yacopí-3	18,03	0,30	0,05
32011	2	Muzo-1	0,0	2,61	0,0
32016	2	Muzo-2	1,6	2,53	4,58
32019	2	Muzo-3	7,61	5,05	1,92
32021	2	Muzo-4	18,07	2,14	0,34
32017	2	Somondoco-1	2,79	0,0	0,0
32018	2	Somondoco-2	0,42	0,70	4,86

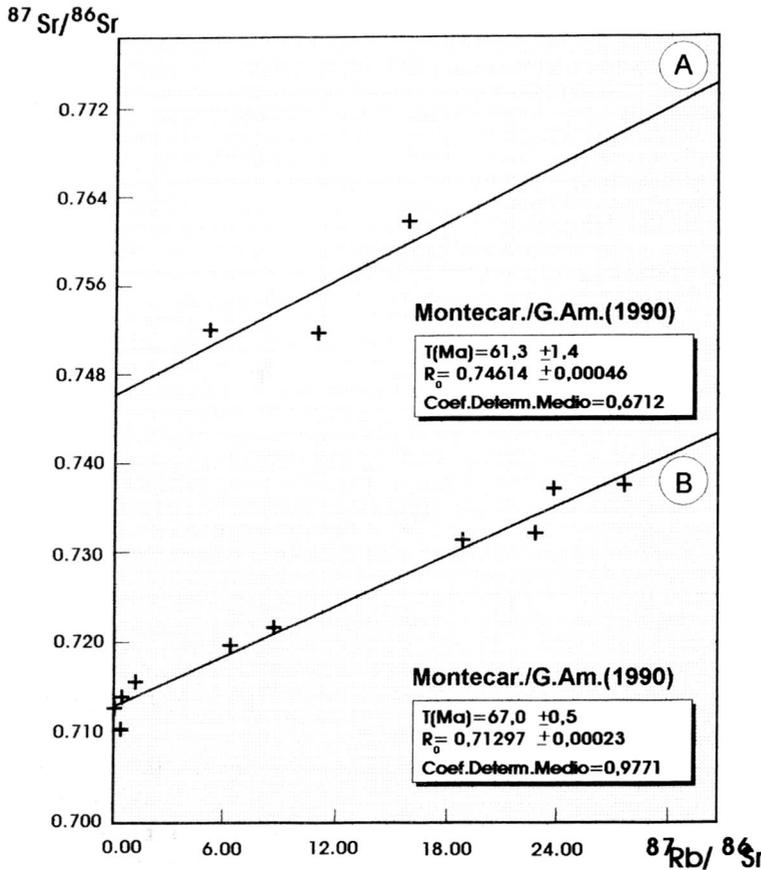
Como se mostró anteriormente, los valores isotópicos, tanto de  $Sr^{87}/Sr^{86}$  como de  $Rb^{87}/Sr^{86}$  de la presente investigación, son compatibles con los valores determinados por VIDAL *et al.* (1992). Este hecho permite combinar los datos de los dos grupos para formar un conjunto más represen-

tativo (Fig. 2), ya que la mayoría de las muestras analizadas en este trabajo son del mismo Cinturón Esmeraldífero (Occidental) investigado por VIDAL *et al.* (1992) y además son de minas próximas. Así la posibilidad de que todas las muestras sean contemporáneas es muy alta.

TABLA 5

**Resultados analíticos de análisis parciales (lixiviados y residuos) y totales de algunas muestras de esmeraldas colombianas. Análisis determinados por la técnica de disolución isotópica (DI)**

Muestra	Material Analizado	Rb-DI (ppm)	Sr-DI (ppm)	$^{87}Rb/^{86}Sr$ (calculado)	Error	$^{87}Sr/^{86}Sr$ (calculado)	Error
Coscuez-1	Lixiviado	0,10	0,93	0,32210	0,0010	0,71379	0,00009
Chivor-1	Total	7,91	2,13	10,7700	0,1000	0,75176	0,00030
Chivor-1	Lixiviado	1,82	1,09	4,8600	0,0300	0,75207	0,00010
Chivor-1	Residuo	6,28	1,17	15,5900	0,1500	0,76179	0,00035
Muzo-2	Total	2,14	5,28	1,17600	0,0090	0,71557	0,00065
Muzo-3	Lixiviado	0,33	4,76	0,19810	0,0008	0,70843	0,00009
Muzo-3	Residuo	2,94	0,37	23,6500	0,9400	0,737460	0,00088
Muzo-4	Total	2,15	18,81	0,3310	0,0020	0,71232	0,00017
Yacopí-1	Total	2,07	0,70	8,5040	0,0700	0,721730	0,00052
Yacopí-2	Residuo	1,03	9,02	0,3300	0,0050	0,710370	0,00021



**Fig. 2. Errócronas de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  vs  $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$  de algunas esmeraldas de Colombia. A) Cinturón Oriental, muestras Chivor-1 (lixiviado, total y residuo), con una edad aparente de  $61,3 \pm 1,4$  Ma. B) Cinturón Occidental, muestras Muzo-2, Muzo-3 (residuo), Yacopí-1, Coscuez-1 (lixiviado), Yacopí-2 (residuo), y los datos extraídos de VIDAL *et al.* (1992), del material de Peñas Blancas, que presenta una edad aparente de  $67 \pm 1,0$  Ma ( $2\sigma$ ).**

Igualmente, se aprecia que en el grupo de nuestros datos no hay muchas muestras con valores elevados de la razón  $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$ , lo que dificulta un poco la interpretación de las edades calculadas.

Como ya se mencionó, existe una cierta dispersión de los valores de  $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$  para valores similares de  $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$  dentro de las determinaciones realizadas en el Centro de Estudios Geocronológicos de la USP (Brasil). Este hecho podría dificultar las conclusiones, como se mostrará más adelante.

La combinación de los dos grupos aumenta en un cierto grado esta dis-

persión, debido a los análisis, ya que una parte de las determinaciones fue efectuada en los laboratorios de geocronología de la USP y otra parte en Clermont-Ferrand, Francia. Sin embargo, en las muestras usadas por VIDAL *et al.* (1992), se observa en las razones isotópicas la misma dispersión que en los materiales analizados en este trabajo lo que, en principio, validaría nuestro procedimiento.

