

APLICACIÓN DEL SISTEMA LA-ICP-MS (LASER ABLATION-INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-MASS SPECTROMETRY) AL ANÁLISIS DE BERILIO EN CORINDONES

Juan S. Cózar^{*}, Mercedes Castillo Carrión^{}**

^{*}*Laboratorio de Análisis e Investigación de IGE-MINAS*

^{**}*Laboratorio de ICP-MS del IGME*

Los avances conseguidos en lo relativo a la manipulación de los defectos en las estructuras cristalinas han sido aplicados muy especialmente a los materiales gemológicos. Hoy es cada vez más difícil encontrar en el mercado ejemplares de corindón (rubí y zafiro) que no hayan sufrido, al menos, algún tratamiento térmico.

Uno de los procesos de tratamiento más graves aplicados a los corindones es el conocido como “difusión térmica”. Mediante este procedimiento se consigue introducir distintos elementos (Fe, Ti, Cr, etc) en la estructura cristalina, elementos que son los típicos causantes del color natural. El poder de penetración de estos elementos es muy limitado, quedando confinados en una zona superficial relativamente delgada, por lo que estas gemas suelen ser identificadas con facilidad por un experto utilizando las técnicas gemológicas convencionales.

En diciembre de 2001 apareció en el mercado de Bangkok una gran cantidad de corindones naranja-rosa tratados, muy parecidos a los típicos “padparadscha” [1]. En el análisis al microscopio se observaron raras tonalidades naranjas y amarillas rodeando núcleos rosas indicadoras de un proceso de difusión a través de la piedra a elevadas temperaturas.

En enero de 2002 Steven Novak [2] analizó las muestras por SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) y detectó la presencia de berilio en concentraciones aproximadas de 4 a 15 ppm.

La difusión de berilio en el corindón crea componentes de color amarillo, naranja o marrón. Los efectos de este proceso hacen que los corindones de colores pálidos o casi incoloros adquieran tonos amarillos y naranjas, importantes bajo el punto de vista comercial. Zafiros rosa se vuelven “padparadscha”, rubíes azulados cambian a un delicado color rojo y zafiros azules muy oscuros adquieren un color más atractivo, colores que, de ser naturales, serían también más raros y caros. Por ello es tan importante para los laboratorios gemológicos poder diferenciar de manera objetiva estos ejemplares.

Hay que considerar que la detección de un elemento tan ligero como es el berilio, en cantidades tan pequeñas y por un método no destructivo, hace la labor extraordinariamente difícil, teniendo en cuenta que las técnicas utilizadas para el análisis de otros elementos, basadas en la espectroscopia de rayos X (EDXRF, SEM-EDS y EMPA) no sirven para este objetivo, las dos primeras están limitadas en cuanto a la detección y medida de elementos ligeros no detectando el berilio, la tercera sí detecta este elemento pero las cantidades que hay que analizar están muy por debajo del límite

de detección del instrumento. Hasta ahora se conocen tres técnicas capaces de analizar berilio en la superficie de un sólido: SIMS, LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) y LA-ICP-MS (Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) [3][4]. Cualquiera de estas técnicas produce un “daño” microscópico superficial (Fig. 1) que de momento no hay más remedio que asumir [5].

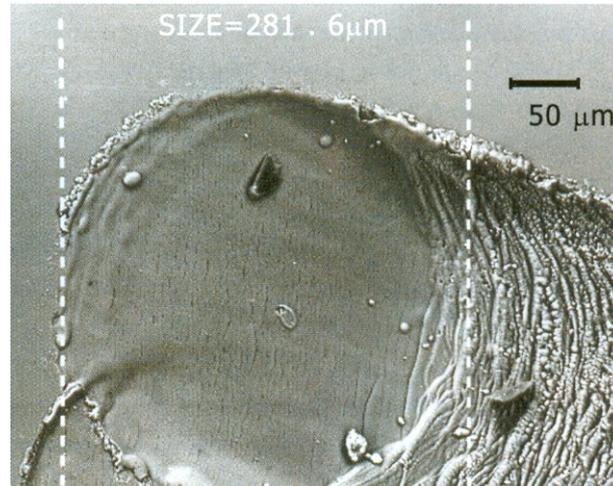


Fig. 1.- Huella microscópica generada por el láser. Imagen SEM de electrones secundarios. J.S.Cózar (CIEMAT)

Actualmente se están investigando por distintos grupos, a nivel internacional, otros métodos que sean eficaces para detectar este tratamiento y que pueda ser aplicado de manera rutinaria a todos los ejemplares si fuera necesario, sobre todo teniendo en cuenta que se está esperando una segunda generación de procesos de tratamiento con la que se pretende reducir o eliminar aquellos aspectos que hasta ahora inducen a sospechar de un tratamiento por difusión de berilio.

