



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“MÉTODO DE FLUJO PARA SÍNTESIS
DE GEMAS; RUBÍ”

TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACIÓN
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA
P R E S E N T A
SHANTI MARÍA ORDÓÑEZ TELLO



MÉXICO, D.F.

ENERO 2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

Presidente: JAIME NORIEGA BERNECHEA

Vocal: PLINIO JESUS SOSA FERNÁNDEZ

Secretario: GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO

1er. Sup.: MARGARITA CHÁVEZ MARTÍNEZ

2° Sup.: IMELDA VELÁZQUEZ MONTES

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:
LABORATORIO 104, EDIFICIO F, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

Asesor del tema
GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO

Sustentante
SHANTI MARÍA ORDÓÑEZ TELLO

Agradecimientos

Al Dr. Gustavo Tavizón Alvarado.

Al Proyecto PAPIIT IN105207-3.

Al Subprograma 127 de Formación Básica en Investigación.

A los miembros de mi Jurado.

GRACIAS...

A todas las personas que han tenido un papel en mi formación, que me han ayudado a ver algo más, a entender cosas de la vida... y de este trabajo.

A mis papás, por el apoyo, el amor y el ejemplo.

A Fabián.

A toda la familia, a Gina y a Agustín.

A Alan, Diego, Paco y Bon por cada empujón, por cada momento, por las lágrimas y las risas.

A mis amigos de la vida, de la familia escogida.

A Lau... por las ayudas y los paseos.

A todos los que hicieron mi paso por la Facultad más fácil. A Oswaldo, Olmo, Ramón, Antonio, Alejandro, Baltazar, Manolo.

A Pilar.

A los niños del laboratorio, por hacer que mi vida se iluminara tanto, por llenarme y hacerme tan feliz. Por hacerme sentir como en casa en la Facultad al llegar al laboratorio y hacerme parte de ustedes. A Oli y al Chino, por todo, este trabajo sale de ustedes y están presentes en cada hoja... por cada detalle que contiene, gracias por todas las enseñanzas, por las críticas, por las canciones, por hacerme reír y compartir conmigo. Los quiero.

A Mel, Adriana y Paola, por lo compartido, por las pláticas y los diferentes puntos de vista. A Pepe, por los asilos, los desayunos, las pláticas y las opiniones. Al Artista.

A Gustavo, por creer en mí desde el principio. Por toda la fe que siempre tuviste en mí, por todo el apoyo para todo, por platicarme, por escucharme, por contar conmigo... por darme la oportunidad.

A Marco Gianni... por la ayuda, la crítica, el amor. Gracias.

INDICE

Objetivos	1
¿Qué es un mineral y cómo crece?	2
Sistemas cristalinos	8
Clasificación de los minerales	11
¿Gemas o minerales?	17
Gemas naturales	18
Propiedades físicas	18
Propiedades químicas	29
Clasificación de las gemas	30
Gemas sintéticas	33
Producción y desarrollo	35
Mercado	37
Diagramas de fases	40
Conceptos	40
Diagramas de fases	46
La importancia de los diagramas de fases en el crecimiento de cristales	48
Historia de los métodos de síntesis de gemas	51
Principales métodos de síntesis	53
Métodos de sustancia fundida	54
Método Verneuil	54
Método Czochralski o Pulling	57
Método Bridgman–Stockbarger	58
Método del crecimiento zonal	59
Método "Skull-melting" o "de la calavera"	60
Método de mezcla fundida o Flux	61
Métodos de solución acuosa (síntesis hidrotermal)	63
Altas presiones y temperaturas	65

El Rubí	66
Antecedentes	66
Historia de la gema y su síntesis	67
Características fisicoquímicas del rubí	69
La estructura del rubí y la causa de su color	70
El método Flux para síntesis de rubí	80
Observaciones y variaciones del método	89
Ejemplo de análisis de Rayos X para muestra de rubí natural vs sintético	91
Análisis general y conclusiones	93
Anexos	96
Fuentes	100

OBJETIVOS

El presente trabajo busca hacer una presentación y descripción de los cristales y las gemas desde un punto de vista químico; así como la diferencia que guardan con las gemas sintéticas, su importancia en el mercado y qué clase de problemáticas enfrentan.