Como contrapartida, se obtiene por combinación de los dos grupos de análisis una mejor ponderación, cubriendo un amplio intervalo de valores  $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$  y de  $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ .

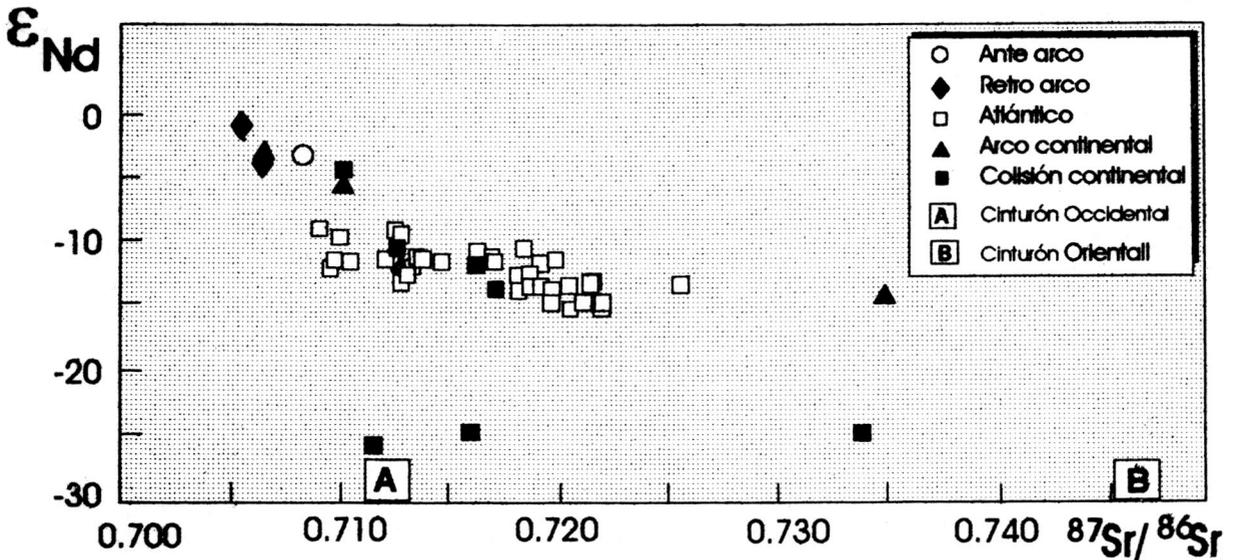
El conjunto de valores isotópicos

en este trabajo y los datos de VIDAL *et al.* (1992), se muestra en un gráfico  $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$  vs  $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$  (Fig. 2). La dispersión de los datos mencionados indicaba desde el inicio que los valores no representarían una isócrona verdadera pero sí una «errócrona». De este modo se calculó por el método de Monte Carlo (AMARAL 1990), la edad de la errócrona, tanto para el conjunto de datos de muestras del Cinturón Occidental (Figura 2B), como para los datos disponibles de muestras del Cinturón Oriental (Figura 2A).

Para el caso de las muestras del Cinturón Occidental, que incluye los depósitos de Muzo, Coscuez, Yacopí y Peñas Blancas, se calculó una edad aparente de 67 Ma. Las muestras del Cinturón Oriental revelaron un valor de 61 Ma; este valor, aunque provisional, podría ser concordante dentro del error experimental con el del Cinturón Occidental. Estudios posteriores, con más datos, podrían mostrar la misma edad para la esmeralda de todas las minas.

Según ORDÓÑEZ (1993), el fluido mineralizante habría sido el mismo para todas las esmeraldas colombianas, con algunas diferencias en su quimismo, relacionadas con la interacción fluido-roca, hecho que podría explicar las diferencias que se observan entre las razones isotópicas iniciales para las esmeraldas de los dos cinturones. En general, la razón inicial del material del Cinturón Occidental ( $\approx 0,713$ ), se muestra relativamente baja y podría indicar alguna interacción con el Sr marino; la misma razón, en el otro cinturón (0,746), es alta, denotando claramente una influencia de materiales isotópicamente más maduros y probablemente con influencia continental, hecho a discutir más adelante.

Otro argumento que permite confirmar el hecho anterior está relacionado con la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en sedimentos oceánicos. La Fig. 3, modificada de McCULLOCH (1989), muestra la composición isotópica de Nd y Sr



**Fig. 3. Composición isotópica de Nd y razones iniciales de Sr en sedimentos oceánicos de diferentes ambientes geológicos y de los dos Cinturones Esmeraldíferos colombianos A y B. Al colocar en este gráfico los valores de la relación ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) de las esmeraldas colombianas estudiadas, se observa que se encuentran dentro del campo de los sedimentos asociados con aguas oceánicas. Modificada de McCulloch (1989).**

en sedimentos oceánicos de diferentes ambientes.

Al comparar las razones iniciales  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de las esmeraldas de Colombia con las de sedimentos oceánicos, encontramos que el material estudiado se encuentra dentro de la misma franja (0,701-0,748), lo que denota que las esmeraldas cristalizaron, probablemente, a partir de fluidos asociados posiblemente con ambientes de aguas oceánicas.

Los datos geocronológicos presentados son coherentes con la situación geológica de las áreas esmeraldíferas, como se evidencia en FABRE (1987), en donde se muestra que la Cordillera Oriental era una cuenca de sedimentación, sumergida durante el Cretáceo (Fig. 4); por subsidencia térmica los fluidos presentes dentro de los sedimentos alcanzaron temperaturas entre 300 y 350°C (ORDÓÑEZ 1993).

