

Difracción Policristalina en la Caracterización de Gemas y sus Inclusiones

/ LUIS E. OCHANDO GÓMEZ (1,*), ROSA MORENO GARCÍA (1), LAURA LEÓN-REINA (2), JOSÉ M. COMPAÑA (3), ÁNGELES G. DE LA TORRE (3), MIGUEL Á. G. ARANDA (3)

(1) Departamento de Geología e Instituto de Reconocimiento Molecular y Desarrollo Tecnológico IDM, Campus Burjassot, Universitat de València, 46100 Burjassot, Valencia (España)

(2) Servicios Centrales de Investigación, Universidad de Málaga, 29071 Málaga (España)

(3) Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Málaga, 29071 Málaga (España)

INTRODUCCIÓN.

En el estudio de un mineral de calidad gema, además de otras propiedades físicas y ópticas que ayudan a su análisis, clasificación e identificación, se da una especial importancia al reconocimiento de las inclusiones presentes.

En un sentido muy amplio, las inclusiones pueden ser definidas como partículas de materia extraña o irregularidades en la masa del mineral. Estas irregularidades pueden presentarse en estado sólido, líquido o gaseoso. Profundizando un poco más, algunas clasificaciones hablan de minerales cristalinos, cavidades rellenas de algún fluido o simplemente vacías, fracturas internas, o diagramas de crecimiento que provocan algunos efectos ópticos peculiares.

Independientemente del tipo o naturaleza de la inclusión, es obvio que están englobadas o incluidas en la masa de las gemas o piedras preciosas.

El estudio de las inclusiones presentes en un mineral de calidad gema es importante por varios motivos:

- Es uno de los factores que determina la calidad y valor de la gema.
- Son un rasgo distintivo de gemas importantes, como las piedras con asterismo o efecto ojo de gato.
- Pueden proporcionar mucha información de valor científico en lo que respecta al origen de las gemas e incluso en ocasiones a identificar su procedencia.
- Disponer de un “mapa” de las inclusiones de una gema puede favorecer la identificación posterior en caso de robo.
- Las inclusiones permiten en gran medida, determinar si una gema es

de origen natural o sintético.

Una descripción detallada de los tipos de inclusiones y de los criterios para su clasificación, así como del uso del instrumento fundamental para su análisis, el microscopio óptico, se puede ver en *Gübelin & Koivula, 1986, 2005, 2008*, y una breve historia de la investigación en inclusiones en *Hughes, 1997*.

El estudio y caracterización de inclusiones cristalinas se realiza habitualmente en un laboratorio gemológico convencional con un microscopio óptico, atendiendo a características como el color, la forma del microcristal, su disposición o el mineral en que se presenta. Sin embargo, en ocasiones no es suficiente para una correcta identificación de la inclusión. Se han empleado diferentes técnicas para este propósito: microespectrometría láser Raman (*Koivula & Chadwick, 2008; Renfro, 2010*), análisis por microsonda electrónica (*Tagliani et al., 2010*), irradiación UV para revisar la luminiscencia (*Karamelas et al., 2010*), catodoluminiscencia (*Boiron et al., 1992*) o el microanálisis por fluorescencia de rayos X. Además, también se ha usado la difracción de rayos X sobre muestras policristalinas en la identificación de inclusiones (*Gübelin & Koivula, 1986, 2005, 2008*). Implica una manipulación y parcial destrucción de la gema, ya que hay que romper y extraer una pequeña inclusión para reducirla a polvo. Se obtiene después el difractograma del mismo y se compara con los de la base de datos del Powder Diffraction File (PDF) (www.icdd.com). También se ha utilizado este procedimiento para la caracterización de materiales gemológicos policristalinos con radiación $\text{CuK}\alpha$, incluso para determinar polimorfos o

analizar la microestructura (*Ghisoli et al., 2010; Hatipoglu et al., 2010*).

Se presenta en esta comunicación el uso de la difracción de polvo con rayos X para penetrar a una cierta profundidad dentro de una gema tallada usando radiación de Mo. De este modo las inclusiones se pueden caracterizar sin dañar la gema. Para asegurar la fiabilidad y eficacia de la técnica, se presentan varios ejemplos.