Se pretende mostrar una visión general de los métodos más notorios que existen para sintetizar gemas con su historia y desarrollo hasta llegar a nuestros días.

Con base en un criterio propio de mi carrera, se ha pretendido hacer un análisis de la gema escogida (Rubí), con el que se pueda ver con un enfoque cristalográfico el porqué de su estructura, color y propiedades, que hacen de este compuesto un objeto apreciado, por un lado, y por otro, un material con las propiedades que lo han llevado a la cúspide de las aplicaciones tecnológicas como el ser el compuesto principal de un tipo de láser.

El enfoque del presente trabajo es hacia los aspectos descriptivos más generales y macroscópicos de la disolución sólida $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ y cómo se ha conseguido, industrialmente, imponer un tipo de defectos en un sistema, para conseguir el bello y fascinante material que es el Rubí.

Se desea, finalmente, mostrar la información reunida y compilada a fin de presentar una propuesta con la que se alcance un atisbo en el conocimiento del Método de Flujo para Síntesis de un Rubí.

¿QUÉ ES UN MINERAL Y CÓMO CRECE?

Es una formación natural (formada en la naturaleza sin intervención del hombre), resultado de un proceso muy largo durante el cual hubo condiciones favorables de temperatura y presión sobre ciertos compuestos que pasan del estado líquido o del gaseoso al estado sólido.

Un mineral es un sólido, homogéneo, producido de forma natural por procesos fisicoquímicos, cuya composición y estructura química puede presentarse de forma indefinida o totalmente definida como se observa en las siguientes fotografías.



Cuarzo rosa, formado de óxido de silicio, SiO_2 . En las fotos superiores (1 y 2) se muestra el cuarzo sin estructura definida, lo que se conoce como amorfo o masivo. En las fotos inferiores (3 y 4) se muestra el cuarzo cuando su estructura química está totalmente definida, lo que resulta en un cristal con caras definidas. Fotos tomadas de minerals.caltech.edu, www.magoniashop.com, www.galleries.com

La estructura de este material puede ser amorfa o cristalina. En el primer caso, cuando la estructura no se presenta en forma definida, se llama mineral amorfo o mineral masivo y es la resultante cuando el mineral no tuvo buenas condiciones de temperatura, espacio y tiempo para cristalizar de forma ordenada, con un tipo de orden que en sistemas cristalinos se denomina como "de largo alcance". En cambio, cuando se tienen condiciones favorables de cristalización y crecimiento, los minerales adquieren una disposición geométrica bien definida y se dice que se tiene un mineral cristalino, es decir, un cristal. Es la estructura microscópica la que define la forma cristalina que adquiere un mineral, así como otras características físicas que acabarán de definir al cristal^{1,2}.

Los minerales naturales se formaron principalmente por solidificación de líquidos y gases, también por descomposición o por transformación de unos minerales en otros. Cuando se tiene un aumento de presión o disminución de temperatura los líquidos y gases pueden cristalizar debido a que el movimiento entre sus átomos va disminuyendo hasta un punto en el que un grupo de átomos solidifica y a eso se le llama nucleación. Es alrededor de los núcleos formados que se van agregando capas de átomos lo que hace que el cristal "crezca". Si el descenso de temperatura es lento se forman pocos núcleos y eso propicia la formación de cristales de mayor tamaño. En cambio, si el enfriamiento es rápido se forman muchos núcleos, lo que deriva en muchos cristales pequeños. Pero no sólo la velocidad de enfriamiento define el tamaño de los cristales, hay otros factores como las impurezas y la difusión en el sistema que hace que los cristales adquieran tamaños y formas particulares³.

Los minerales se forman gracias a una serie de procesos físicos y químicos que han ocurrido a través de todas las épocas geológicas hasta nuestros días. No todos los minerales se forman del mismo modo y puede suceder que varios

¹ Martín Velásquez, S.

² <http://www.mineraltown.com>

³ Araux, E.

ejemplares del mismo mineral se hayan formado de modos distintos. Los minerales se forman por tres procesos principales: magmático, sedimentario y metamórfico. La mayoría de los minerales que presentan estructura cristalina se forman en las últimas fases de enfriamiento del magma, pero existe un pequeño número de bellos cristales y concreciones que crecen durante la parte sedimentaria y metamórfica⁴.