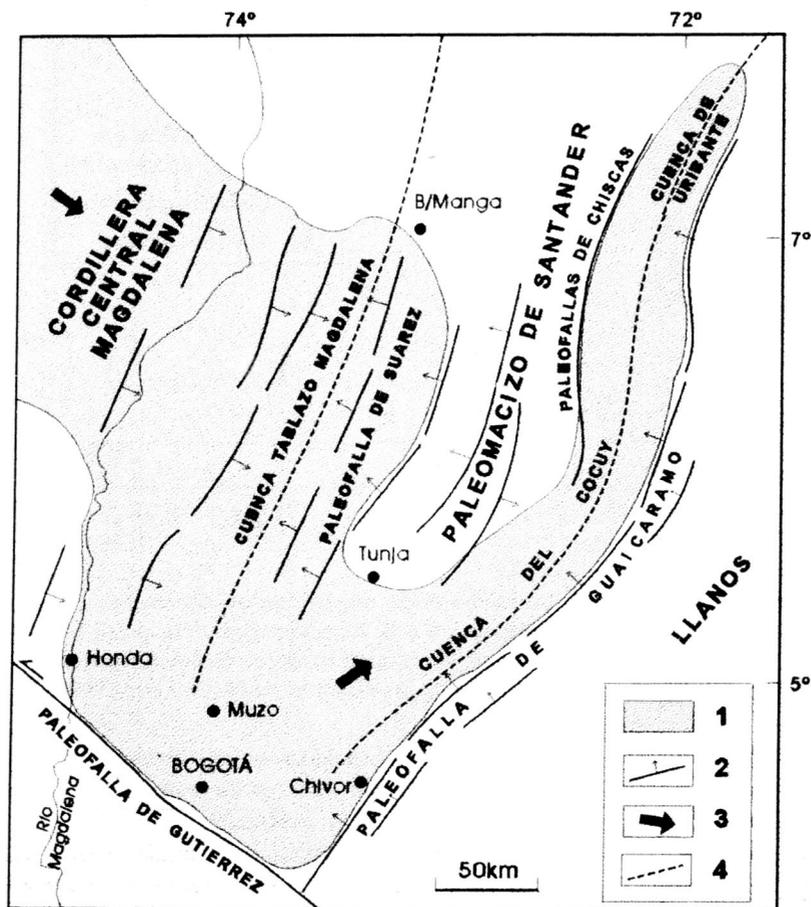
En las áreas que hoy ocupa el Cinturón Occidental los fluidos quedaron dentro de sedimentos oceánicos, hecho coherente con la razón inicial  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (0,713) de la esmeralda de esta localidad, cuyas razones de estroncio se encuentran dentro de la franja de sedimentos asociados con aguas oceánicas; este hecho es confirmado por la existencia de shales, lodolitas y arcillolitas calcáreas, como roca encajante de la esmeralda.

En el Cinturón Oriental, posiblemente, hubo interacción entre fluidos provenientes de aguas oceánicas y rocas sedimentarias preexistentes, estas últimas originadas probablemente a partir de materiales de edad arqueana del escudo de la Guayana o de edad precambriana o

paleozoica de los paleoaltos preexistentes (Floresta, Quetame y/o Santander), los cuales fueron retrabajados hasta constituir areniscas y materiales pelíticos, hecho demostrado geológicamente tanto por la estratigrafía (ESCOBAR 1975; MORENO 1985; ETAYO 1985; FABRE 1987) y la tectónica (FABRE 1983 y 1987), como por la distribución de facies (Fig. 5) y por la razón inicial  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  del material de Chivor (0,746), mayor que la del otro cinturón.

Los datos isocronicos de  $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$ , presentados en este trabajo, aunque son provisionales para las esmeraldas del Cinturón Oriental (Chivor) se aproximan a los valores de las edades  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  determinados en micas (de 62 a 68 Ma) y presentados por CHEILLETZ *et al.* (1994 y 1997) como edades de las esmeraldas de este cinturón. Sin embargo, determinaciones de edades por el método de  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  para micas de las minas de esmeralda del Cinturón Occidental revelaron edades de solamente 32 hasta 38 Ma, lo que contrasta con las edades indicadas por el conjunto de datos presentados en la Fig. 2, los cuales indican 67 Ma para las esmeraldas investigadas del Cinturón Occidental.

Como evidencia clara de que las edades de 32-38 Ma determinadas por CHEILLETZ *et al.* (1991), no corresponden a la evolución isotópica del sistema Rb/Sr de estas esmeraldas, se calcularon los valores isotópicos en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de diversas razones  $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$  para una edad asumida de 33 Ma (isócronas de referencia). Considerando la dispersión de los valores  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  iniciales, hecho discutido con anterioridad, se definió una franja de razones ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ), a partir del valor máximo (0,7138) y mínimo (0,7104) de la ra-



**Fig. 4. Cuencas sedimentarias del Cretáceo Inferior al este de la Cordillera Central y actual Cordillera Oriental. 1) Extensión del mar Berriasiano-Valanginiano. 2) Fallas normales durante la fase de extensión. 3) Avance del mar Barremiano. 4) Ejes de subsidencia localizados al este del Paleomacizo de Santander. Nótese la posible localización de las minas de Muzo y Chivor. Modificada de FABRE (1987).**

zón inicial, como se muestra en la Fig. 6. En esta figura, son representados también los valores isotópicos de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  y de  $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$  de las esmeraldas de la Tabla 5 así como los datos de VIDAL *et al.* (1992).

La Fig. 6 muestra el comportamiento diferente de la evolución teórica del sistema  $\text{Rb}/\text{Sr}$  para 33 Ma, comparado con los valores medidos en las esmeraldas, evidenciando que la edad de éstas es ciertamente mucho mayor que los 32-38 Ma estipulados por CHEILLETZ *et al.* (1991) y mejor defini-

da con la edad calculada de 67 Ma, con los datos aquí presentados.