La combinación de la ablación láser con el ICP-MS ha sido ampliamente utilizada para determinaciones multi-elementales y análisis isotópicos de materiales sólidos [6] [7]. En el proceso de ablación láser, la muestra es colocada en una celda de ablación, que no necesita estar bajo vacío, y una diminuta porción de su superficie es vaporizada usando pulsos de alta energía de un haz láser que es dirigido a través del objetivo de un microscopio petrográfico modificado. La superficie de la muestra es observada mediante una cámara CCD montada en el microscopio, permitiendo una localización precisa del láser. Los pulsos de láser producen átomos excitados, iones, moléculas y partículas sólidas (Fig. 2) que son proyectadas desde el porta-muestras y en forma de aerosoles son transportadas por argón o helio al plasma del ICP-MS. Un espectro de masas consiste en una serie de picos que representan la distribución de los componentes de la muestra (átomos o moléculas) por su relación masa a carga. Las intensidades relativas de varios isótopos en el espectro proporcionan análisis químicos semicuantitativos [8]. Para obtener resultados cuantitativos, los análisis de una muestra deben ser calibrados utilizando un patrón externo de composición conocida.



Fig. 2.- Microparticulado producido por ablación. Imagen SEM de electrones secundarios. J.S.Cózar CIEMAT

Un problema importante es la ausencia en estos momentos de patrones adecuados que permitan una correcta cuantificación analítica. Para obtener unos datos cuantitativos correctos en corindones gema, el patrón externo debería consistir en una muestra bien caracterizada de corindón sintético ultra-puro dopado con berilio. Se están consiguiendo algunos patrones utilizando el método de implantación iónica de ciertos elementos, entre ellos el berilio, en la superficie de corindón sintético, pero todavía no están al alcance de cualquier laboratorio. De momento se están utilizando los standards de vidrio de la serie NIST (National Institute of Standards and Technology), con los que los resultados muestran algún error por defecto pero son suficientes para demostrar la existencia de tratamiento.

Hasta finales de 2005 no se tenía ninguna noticia de la existencia de algún tipo de corindón natural con berilio de origen natural, por lo que la presencia de este elemento constituía una prueba evidente de tratamiento. Sin embargo en marzo de 2006, el AIGS de Bangkok inició un proyecto de investigación sobre este tema en el que colaboraron varios laboratorios gemológicos y centros de investigación. El objetivo del proyecto era el estudio de numerosos zafiros del yacimiento de Ilakaka (Madagascar), tratados con berilio en Chanthaburi, aplicando la técnica de LA-ICP-MS. El rango de concentración de berilio encontrado variaba entre 1 y 20 ppm. También se analizaron en noviembre del mismo año numerosos zafiros azules del mismo yacimiento, no tratados. La sorpresa fue que parte de estos zafiros contenían berilio [9]. Estos mismos análisis revelaron que los zafiros que contenían berilio también mostraban altas cantidades de niobio y tántalo, lo cual abría una puerta de esperanza para poder diferenciarlo del berilio introducido artificialmente. La posible correlación de berilio natural con estos últimos elementos, si se llega a confirmar, serviría como prueba para diferenciar los zafiros azules que han sido tratados con berilio de los que contienen este elemento de forma natural.

En los últimos meses de este año, el Laboratorio de IGE-MINAS y el Laboratorio de ICP-MS del IGME han trabajado conjuntamente en la optimización de esta aplicación para conseguir conocer los parámetros más adecuados que permitan buena fiabilidad analítica a la vez que mínimo “daño” en la gema. También se han analizado varios elementos traza (Be, Nb y Ta) en zafiros anaranjados y amarillos naturales tratados con Be, rubíes y zafiros sintéticos y zafiros azules naturales no tratados uno de ellos procedente de Ilakaka, con el objeto de contribuir en la búsqueda de métodos de

diferenciación. El resultado más relevante, desgraciadamente, es que el último zafiro mencionado rompe la correlación esperanzadora expuesta anteriormente, lo que invita a ser más precavidos en la emisión de los dictámenes y a continuar trabajando con más intensidad en esta línea de investigación.

Metodología

Se ha empleado un equipo de ICP-MS de Agilent Technologies modelo 7500ce y un sistema de ablación láser de Nd:YAG de 266 nm CETAC modelo LSX-200 (Figs. 3 y 4).

Para la optimización inicial del equipo se han utilizado los patrones de la serie NIST (SRM610 y SRM612).