La formación magmática ocurre por enfriamiento de fundidos a altas presiones y temperaturas, es decir, de magmas formados principalmente de sílices, óxidos metálicos, gases y vapores. Las cristalizaciones por enfriamiento de estos fundidos dan lugar a distintos minerales que no cristalizan simultáneamente, sino van ocurriendo conforme desciende la temperatura. Sus fases son: ortomagmática, pegmatítica, pneumatolítica, hidrotermal.

La formación sedimentaria se debe principalmente a la erosión mecánica y alteración química de rocas ya existentes. Los minerales de este tipo de formación se clasifican como las rocas sedimentarias: por depósito mecánico, por depósito químico, por depósito orgánico y bioquímico.

La formación metamórfica se da cuando hay un cambio, una transformación estructural, mineralógica o química que se produce en las rocas por efecto de la temperatura, la presión o fluidos circulantes. Las transformaciones se dan en estado sólido sin llegar a la fundición de la roca. Hay metamorfismo de dos tipos: térmico o de contacto y regional.

La mejor manera de formar un cristal perfecto es a partir de una disolución o fundido de la sustancia deseada sin impurezas que puedan interferir en el ordenamiento de los átomos al momento de la cristalización, y después enfriar lentamente y con tiempo para que cada átomo pueda acomodarse en las posiciones que le corresponden. Debido a que las disoluciones no son siempre puras y homogéneas, no siempre se dan las mejores condiciones para el

⁴ Zorzin, R.

crecimiento; es muy común encontrar cristales sobrepuestos y entrecruzados unos con otros, a los que aún se les puede notar un poco la forma cristalina que los define. Cuando no se puede definir la forma podemos decir que el enfriamiento en la formación fue muy rápido o brusco, lo que provoca la cristalización de múltiples cristalitas que empiezan a crecer para todos lados e impiden la correcta ordenación de los átomos que lo forman³, esto es lo que se conoce como agregado policristalino. Cuando los cristales logran crecer lo suficiente como para notarse pero aún se ven encimados y/o entrecruzados, se dice que se tienen defectos extendidos en el cristal.



Cristales de cuarzo. Foto tomada de www.sonidosquecuran.com

Tanto para el caso de una sola sustancia como de una solución saturada, mientras se mantenga por encima del punto de fusión, puede ocurrir una nucleación en el bulto de un fluido que no son más que pequeños conglomerados de átomos o moléculas que se forman para disolverse de nuevo con la convección del fluido. Al enfriar el fluido por debajo del punto de fusión (sobreenfriamiento) ocurre una sobresaturación y los conglomerados aumentan de tamaño lo suficiente para continuar creciendo antes de dispersarse de nuevo. Cuando esto ocurre el conglomerado es llamado núcleo, y el crecimiento por este proceso se conoce como "por nucleación" y es el más favorecido en los procesos naturales.

El enfriado necesario para formar un núcleo puede ir desde unos cuantos grados hasta 80°C aproximadamente, pero depende de cada caso ya que a veces no es aconsejable un amplio sobreenfriamiento, pues, los átomos (o moléculas) pierden movimiento, por lo que el fluido se hace más viscoso y se dificulta la llegada de nuevos átomos al núcleo para contribuir al crecimiento del cristal. Además, una alta viscosidad hará que se forme un vidrio y no un cristal. Este es el mecanismo de formación de los vidrios comerciales.

En la práctica de crecimiento de cristales es muy raro tener una nucleación homogénea debido a la alta probabilidad de formación de núcleos en las paredes del contenedor utilizado, sobre partículas de polvo o en la superficie. No siempre es necesario esperar a que ocurra la nucleación, porque puede utilizarse una semilla (que se coloca previamente en el contenedor) para inducir y dirigir el crecimiento. En este caso la etapa de sobreenfriamiento o sobresaturación deberá ser menor al caso en el que no hay semilla para evitar la formación de más núcleos que puedan dificultar el crecimiento del cristal en la semilla al producirse crecimiento indeseado de cristales adicionales o de materiales policristalinos.

En cualquier caso es mejor tener un enfriamiento lento y controlado con el que se pueda impedir la formación de numerosos núcleos, además de que este control ayuda a que el crecimiento sea uniforme, ya que si se tiene un enfriamiento brusco, una cara (o varias) del cristal crecerá más rápido con riesgo de desaparecer, mientras que las que crecen lentamente perduran en el cristal final⁵.