La edad contrastante de 32-38 Ma, presentada por CHEILLETZ *et al.* (1991 y 1994), como edad para las esmeraldas del Cinturón Occidental, puede estar relacionada con los fenómenos que mencionaremos a continuación:

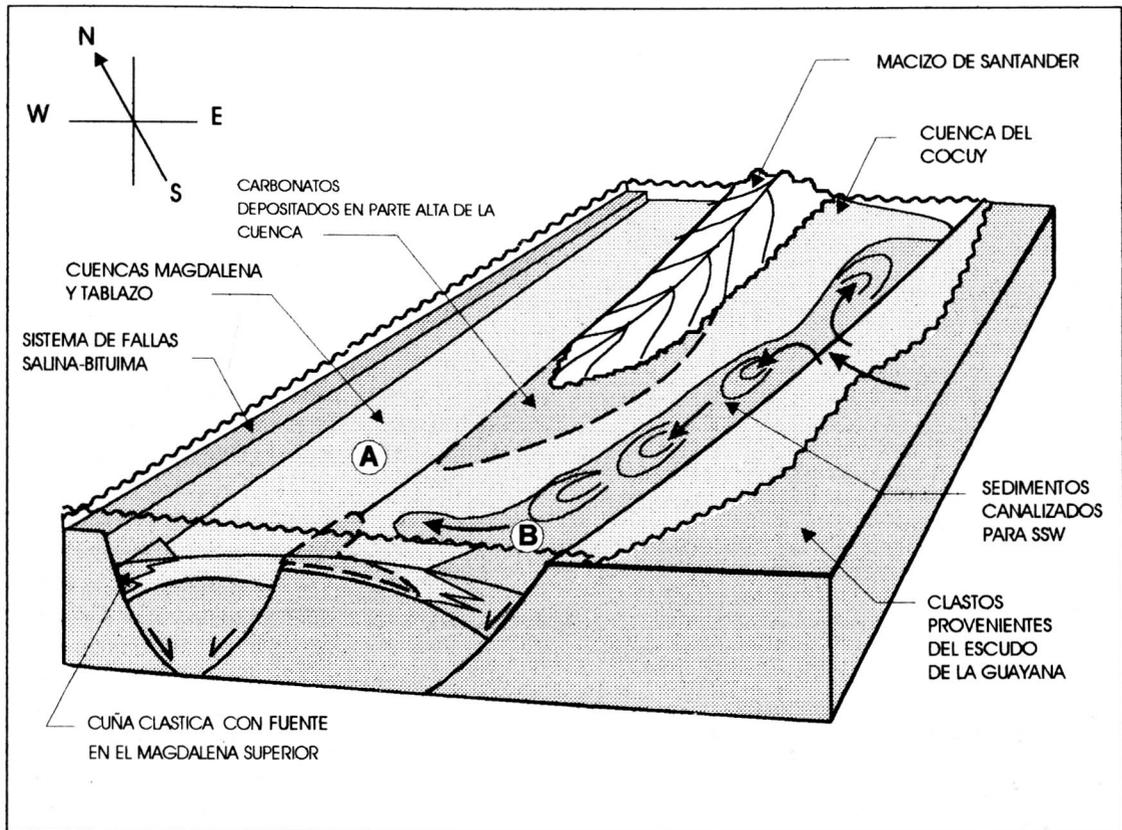
1) Estos investigadores colectaron agregados micáceos asociados con la esmeralda, compuestos por moscovita como fase dominante,  $\pm$  caolinita  $\pm$  paragonita  $\pm$  cuarzo  $\pm$  albita

$\pm$  clorita, calcita y pirita, de las minas de Coscuez y Muzo-Quípama. Dataaron por el método  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  illitas e hidromicas (pobres en  $\text{K}^+$ , más ricas en  $(\text{OH}3)^+$ , que substituye al  $\text{K}^+$ ). El material analizado presentaba granulometría fina, entre 3 y 5  $\mu$  de espesor y entre 50 y 80  $\mu$  de largo.

La datación por el método  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  de minerales pequeños y granulometría fina, por ejemplo, glauconitas y micas potásicas, presenta problemas relacionados con cambios en la concentración de potasio y en menor grado con la estabilidad del material al momento de la irradiación neutrónica, lo mismo que por el hecho de la retrodispersión o captación de argón en minerales adyacentes, tales como caolinita y paragonita (GUNTER 1986 y DICKIN 1995). De este modo, las edades determinadas por este método en micas-K, pueden presentar valores menores que los verdaderos.

2) En localidades donde los materiales fueron sometidos a fenómenos metamórficos de bajo grado y/o deformación tectónica, las micas presentan muchas veces pérdida de  $^{40}\text{Ar}$  radiogénico, donde edades  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  o K-Ar pueden ser menores que las verdaderas (GUNTER 1986). Este sería el caso de las regiones esmeraldíferas del Cinturón Occidental, donde los shales negros presentan un leve metamorfismo (BEUS & MINEEV 1972; BRATTLI 1996) y han sido sometidos a esfuerzos deformacionales durante la Orogenia Andina en el Plioceno (FABRE 1983; MORENO 1985; ZAFRA 1996).

3) La illita es sensible a la circulación de fluidos posteriores a su cristalización, como aguas meteóricas. Tales fluidos pueden transformar una illita-K en hidroillita por la substitución de  $\text{K}^+$  por  $(\text{OH}3)^+$ , con la consecuente pérdida de  $\text{K}^+$  y argón radiogénico. De esta forma, la hidroillita puede indicar una edad menor que aquella de su formación, en caso de que la pérdida de argón radiogénico haya prevalecido sobre la del potasio (KOTZER &



**Fig. 5. Bloquediagrama que ilustra la separación de las cuencas del Cocuy y del Tablazo-Magdalena, durante el Cretáceo Temprano y la influencia del Paleomacizo de Santander y del Escudo de la Guayana en la distribución de las facies de la cuenca. Nótese la posible localización de Muzo (A) y Chivor (B). Modificado de COOPER *et al.* (1995).**

KYZER 1991).