Fig. 3.- Sistema LA-ICP-MS del IGME (Laboratorio de Tres Cantos)

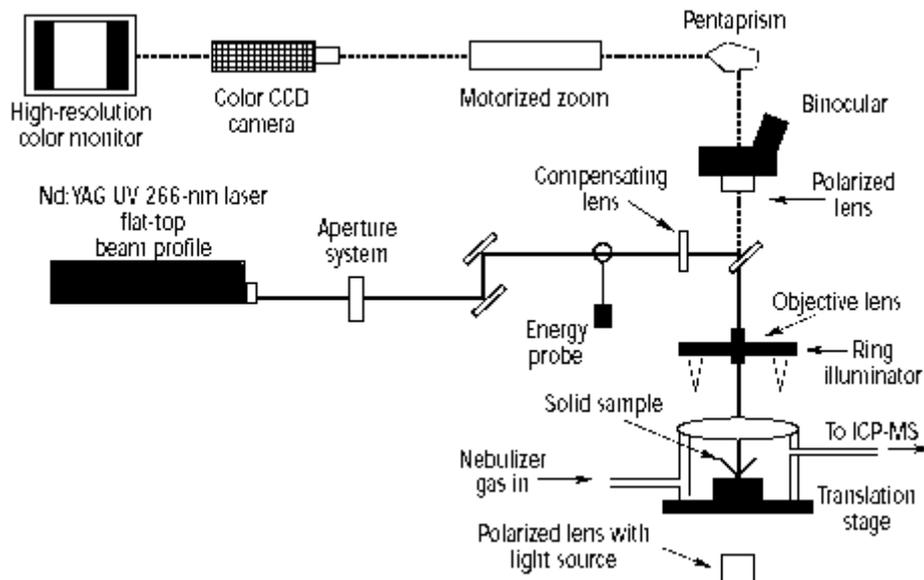


Fig. 4.- Esquema de funcionamiento del sistema de ablación láser

Uno de los principales problemas a controlar en esta técnica es el fraccionamiento elemental, para ello se ha empleado Helio (1 L/min) en la cámara de ablación en lugar de Argon [3] y se ha hecho preablación [4].

En la tabla 1 se recogen los parámetros utilizados en el equipo durante los análisis.

TABLA 1

LA				ICP-MS			
Analysis		Preablation		Condiciones del plasma		Q-Pole Parameters	
Laser Energy	20	Laser Energy	10	RF Power	1500 W	AMU Gain	127
Frecuency	10 Hz	Frecuency	10 Hz	Rf Matching	1,68 V	Amu Offset	129
Defocus	2000 μm	Defocus	2000 μm	Sample depth	4,3 mm	Axis Gain	0,9996
spot	4, 5, 6 y 7	spot	4, 5, 6 y 7	Torch-H	0,2 mm	Axis Offset	-0,01
Cráter		Cráter		torch-V	0,1 mm	QP Bias	-3 V
shoots	200	shoots	80	Carrier gas	0,87 L/min		
Raster		Raster		Ions Lenses		Octopole Parameters	
velocity	10 $\mu\text{m/s}$	velocity	10 $\mu\text{m/s}$	Extract 1	-2 V	Octp RF	200 V
				Extract 2	-110 V	Octp Bias	-6 V
				Omega Bias-ce	-16 V	Detector Parameters	
				Omega Lens-ce	3,2 V	Discriminator	8 mV
				Cell Entrance	-46 V	Analog HV	1770 V
				QP Focus	5 V	Pulse HV	1010 V
				Cell Exit	-48 V		

Dado el valor económico de las muestras se estudia la optimización de los parámetros del láser para que el “daño” causado durante el análisis sea el menor posible. En este sentido se ha estudiado que tamaño mínimo de spot a aplicar y qué

modo de análisis raster (barrido) o cráter (estático). Para estudiar esta optimización se han empleado dos zafiros naturales tratados con berilio, uno amarillo y otro naranja. Se ha ensayado con spot de 4, 5, 6 y 7 (100, 200, 260 y 300 micras). También se han realizado ensayos para comprobar la posible influencia que pueda tener en la señal analítica el tiempo de exposición al láser.

Posteriormente, utilizando estas condiciones, se ha analizado berilio en las siguientes muestras: 1 zafiro naranja natural talla pera mixta tratado con Be de 0,70 ct; 1 zafiro naranja natural talla oval mixta tratado con Be de 0,86 ct; 2 zafiros azules naturales talla redonda mixta de 2,57 y 2,60 ct; 1 zafiro azul natural talla oval mixta procedente del yacimiento de Ilakaka (Madagascar) de 1,10 ct; 1 rubí natural talla oval mixta tratado térmicamente de 1,05 ct; 1 rubí sintético flux Chatham monocristal en bruto de 3,03 ct; 1 rubí sintético melt Verneuil talla baguette de 6,81 ct; 1 zafiro azul sintético melt Verneuil talla oval mixta de 2,30 ct. En la Fig. 5 se muestra parte de las gemas preparadas para ser introducidas en la celda de ablación.