Si el enfriamiento ocurre abruptamente, como en el caso de la lava de un volcán, el resultado es un vidrio y no un cristal, debido a la ausencia de orden atómico de largo alcance. Otro caso de minerales con esta ausencia de orden son los solidificados a partir de geles (como el ópalo).

El crecimiento de un cristal puede afectarse por muchas causas como un cambio brusco en la composición del fluido del que se está formando el cristal,

⁵ Nassau, K.

ascensos o descensos de la temperatura o presión o el espacio del que disponga para crecer. Estos cambios causan defectos en los cristales como estriaciones en las caras, manchas o cambios de color, etc.; también puede ocurrir que haya una falta de fluido de formación lo que nos daría un cristal truncado.

“En un cristal cada cara crece paralelamente a sí misma, con una dirección de crecimiento perpendicular a la cara. La velocidad de crecimiento en cada cara puede variar, lo cual determina la forma del cristal, ya que las caras que tienen lento crecimiento se desarrollan más, mientras que las caras que tienen un rápido crecimiento se desarrollan menos y pueden desaparecer. Este crecimiento depende de la estructura atómica, naturaleza de las cargas eléctricas, o de que, en ciertas direcciones es más fácil el acomodo atómico. También influyen factores del ambiente como la temperatura y la presión, impurezas, la concentración de la solución y el movimiento de la misma”³.

Es muy raro encontrar cristales sin fallas, es por eso que mientras más perfecto y grande sea un cristal, tiene un valor mayor. Es posible que cuando un cristal está en crecimiento atrape dentro de sí pequeñas cantidades de otro mineral y entonces se dice que el cristal contiene inclusiones. Si éstas son uniformes puede ser beneficioso y dar coloraciones apreciadas al cristal, si el segundo mineral se presenta sólo en algunas zonas puede dar bandas de color, como en las turmalinas, o presentarse simplemente como impurezas aisladas que pueden ser muy pequeñas y no distinguirse a simple vista, o lo suficientemente grandes para ser marcas visibles⁶.

De lo mencionado anteriormente podemos concluir que mientras más lentamente sea el enfriamiento, los cristales resultantes serán mucho más grandes y perfectos.

⁶ Cornelius, S.; Hurlbut, J. R

Sistemas cristalinos

Como se mencionó anteriormente, las partículas, sean átomos, iones o moléculas, se asocian y agrupan ordenadamente en el espacio según el tamaño relativo que tengan, las condiciones en que lo hagan y la orientación que tomen inducidas por el potencial interno. Estas agrupaciones, a nivel atómico, se reflejan en la simetría y regularidad de las propiedades físicas de un cristal.

Las partículas que forman un cristal pueden considerarse como esferas regulares que se tocan entre ellas y forman la unidad fundamental del cristal (unidad asimétrica). Hay que recordar que las dimensiones de esta unidad son muy pequeñas, apenas de algunos Ángstroms (Å), la única manera de notar su existencia y definir su estructura son sus patrones de difracción de rayos X, que son como la huella digital de cada mineral, pues cada uno tiene un patrón diferente. A la forma preferente de acomodarse que tienen los cristales se le llama hábito cristalino³.

Toda estructura de un cristal está formada por millones de celdas unitarias, que son el conjunto mínimo de átomos ordenados que mediante repetición a lo largo de los tres ejes no coplanares que la definen, uno puede ser capaz de generar toda la estructura cristalina del material en cuestión. Si se hacen pasar planos en las tres direcciones que intersecten en ellos el mayor número de esferas posibles, se forma entre ellos un paralelepípedo conocido como celda unitaria que representa el elemento mínimo de repetición que al repetirse por traslación en el espacio dará lugar a un cristal. Cada celda tiene un sistema de coordenadas formadas por tres vectores en los que se obtienen los seis parámetros que definen la celda unitaria, estos son: $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$, siendo los tres primeros los vectores que dan la dimensión de la celda y los últimos tres los ángulos que a, b y c forman entre ellos.

En la Tabla 1 se muestra la relación de parámetros en cada sistema.