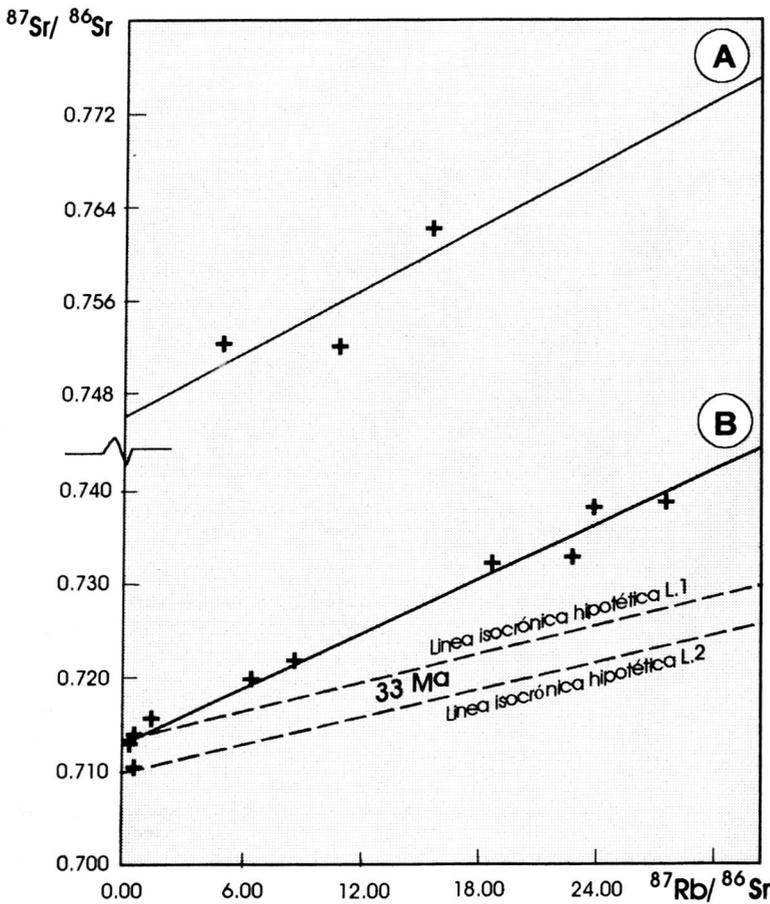
Es posible que el problema de la diferencia en la edad ( $\approx 32-38$  vs  $\approx 67$  Ma) resida en este hecho.

Las determinaciones de la edad por el método de  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  de micas ricas en potasio (8,1 hasta 9,8% de  $\text{K}_2\text{O}$ ) y moscovitas bien cristalizadas de algunas minas del Cinturón Occidental, permitieron a CHEILLETZ *et al.* (1997) indicar, con cierta dispersión, una edad media de 65 Ma; en hidromicas, con concentraciones de  $\text{K}_2\text{O}$  de solamente 6,7%, en esmeraldas del Cinturón Occidental, se produjeron edades más bajas de 32-38 Ma (CHEILLETZ *et al.* 1991).

4) Las temperaturas de confinamiento (definidas por la homogeneización total) de las inclusiones fluidas en esmeraldas de los dos cinturones, son levemente diferentes ( $320^\circ\text{C}$  en la región de Muzo y  $350^\circ\text{C}$  en la región de Chivor); este hecho podría indicar que el sistema K-Ar, por ejemplo, en la formación de las micas quedó más cerrado en el Cinturón Oriental que en el Occidental, por el hecho de que, cuanto menor es la temperatura, peor es la cristalización y consecuentemente menor es la retención de iones tales como K y Ar.

En el presente estudio se ha hallado, lo cual es confirmado por los diagramas isocrónicos, una dispersión de las razones isotópicas en las esmeraldas, la cual puede estar relacionada con la naturaleza de los materiales analizados - caracterizados por bajos tenores de Rb y de Sr - y la asociación con carbonatos, arcillas minerales y sedimentos marinos recientes; estos podrían haber reaccionado durante o después de su cristalización con el fluido mineralizante. CLAUER (1979), en sus trabajos de Rb/Sr en rocas sedimentarias, indica que las arcillas minerales pueden tener diferentes orígenes (neoformación, transformación, recrystalización, entre otros) y dependiendo de este, la composición isotópica del Sr puede cambiar. En las zonas estudiadas, la esmeralda se encuentra asociada con arcillas minerales de diferentes orígenes (detritica, por recrystalización y neoformación).

La composición isotópica del Sr en carbonatos también puede ser alterada durante fenómenos diagenéticos que actuaron en el material. Por ejemplo, la concentración y composición isotópica del Sr puede tornarse diferente en rocas levemente metamorfo-seadas, rocas diagenéticas



**Fig. 6. Valores de la relación  $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$  vs  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de las esmeraldas de Peñas Blancas (Tabla 1), Muzo, Chivor y Yacopí (Tabla 5), así como de dos rectas hipotéticas de referencia, L1 y L2, para una edad de mineralización de 33 Ma, propuesta por CHEILLETZ *et al.* (1991).**

y materiales alterados por recristalización, entre otros (CLAUER 1979). Igualmente, en cuencas sedimentarias las aguas de origen marino reaccionan con minerales, pudiendo así alterar la composición isotópica inicial del Sr.

En las minas estudiadas, especialmente en la región de Chivor, las rocas fueron sometidas a un leve metamorfismo (asociado con procesos diagenéticos), un poco mayor que en la región de Muzo. Este leve metamorfismo se evidencia por la asociación mineralógica y tipo de materia orgánica (BEUS & MINEEV 1972; GARNICA & PARRADO 1987; FABRE 1987;

ORDÓÑEZ 1993; BRATTLI 1996; VERGARA 1997). Es importante mencionar que, aunque la concentración de calcita en las esmeraldas estudiadas (presente como mineral de saturación) es baja, este material puede modificar la composición isotópica del Sr inicial (Kawashita, comunicación verbal).

Los fenómenos comentados anteriormente, sin considerar las dificultades analíticas, podrían explicar la dispersión no-lineal de los puntos en los diagramas isotópicos Rb/Sr de las esmeraldas colombianas, la cual podría estar relacionada con la no-homogeneización isotópica durante la cristalización de las gemas, a partir de flui-

dos que reaccionaron con sedimentos cretáceos, detríticos, no metamorfoseados o levemente metamorfoseados, originados a partir de rocas provenientes del Escudo de la Guayana, y de neominerales, tipo rectorita, pirofilita, clorita, illita (BRATTLI 1996), lo mismo que con carbonatos originados en épocas geológicas posteriores. Aun así, una edad de 61-67 Ma para estas esmeraldas es bastante coherente con la situación geológica local.