Fig. 5.- Algunas de las muestras preparadas junto con los NIST de referencia

Finalmente se realizaron análisis de niobio (Nb-93) y tántalo (Ta-181) en todas las muestras.

Resultados

En la tabla 2 y en las figuras 6 y 7 se muestran los resultados del estudio realizado sobre la influencia en las señales analíticas de los siguientes parámetros: diámetro del cráter; modo de trabajo (raster o cráter); tiempo de exposición al láser.

TABLA 2

diámetro (µm)	AMARILLO						NARANJA					
	cráter Intensidad (cuentas)	sd	rsd	raster Intensidad (cuentas)	sd	rsd	cráter Intensidad (cuentas)	sd	rsd	raster Intensidad (cuentas)	sd	rsd
100	863	381	44	1124	401	36	519	260	50	754	248	33
200	3533	659	19	3338	680	20	2055	461	22	2512	578	23
260	6619	1053	16	9770	1690	17	5130	848	17	3185	646	20
300	5751	1140	20	6080	1104	18	5452	902	17	3836	856	22

Como se puede observar en la tabla 2, con un diámetro de spot de 100 micras la rsd (desviación standard en %) de la señal es el doble que la obtenida en los demás ensayos, por lo que se desestima esta opción. Entre los restantes ensayos no hay diferencia significativa en la rsd de las señales, siendo seleccionada por lo tanto la que corresponde a un diámetro menor, 200 µm.

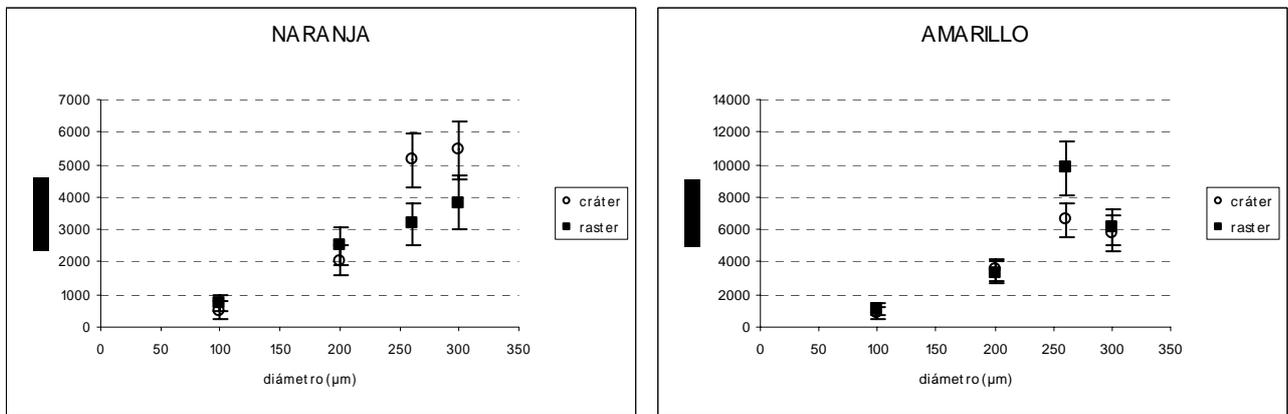


Fig.6.- Influencia del modo raster o cráter en los zafiros naturales tratados con Be de colores naranja y amarillo

Apoyándose en los datos de la fig. 6 es evidente que con cualquier modo de trabajo, para el uso del spot elegido de 200 µm, no hay diferencias notables en el nº de cuentas obtenido, por lo que se elige el modo cráter con el que se produce menos “daño” a la muestra.