MATERIALES Y MÉTODOS.

Las gemas estudiadas pertenecen a la colección gemológica didáctica del Departamento de Geología de la Universitat de València. Las microfotografías fueron tomadas con un estereomicroscopio Olympus SZX7 equipado con una cámara Olympus SC30. Los difractogramas fueron obtenidos con un difractómetro PANalytical X'Pert PRO MPD. Las gemas fueron situadas sobre un portamuestras especial que permite el alineamiento micrométrico controlado.



fig 1. Fotografías de las gemas seleccionadas con sus códigos y escala.

Se registraron dos conjuntos de datos usando radiación de cobre y de

palabras clave: Gemas, Inclusiones, Difracción policristalina.

key words: Gems, Inclusions, Powder diffraction.

molibdeno, ambos a 45 kV y 40 mA.

Para los difractogramas de Cu se empleó un monocromador híbrido compuesto de una espejo parabólico de W/Si y un cristal plano de Ge (220) que consigue un haz estrictamente monocromático de $\lambda=1.54059 \text{ \AA}$. El rango de medida fue de 5.0 a $80.0 \text{ }^\circ 2\theta$ con un paso de $0.0167 \text{ }^\circ 2\theta$ y un tiempo global de registro de aproximadamente 4 h.

Los difractogramas de Mo se tomaron con radiación $\text{MoK}\alpha_{1,2}$ ($\lambda=0.7093$ y 0.7135 \AA) en un rango de 2.0 a $35.0 \text{ }^\circ 2\theta$, con un paso de $0.0167 \text{ }^\circ 2\theta$ y un tiempo de registro de 1 h aprox.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En primer lugar, creemos que es importante destacar que en vez de difracción de polvo, la técnica utilizada en este trabajo queda mejor descrita indicando que es difracción policristalina, ya que en éste caso las muestras son ejemplares compactos y de cierto volumen. Esta metodología no destructiva se puede aplicar al principal constituyente de la gema solo si es policristalina.

Además, ésta técnica se puede aplicar para la caracterización de inclusiones si son cristalinas. Cavidades, fluidos e inclusiones sólidas amorfas no se pueden estudiar por esta metodología. Por otra parte, la cantidad de microcristales de la inclusión no cumple el requerimiento común de “la presencia de un número infinito aleatorio de micropartículas” para que los datos de DRX registrados coincidan con los datos estándar de DRX de la base de datos PDF del ICDD. Por tanto, la metodología identifica la inclusión a partir de las posiciones de los picos de difracción y no a partir de sus intensidades relativas. En segundo lugar, queremos señalar que para el registro de los difractogramas con radiación de Cu se ha empleado una radiación estrictamente monocromática, lo que reduce la intensidad difractada que llega al detector. Este pequeño inconveniente se compensa con unos picos más definidos y por tanto con una minimización del solapamiento de las reflexiones.

A modo de ejemplo vamos a comentar los resultados de las gemas 815 (Fig. 1). El ejemplar 815 es un cuarzo cristal de roca con inclusiones de rutilo en forma de agujas, de fácil

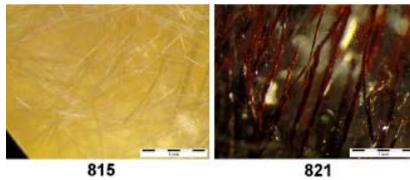


fig 2. Fotografías de las inclusiones de las gemas comentadas en este resumen a modo de ejemplo.

2). Por ello, además, se emplea como gema de prueba.

Los diagramas de difracción policristalina con rayos X de laboratorio, tanto con radiación de Cu como con Mo se muestran en las Figs. 3a y 3b respectivamente. Los picos de difracción se indican con las abreviaturas usuales en Mineralogía (Kretz, 1983). Del análisis de esos difractogramas se sacan las siguientes conclusiones: (a) las posiciones de los picos coinciden con las esperadas de PDF-01-070-3755 para el cuarzo y de PDF-01-089-4202 para el rutilo (ICDD, 2004); (b) las intensidades de los picos no se ajustan a las indicadas en la base de datos PDF al no haber suficientes microcristalitos difractando; (c) los picos de las inclusiones de rutilo son mucho más evidentes en el difractograma de Mo. La mayor penetración en profundidad de la $\text{K}\alpha$ del Mo permite obtener más picos y de mayor intensidad correspondientes al rutilo.