### CONCLUSIONES

Los estudios geoquímicos realizados durante este estudio en las esmeraldas colombianas indican que éstas poseen bajas concentraciones de Rb y Sr, pero una dispersión suficiente de tales valores. Estos hechos, combinados con perturbaciones geológicas, tales como fallamientos y eventos termales posteriores a la mineralización asociados con fluidos hidrotermales, entre otros, no propiciaron un alineamiento perfecto de los datos analíticos para la confección de isócronas ideales y/o precisas.

De esta manera era necesario el uso de errócronas con contenido geológico. Fue posible establecer dos errócronas: una de 67 Ma para los depósitos del Cinturón Occidental y otra de 61 Ma para Chivor, en el cinturón Oriental. Algunas diferencias en su quimismo relacionadas con la interacción fluido-roca y con las litologías de la secuencia estratigráfica en los cinturones, permiten explicar las diferencias encontradas entre las razones isotópicas iniciales para las esmeraldas de los dos cinturones esmeraldíferos colombianos.

En general, la razón inicial del material del Cinturón Occidental (0,713), se presenta relativamente baja y podría indicar alguna interacción con el Sr marino; la misma razón en el otro cinturón (0,746) es alta, denotando claramente una influencia de materiales isotópicamente maduros, proba-

blemente de origen continental.

Las interpretaciones geocronológicas de las erróneas en conjunto con los datos de VIDAL *et al.* (1992), permitieron determinar una edad aparente para estas esmeraldas de 61-65 Ma, edad compatible con la situación geológica de las áreas esmeraldíferas encontradas en la parte central de la Cordillera Oriental, las cuales hacían parte de una cuenca de sedimentación sumergida durante el Cretáceo, donde por subsidencia térmica los fluidos presos dentro de los sedimentos alcanzaron temperaturas hasta de 350°C.

En las áreas que hoy ocupa el Cinturón Occidental, los fluidos fueron retenidos dentro de sedimentos oceánicos, hecho coherente con la razón inicial  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (0,713) de la esmeralda de estas localidades, la cual se encuentra dentro de la franja de sedimentos asociados con aguas oceánicas; este hecho es confirmado por la existencia y abundancia de shales, lodolitas y lutitas calcáreas, como roca encajante.

En el Cinturón Oriental, posiblemente, hubo interacción entre fluidos provenientes de aguas oceánicas y rocas sedimentarias preexistentes, estas últimas originadas a partir de materiales de edad arqueana del escudo de la Guayana o de edades precambriana o paleozoica de los paleoaltos preexistentes (Floresta, Quetame y/o Santander), los cuales fueron retrabajados hasta constituir areniscas y materiales pelíticos, hecho demostrado geológicamente tanto en la estratigrafía de la región, como por la razón inicial  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  del material de Chivor (0,746), mayor que el del otro cinturón.

Es notable que nuestros datos isocronicos provisionales de  $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$  para las esmeraldas del Cinturón Oriental (Chivor), se aproximan a los valores de edades  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  determinados en micas (62-68 Ma) y presentados por CHEILLETZ *et al.* (1994 y 1997) como edades de la esmeralda de este cinturón. Sin embargo, determinaciones de edades por el método de  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ , para micas de algunas minas de esmeralda del Cinturón Occidental indicaron 32-38 Ma, contrastando con las edades indicadas por el conjunto de datos geocronológicos determinados en esta investigación, los cuales indican 67 Ma para las esmeraldas investigadas del Cinturón Occidental.

Como evidencia clara que las edades de 32-38 Ma, determinadas por CHEILLETZ *et al.* (1991), no corresponden a la evolución isotópica del sistema Rb/Sr impresa en las esmeraldas colombianas, se calcularon los valores isotópicos de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  para diversas razones  $\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$ , suponiendo una edad de 33 Ma, y considerando una franja de valores  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  iniciales. Todos los valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  determinados en este trabajo y los datos extraídos de VIDAL *et al.* (1992) fueron mayores que los de la «isócrona de referencia de 33 Ma», lo que prueba que la edad más antigua de 61-67 Ma es justificada.

## REFERENCIAS CITADAS

- ALMEIDA, S. F. H.; SIGHINOLFI, G. P. & GALLI, E. (1973): Contribution to the crystal chemistry of beryl.- *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol. 38, pp. 279-290.
- AMARAL, G. (1990): Regressao com variáveis sujeitas a imprecisao: Uma abordagem pelo método de Monte Carlo.- *Boletim do Instituto de Geociências, USP*, vol. 21, pp. 47-52.
- ANDERSON, T. & ARTHUR, M. (1983): Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems.- *En: ARTHUR, M.; ANDERSON, T.; KAPLAN, I.; VETZER, S.; LAND, L. (eds.): Stable isotopes in sedimentary geology*, Dallas, pp. 1-151.
- AURISICCHIO, C.; FIORANTI, G.; GRUBESSI, O. & ZAEN LASSI, P. (1988): Reappraisal of the crystal chemistry of beryl.- *American Mineralogist*, vol. 73, pp. 826-837.
- BEUS, A. (1956): Geochemistry of Beryllium.- *Geochemistry*, vol. 5, pp. 511-531.
- \_\_\_\_\_ (1966): Geochemistry of beryllium and genetic types of beryllium deposits (2nd. Ed.).- W.H. Freeman and Company, 401 p., San Francisco.
- BEUS, A. & SOBOLEV, B. (1963): Geochemistry of Beryllium in high temperature postmagmatic mineralization.- *Geochemistry*, vol. 3, pp. 297-304.
- BEUS, A. & MINEEV, D. (1972): Some geological and geochemical features of the Muzo-Coscuez emerald zone, Cordillera Oriental.- *United Nations Internal Report*, 47 p.
- BOSSHART, G. (1991): Emeralds from Colombia (Part 1).- *The Journal of Gemmology*, vol 22 (6), pp. 355-361.
- \_\_\_\_\_ (1991): Emeralds from Colombia (Part 3).- *The Journal of Gemmology*, vol. 22 (8), pp. 500-503.
- BRATTLI, B. (1996): Rectorite-pyrophyllite-chlorite-illite assemblage in pelitic rocks from Fômeque Formation, Central Eastern Cordillera, Colombia.- *Geología Colombiana*, 20, pp. 123-132.
- CHEILLETZ, A.; FESRAUD, G.; GIULIANI, G. & RODRIGUEZ, C. (1991):  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  laser-probe dating of the Colombian emerald deposits: Metallogenic implications.- *En: PAGEL, M. & LEROY, J. (eds.), Source, Transport and Deposition of Metals*. Rotterdam, Balkema, pp. 373-376.
- \_\_\_\_\_ (1994): Time-Pressure and Temperature Constrains on the Formation of Colombian Emeralds: An  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  Laser Microprobe and Fluid Inclusions Study.- *Economic Geology*, vol 89, pp. 361-380.
- CHEILLETZ, A.; GIULIANI, G.; ZIMMERMANN, J. L. & RIBEIRO-ALTHOFF (1995): Ages, geochemical signatures and origin of Brazilian and Colombian emerald deposits: A magmatic versus sedimentary model.- *En: PASAVA, KRÍVEK; ZÁK (eds.): Mineral deposits*, Rotterdam, Balkema, pp. 569-572.
- CHEILLETZ, A. & GIULIANI, G. (1996): The genesis of Colombian emeralds: A restatement.- *Mineralium Deposita*, vol. 31, pp.