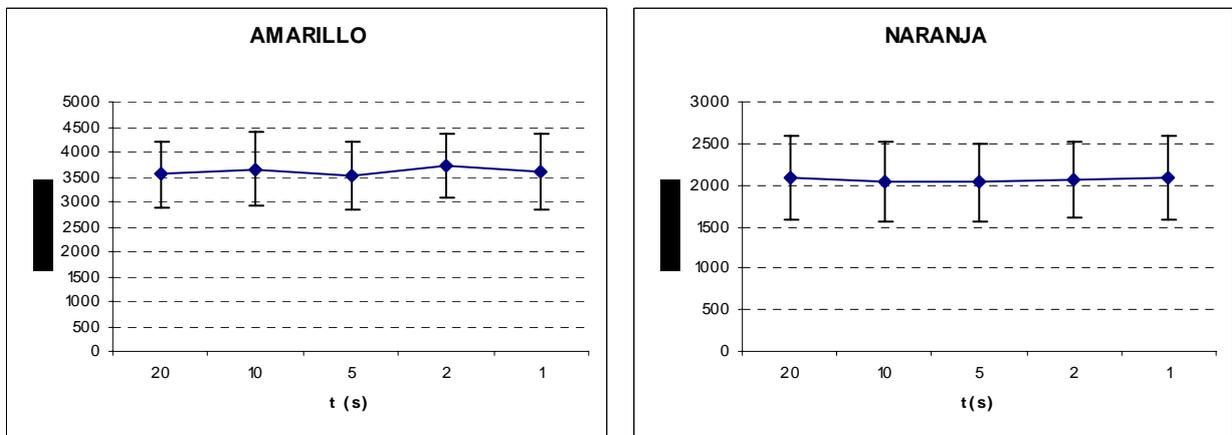


Fig.7.- Influencia del tiempo de exposición en los zafiros naturales tratados con Be de colores naranja y amarillo

En la fig. 7 se puede comprobar claramente que no varía la señal al disminuir el tiempo de análisis, por lo que se decide emplear el menor tiempo posible (1 seg.) siempre pensando en “dañar” lo menos posible la muestra.

En el diagrama espectral de la fig. 8 se aprecia el comportamiento de todas las muestras ante la señal de berilio, utilizando las condiciones seleccionadas en base a los ensayos anteriores. Como puede comprobarse contienen berilio los zafiros anaranjados y el amarillo tratados por difusión de Be. Sorprendentemente también presenta esta característica el rubí sintético flux Chatham, que aunque en muy pequeñas cantidades se puede apreciar perfectamente en el espectro de la fig. 9. El resto de las muestras no contienen Be.