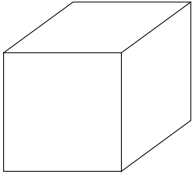
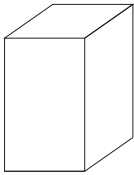
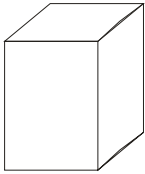
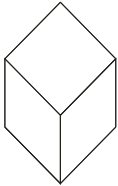
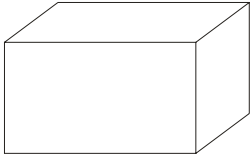
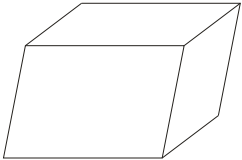
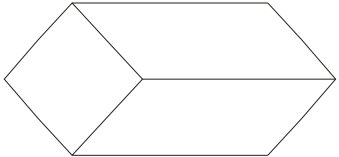
Sistemas Cristalinos	Longitud de los Ejes	Inclinación	Esquema de la celda
Cúbico o isométrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ perpendicular entre si	
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ perpendicular entre si	
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 60^\circ$ c es perpendicular a abd	
Romboédrico o trigonal	$a = b = c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ perpendicular entre si	
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ a es perpendicular a b; c es diagonal	
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ diagonales entre si	

Tabla 1. Tomada de <http://www.iuteb.edu.ve/carreras/geominas/contenidos/mineral/dx1.html>

El primero en declarar la existencia de las celdas unitarias fue R. Haüy en 1801, quien hizo experimentos rompiendo varios cristales y observó que en un mineral dado, sin importar cómo se rompiera, siempre se obtenían unidades de la misma forma. Después, en 1843, A. Bravais estableció la teoría reticular, según la cual las moléculas de los cristales están dispuestas en 14 redes tridimensionales que incluyen todas las formas posibles que pueden adquirir las celdas unitarias. Estas redes se muestran en la Figura 1 ^{1,3}.