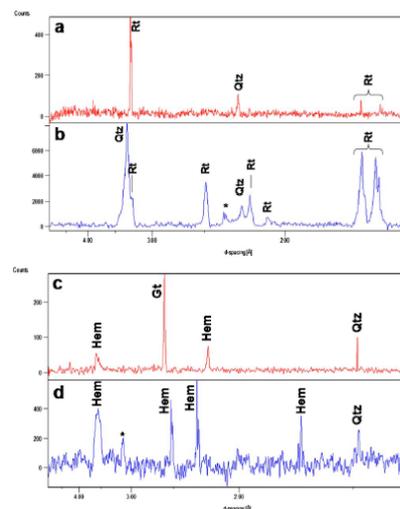


fig 3. Difractogramas de las gemas 815 (a y b, con Cu y Mo) y 821 (c y d, con Cu y Mo).

La gema 821 es un cuarzo cristal de roca con inclusiones denominadas “patas de escarabajo” (ver Fig. 2), que en realidad es un óxido de hierro. Sin embargo, no es posible identificar la fase (usualmente goethita o hematites) a partir de la microfotografía. Los difrac-

togramas de Cu y de Mo se muestran en las Figs. 3c y 3d, respectivamente. El diagrama de Cu muestra, además de los picos del cuarzo, dos picos de hematites (PDF-01-089-8104) y uno que parece de goethita (PDF-01-081-0463) (ICDD, 2004). Sin embargo, el diagrama de Mo, radiación mucho más penetrante, muestra muchos más picos de hematites y ninguno de goethita. Por tanto, se puede concluir que la inclusión de óxido de hierro de esta muestra es principalmente hematites. Se darán más ejemplos en la comunicación.

REFERENCIAS.

Boiron, M.C., Essarraj, S., Sellier, E., Cathelineau, M., Lespinasse, M., Poty, B. (1992): Identification of fluid inclusions in relation to their host microstructural domains in quartz by cathodoluminescence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 175-185.
 Ghisoli, C., Caucia, F., Marinoni, L. (2010): XRPD patterns of opals: A brief review and new results from recent studies. *Powder Diffraction*, **25**, 274-282.
 Gübelin, E. & Koivula, J.I. (1986): *Photoatlases of Inclusions in Gemstones (ABC, Zurich)*, Vol.1.
 Gübelin, E. & Koivula, J.I. (2005): *Photoatlases of Inclusions in Gemstones (Opinio, Basel)*, Vol.2.
 Gübelin, E. & Koivula, J.I. (2008): *Photoatlases of Inclusions in Gemstones (Opinio, Basel)*, Vol.3.
 Hatipuglu, M., Tuncer, Y., Kibar, R., Cetin, A., Karali, T., Can, N. (2010): Thermal properties of gem-quality moganite-rich blue chalcidony. *Physica B: Condensed Matter*, **405**, 4627-4633.
 Hughes, R.W. (1997): *Ruby and Sapphire (RWH, Boulder, CO)*, Chap. 5.
 ICDD (2004). *Powder Diffraction File*, edited by W.F. McClune, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, Pennsylvania.
 Karampelas, S., Hardy, P. & Fritsch, E. (2010): A large hydrogen-rich diamond with a cuboid phantom cloud. *Gems.Gemol.*, **46**, 64-65.
 Koivula, J.I., Chadwick, K.M. (2008): Scapolite with diopside inclusions. *Gems. Gemol.*, **44**, 277
 Kretz, R. (1983): Symbols for rock-forming minerals. *Am. Mineral.* **68**, 277-279.
 Renfro, N. (2010): Hanksite as a gem material. *Gems. Gemol.*, **46**, 60-61.
 Tagliani, S.M., Macri, M., Stellino, S., Maras, A., Serracino, M. (2010): Churrasco quartz with tourmaline and chamosite inclusions from Brazil. *Gems. Gemol.*, **46**, 63.