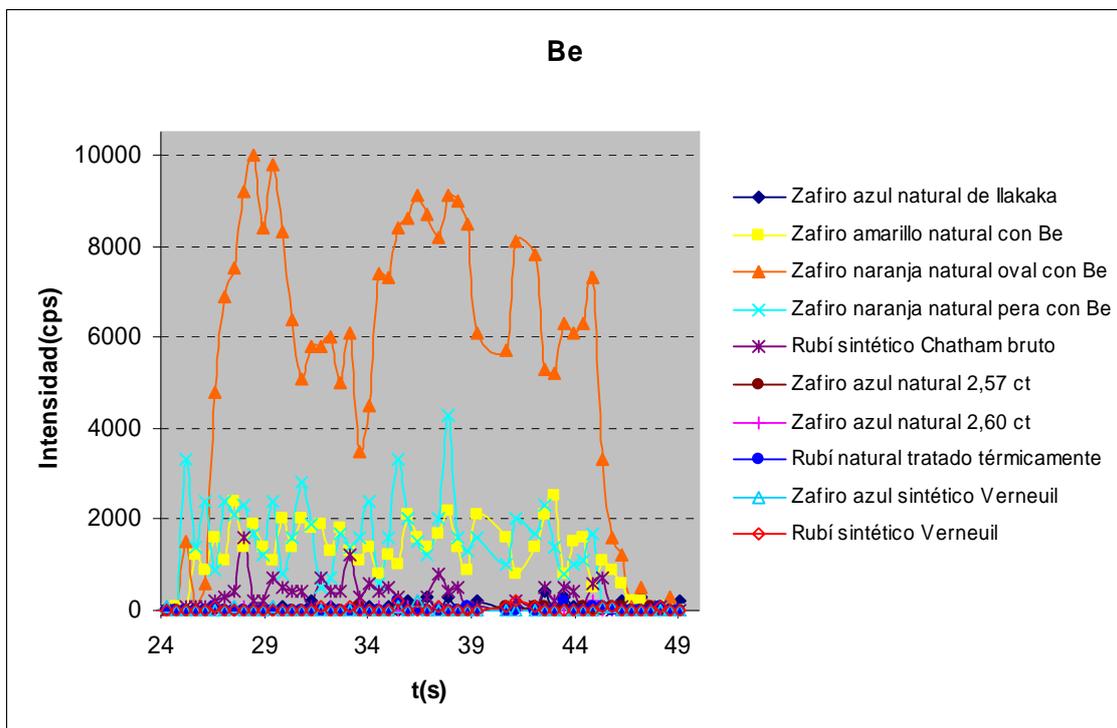


Fig.8.- Comparación de las señales de berilio de todas las muestras analizadas

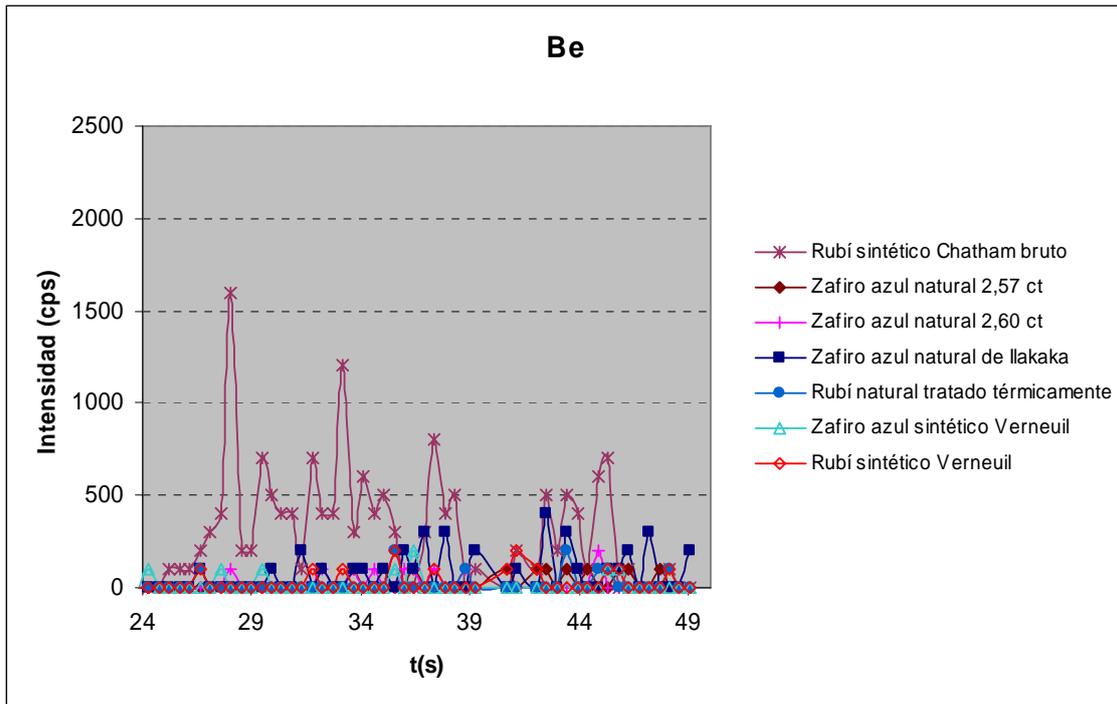
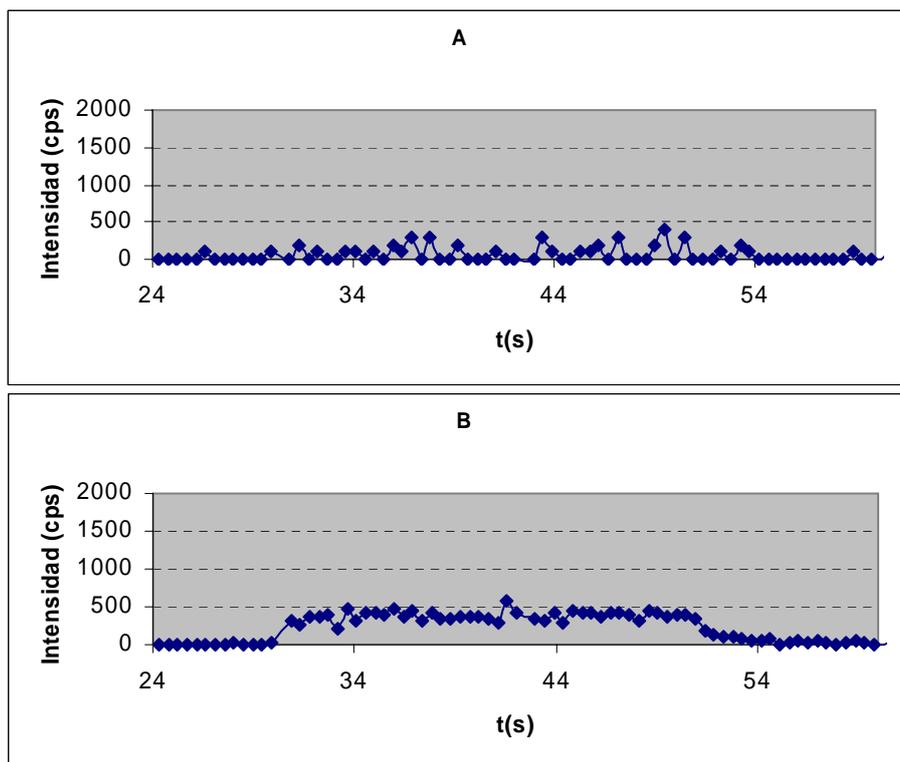