359-364.

- CHEILLETZ, A.; GIULIANI, G.; BRANQUET, Y.; LAUMONIER, B.; SANCHEZ, A.; FESRAUD, G. & ARHAN, T. (1997): Datation K-Ar et  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  a  $65 \pm 3$  Ma des gisements d'émeraude du district de Chivor-Macanal: argument en faveur d'une desformation précoce dans la Cordillère Orientale de Colombie.- *Compte Rendus de l'Académie des Sciences Paris*, vol. 324 (2), pp. 337-369.
- CLAUER, N. (1979): A new approach to Rb-Sr dating of sedimentary rocks.- *En: JAGÄR, E. & HUNZIKER, J. (eds.): Lectures in Isotope Geology*, New York, Springer-Verlag. 329 p.
- COLLETTA, B.; HEBRARD, F.; LETOUZEY, J.; WERNER, P. & RUDKIEWICZ, J.L. (1990): Tectonic style and Crustal structure of Eastern Cordillera (Colombia) from a balanced cross-section.- *En: LETOUZEY, J. (ed.): Petroleum and tectonics in Mobile Belts*, Editions Technip, pp. 81-100, Paris.
- COMPSTON, W. & PIDGEON, R. (1962): Rubidium-strontium dating of shales by the total-rock method.- *Journal of Geophysical Research*, vol. 67, pp. 3493-3502.
- COOPER, M. A.; ADDISON, F. T.; ALVAREZ, R.; CORAL, M.; GRAHAM, R. H.; HAYWARD, A.; HAWES, S.; MARTINEZ, J.; NAAR, J.; PEÑAS, R.; PULHAM, A.J. & TABORDA, A. (1995): Basin development and tectonic history of the Llanos Basin, Eastern Cordillera, and Middle Magdalena Valley, Colombia.- *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, vol. 79 (10), pp. 1421-1443.
- DICKIN, A. P. (1995): Radiogenic isotope geology.- Cambridge University Press, 1ª ed., 490 p.
- ESCOBAR, R. R. (1975): Geología y Geoquímica de las minas de esmeraldas de Gachalá (Cundinamarca).- *Boletín Geológico*, 22 (3), pp. 119-153.
- ETAYO, F. (1985): Proyecto Cretácico.- *Publicación geológica especial No 16*, Ingeominas, 500 p., Bogotá.
- FABRE, A. (1983): La subsidencia de la Cuenca del Cocuy (Cordillera Oriental) durante el Cretáceo y el Terciario inferior. Primera parte: Estudio Cuantitativo de la Subsidencia.- *Geología Norandina*, 8, pp. 49-61.
- \_\_\_\_\_ (1987): Tectonique et generation d'hydrocarbures: Un modèle de l'évolution de la Cordillère Orientale de Colombie et du bassin des Llanos pendant le Cretace et le Tertiaire.- *Arch. Science Genève*, 40 (2): 145-190.
- FAURE, G. & POWELL, J. (1972): Strontium Isotope Geology (2nd. ed.).- Springer-Verlag, 188 p., New York,
- FAURE, G. (1986): Principles of Isotope Geology (2nd. ed.).- John Wiley & Sons, Inc., 589 p., New York.
- FAURE, G.; CROCKET, J. & HURLEY, P. (1967): Some aspects of the geochemistry of strontium and calcium in the Hudson Bay and the Great Lakes.- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31, pp. 451-461.
- GARNICA, J. & PARRADO, R. (1987): Estudio entre la discordancia del Paleozoico y el Cretáceo en el área del proyecto hidroeléctrico del Rio Guavio al este de Gachalá (Cundinamarca).- (Tesis de Grado). Departamento de Geociencias. Universidad Nacional de Colombia, 140 p., Bogotá,
- GERLING, E. K.; SHUKOLYUKOV, Y. & MATVEYEVA, I. I. (1962): Determination of ages of beryl and other minerals containing inclusions by the Rb/Sr method.- *Geochemistry*, 1, pp. 74-80.
- GIULIANI, G.; CHEILLETZ, A.; ARBOLEDA, C.; CARRILLO, V.; RUEDA F. & BAKER, J. (1995): An evaporitic origin of the parent brines of Colombian emeralds: fluid inclusion and sulfur isotope evidence.- *European Journal of Mineralogy*, 7, pp. 151-165.
- GIULIANI, G.; CHEILLETZ, A.; RUEDA F.; FESRAUD, G. & FRANCE-LANORD, C. (1995): The genesis of Colombian emerald deposits: An unique example of beryllium mineralization developed in a black shale environment.- *In: PASAVA, KRIVEK; ŽÁK (eds.)*.- *Mineral deposits*, Rotterdam, Balkema, pp. 943-946.
- GIULIANI, G.; FRANCE-LANORD, C.; ZIMMERMANN, J. L.; CHEILLETZ, A.; ARBOLEDA, C.; CHAROY, B.; COGET, P., FONTAN, F. & GIARD, D. (1997): Fluid composition of fluids,  $\delta\text{D}$  of channel  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of lattice oxygen in beryls: Genetic implications for Brazilian, Colombian and Afghanistan emerald deposits.- *International Geology Review*, 39 (5), pp. 400-424.
- GOLDBERG, E. (1965): Minor elements in sea water.- *In: RILEY, J. & SKIRROW, G. (eds.): Chemical Oceanography*, New York, Academic Press. pp.162-196.
- KAWASHITA, K. (1972): O metodo Rb-Sr em rocas sedimentarias. Aplicação para as bacias do Paraná e do Amazonas.- Sao Paulo, 111p. (Investigación de Doutorado - Instituto de Geociências/USP).
- \_\_\_\_\_ (1996): Rocas carbonáticas Neoproterozóicas da America do Sul: Idades e interferências quimioestratigráficas.- Sao Paulo, 126 p. (Investigación de Livre-Docente - Instituto de Geociências/USP).
- KAWASHITA, K.; SONOKI, I. K.; SATO, K. & SONOKI, H. M. (1990): Regressões lineares em geocronología: Isócronas, errócronas e pseudoisócronas.- *Centro de Estudos Geocronológicas, CPGeo, Instituto de Geociências/USP, Sao Paulo*, 273, pp. 1-72.
- KOTZER, T. G. & KYSER, T. K. (1991) Retrograde alteration of clay minerals in uranium deposits: Radiation catalyzed or simply low-temperature exchange?.- *Chemical Geology*, 86 , pp. 307-321.
- KOZŁOWSKI, A.; METZ, P. & ESTRADA, H. (1984): Contrary conditions of the origin of emeralds from Somondoco, Colombia, and varieties of beryl from lower Silesia, Poland.- *In: ROEDDER, E. (ed.)*, *Fluid Inclusions Research*, 19. p. 240.
- KOZŁOWSKI, A.; METZ, P. & ESTRADA, H. (1988): Emeralds from Somondoco, Colombia: Chemical Composition, fluid inclusions and origin.- *Neues Jahrbuch Mineralogie Abhandlungen*, 159 (1), pp. 23-49.
- LOWENSTAM, H. A. (1964): Sr/Ca ratio of skeletal aragonites from the recent marine biota at Palau and from fossil gastropods.