Fig. 9.- Presencia de berilio en el rubí sintético de proceso flux Chatham

Son de gran interés los datos aportados por los análisis del zafiro azul natural procedente de Ilakaka no tratado con Be y del zafiro anaranjado natural de talla oval tratado con este elemento. La fig. 10 demuestra que el primero no contiene Be pero contiene Nb y Ta. Sin embargo el zafiro anaranjado contiene los tres elementos (Fig. 11).



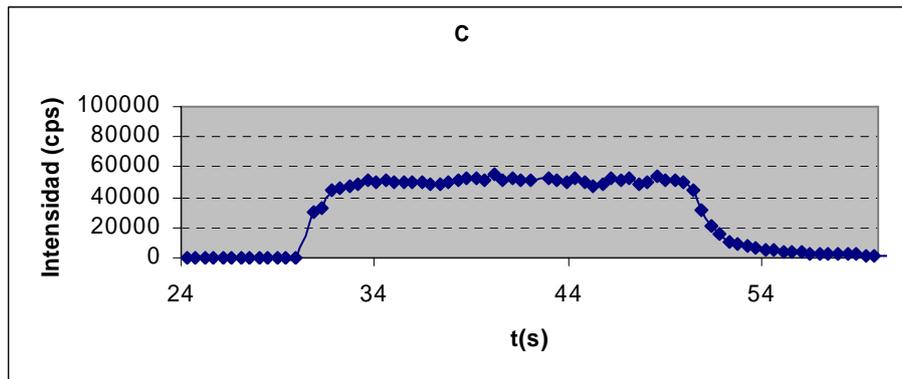


Fig. 10.- Análisis en el zafiro azul natural de Ilakaka no tratado con berilio. Se detecta la presencia de Nb (B) y Ta (C). No se aprecia Be (A)

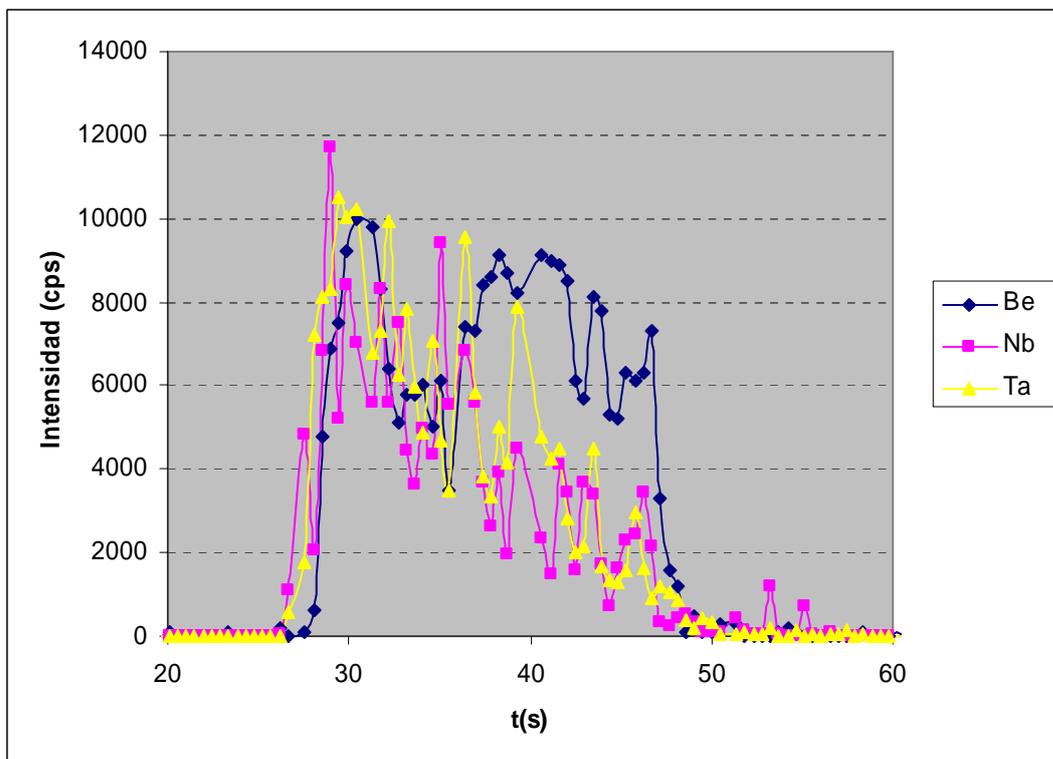


Fig. 11.- Análisis en el zafiro anaranjado natural, de talla oval mixta, tratado con berilio. Se detecta la presencia de Be, Nb y Ta

Conclusiones

Se han encontrado los parámetros adecuados que permitan análisis correctos por LA-ICP-MS en corindones de calidad gema, reduciendo al máximo posible el “daño”, pudiendo considerar la técnica en estas condiciones como “casi no destructiva”. De todos modos, vistos los resultados obtenidos, hay que ir asumiendo que a este tipo de

análisis se van a tener que someter por rutina la mayoría de los rubíes y zafiros que se mueven en el comercio. Teniendo esto en cuenta no estaría de más proponer la siguiente alternativa: realizar siempre que sea posible los análisis en el filetín de las gemas produciendo dos o tres cráteres que compongan un código. De este modo se podría saber si una gema en cuestión cumple este requisito analítico.

El hallazgo de berilio en el corindón sintético flux y no en los sintéticos melt abre la posibilidad de un posible parentesco de este elemento con alguno de los que componen el flux (polimolibdatos de litio). Este hecho induce también a pensar que no sería tan raro encontrar berilio, en los rangos de concentración que muestran los corindones tratados por difusión de este elemento, en corindones naturales no tratados procedentes de distintos yacimientos del panorama mundial.

La ausencia de berilio en el zafiro azul natural de Ilakaka deja en entredicho la posible asociación de este elemento con la pareja Nb-Ta, quedando de nuevo pendiente de resolver el grave problema planteado con la aparición de los zafiros con berilio de origen natural procedentes de este yacimiento de Madagascar. De momento los únicos dictámenes que se pueden considerar verdaderamente fiables son aquellos que se fundamentan en una combinación de datos basados en: rasgos morfológicos que demuestran tratamiento térmico a muy altas temperaturas, distribución marcadamente zonal del color y presencia de berilio. Cualquiera de estos datos por si solos no son suficientes para demostrar la presencia de un proceso de difusión de berilio.

Es evidente que hay que seguir investigando intensamente en esta línea puesto que en el mercado de gemas empiezan a aparecer abundantes corindones que no muestran los rasgos morfológicos mencionados anteriormente.

Agradecimientos

Este trabajo está contemplado dentro del acuerdo de colaboración científica entre el IGE y el IGME. Los autores hacen constar su agradecimiento al CIEMAT. Así mismo a D. Antonio Negueruela por su colaboración en la localización y cesión de algunos de los ejemplares analizados.

Referencias

- [1] Scarratt K. Orange-pink sapphire alert. *American Gem Trade Association*, www.agta.org/consumer/gtclab/orangesapphirealert.htm. 2002.
- [2] Emmett J.L., Scarratt K., McClure S.F., Moses T., Douthit T.R., Hughes R., Novak S., Shigley J.E., Wang W., Bordelon O., Kane R.E. Beryllium diffusion of ruby and sapphire. *Gems&Gemology*, vol. 39, N° 2, pp. 84-135. Summer 2003.
- [3] Guillong M., Günter D. Quasi "non-destructive" laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry fingerprinting of sapphires. *Spectrochimica Acta Part B*, Vol. 56, N° 6, pp.1219-1231. 2001.
- [4] Abduriyim H., Kotawaki J. Sida Application note, http://www.chem.agilent.com/en-us/Search/Library/_layouts/Agilent/PublicationSummary.aspx?whid=37891. 2004.

- [5] Cózar J.S. Métodos analíticos para la determinación de berilio en los corindones tratados. *G+Instituto Gemológico Español*. N° 40, pp.66-68. 2005
- [6] Gray A.L. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry. *Analyst*, Vol. 110, N° 5, pp. 551-556. 1985
- [7] Arrowsmith P. Laser ablation of solids for elemental analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, Vol. 59, N° 10, pp. 1437-1444.1987
- [8] Tye C., Woods G., McCurdy E., Wilbur S. Semiquantitative analysis-7500 ORS as a powerful & rapid survey tool. *Agilent ICP-MS Journal*, N° 20, pp. 2-3. 2004
- [9] Pardieu V. Beryllium discovered in unheated sapphires. *InColor*.p.41. Fall-Winter 2007-2008
- [10] Guillong M., Günther D. *JAAS* , N° 17, pp. 831-837. 2002
- [11] Hirata and Nesbitt, *Geochim. Cosmochim. Acta*, N° 59, pp. 2491-2500. 1995