- In*: CRAIG; MILLER; WASSERBURG (eds.).- Isotopic and Cosmic Chemistry, p.114-132., Amsterdam, North-Holland Publications Co.
- LOWENSTEIN, T. & SPENCER, R. (1990): Syndepositional origin of potash evaporites: Petrography and fluid inclusions evidence.- *The American Journal of Science*, 290 (1), p. 1-42.
- MCCULLOCH, M. T. (1989): Crust mantle recycling: Inputs and Outputs.- *In*: HART, S. R. & GLEN, L. (eds.), *Crust/Mantle recycling at convergence zones*, p. 203-213. London, Kluwer Academic Publishers.
- MORENO, J. M. (1985): Petrography and stratigraphy of the lower cretaceous Rosablanca and Cumbre formations, Utiaca sandstone and Murca sandstone (Murca Formation), Cordillera Oriental, Colombia.- South Carolina, 95 p. (Master of Science-University of South Carolina).
- NICOLAYSEN, D. (1961): Graphic interpretation of discordant age measurement of metamorphic rocks.- *New York Academy of Sciences*, 9 (12), p. 198-206.
- ORDÓÑEZ, F. H. R. (1993): Mineralogía, inclusiones fluidas e génesis de esmeraldas de las jazidas de Chivor, Coscuez, Muzo, Pacho e Yacopí, Colombia.- Sao Paulo, 134 p. (Dissertación de Mestrado-Instituto de Geociências/USP).
- ROEDDER, E. (1984): Fluid inclusions.- *Reviews in Mineralogy*, 12, pp. 1-264.
- SALES, A. M. (1997): Desarrollo de una metodología alternativa, mediante el uso de Spike combinado, del método de datación geocronológico Rb/Sr: Aplicación al basamento granítico de Loma Porlada, Tafi del Valle, Tucumán, Argentina.- Tucumán, 170 p. (Tesis de Doctorado - Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia/UNT).
- SCHWARZ, D. (1992): The Chemical Properties of Colombian emeralds.- *The Journal of Gemmology*, 23 (4), pp. 225-233.
- SHATSKIY, V. S.; LEBEDEV, A. S.; PAVLYUCHENKO, T. L.; KOVALEVA, O. A.; KOZ'MENKO, O. A.; YUDIN, A. N. & BELOV, N. V. (1981): Conditions for entry of alkali cations into beryl.- *Geokhimiya*, 3 m, pp. 351-360.
- TAYLOR, P. H. & SHEPPARD, M. F. (1986): Igneous rocks: I. Processes of isotopic fractionation and isotope systematics. *In*: VALLEY, J.; TAYLOR, H.; O'NEIL, J. (eds.), *Stable Isotopes In High Temperature Geological Processes*. Blacksburg, Virginia.- *Reviews in Mineralogy*, 16, pp. 227-269.
- TUREKIAN, K. (1964): The marine geochemistry of strontium.- *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28, pp. 1479 - 1496.
- VERGARA, S. L. (1997): Cretaceous Black Shale in the Upper Magdalena Valley, Colombia. New Organic Geochemical results (Part II).- *The Journal of South American Earth Sciences*, 10 (2), pp. 133-145.
- VIDAL, P.; LASNIER, B.; POIROT, J. (1992): Determination of the age and origin of emeralds using Rubidium-Strontium analysis.- *The Journal of Gemmology*, 23 (4), pp. 198-200.
- WILLIAMS, J. H. (1968): Least-squares fitting of a straight line.- *Canadian Journal of Physics*, 46, pp. 1845-1847.
- ZAFRA, M. (1996): Estudio geológico y geoquímico de un área en el sector sureste del cinturón esmeraldífero (Departamentos de Cundinamarca y Boyacá).- Bogotá, 74 p. (Tesis de Grado-Departamento de Geociencias, Universidad Nacional de Colombia).

*Manuscrito recibido, Mayo de 1999*