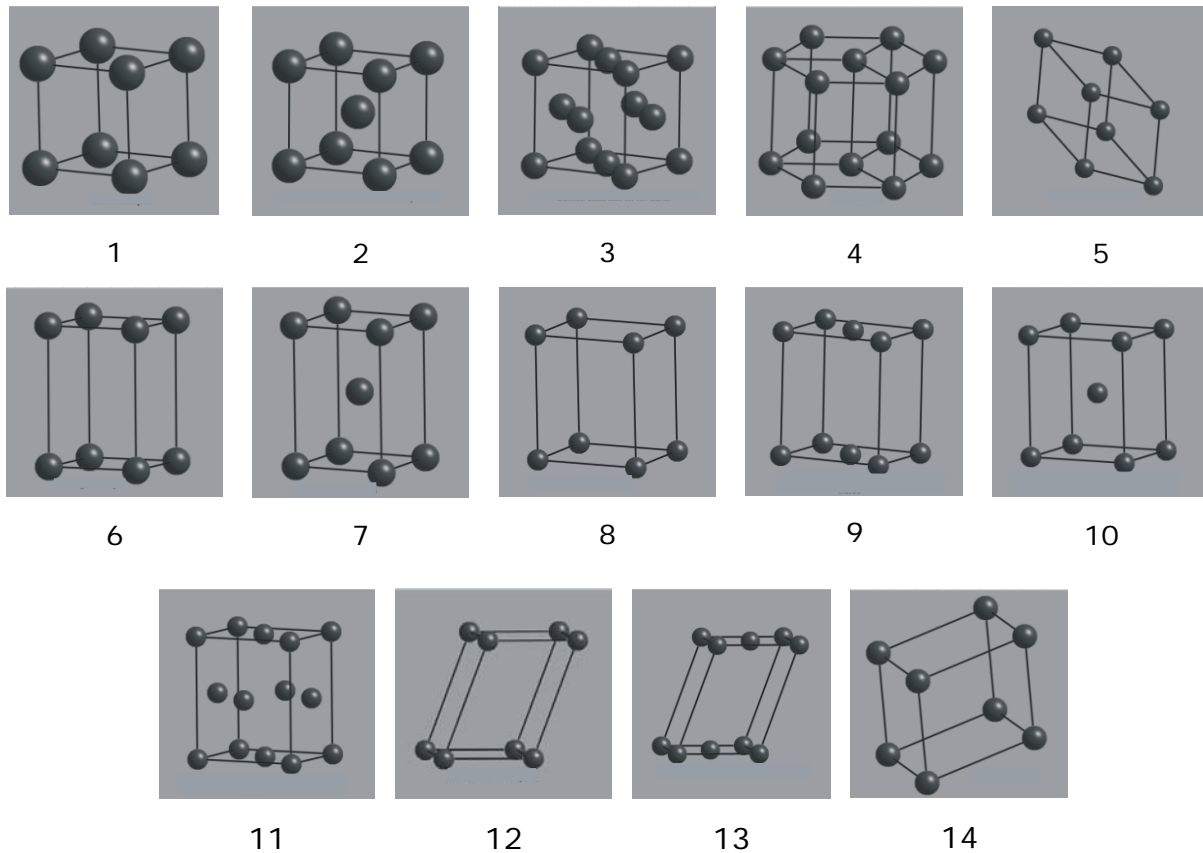


Figura 1. Las 14 redes de Bravais. 1. Cúbico; 2. Cúbico centrado en el cuerpo; 3. Cúbico centrado en las caras; 4. Celda hexagonal; 5. Romboedro; 6. Celda tetragonal; 7. Celda tetragonal con átomo central; 8. Celda ortorrómbica; 9. Celda ortorrómbica con átomos en las bases; 10. Celda ortorrómbica con átomo central; 11. Celda ortorrómbica centrada en las caras; 12. Celda monoclinica; 13. Celda monoclinica con átomos en las bases; 14. Celda triclinica.

Clasificación de los minerales

Con base en lo ya descrito, los minerales naturales se forman en la corteza terrestre a partir de sustancias que se encuentran en ella; existen muchas combinaciones y por tanto se necesita clasificarlos para poder identificarlos. Una de las clasificaciones puede ser por el origen, que se refiere a cómo se formaron y ya se habló de ellos anteriormente (magmáticos, sedimentarios, metamórficos). Otra es la clasificación mineralógica que se refiere a su cristalografía, y fue propuesta por Dana en el siglo XIX y modificada por H. Strunz en 1938. Básicamente divide los minerales en 9 grupos según sus componentes químicos^{4,7}, estos son:

Grupo 1. Elementos nativos, aleaciones, carburos, nitruros, fosfuros.

Grupo 2. Sulfuros, seleniuros, telururos, arseniuros, antimoniuros, bismuturos.

Grupo 3. Halogenuros.

Grupo 4. Óxidos e hidróxidos.

Grupo 5. Nitratos, carbonatos y boratos.

Grupo 6. Sulfatos, teluratos, cromatos, molibdatos, wolframatos.

Grupo 7. Fosfatos, arseniados, vanadiados.

Grupo 8. Silicatos

Grupo 9. Sustancias orgánicas

Cualquier mineral conocido puede ser integrado dentro de estos grupos, pues la práctica totalidad de ellos incluyen alguno de estos compuestos. A los minerales comúnmente estudiados hay que añadir, al menos, tres grandes grupos de sustancias, que si no son propiamente minerales, sí tienen representación en el mundo de las gemas. Tales son las sustancias de origen orgánico, las rocas y los materiales artificiales. Los materiales sintéticos estrictamente no son minerales pero pueden sumarse a éstos al tener su misma composición.

⁷ www.astromia.com

A continuación una breve descripción de cada grupo:

1. Elementos nativos son aquellos que se encuentran en la naturaleza en estado libre (puro o nativo), es decir, sin combinar o formar compuestos químicos. Son sustancias elementales tal cual.
2. Sulfuros y sulfosales son compuestos de diversos minerales combinados con el azufre y son la clase más importante en la metalurgia, pues en ella entran metales tan importantes como el hierro, estaño o manganeso. Por su parte, las sulfosales son minerales compuestos de plomo, plata y cobre combinados con azufre y algún otro mineral como el arsénico, bismuto o antimonio.
3. Halogenuros son compuestos que resultan de la combinación de un halógeno (cloro, flúor, yodo o bromo) con otro elemento.
4. Óxidos e hidróxidos son el producto de la combinación del oxígeno con un elemento. En realidad, casi todos los elementos forman óxidos, que se dividen según sus propiedades en óxidos básicos (metálicos) y ácidos (formados por combinación del oxígeno con un elemento no metálico).
5. Boratos, nitratos y carbonatos. Los boratos están constituidos por sales minerales o ésteres del ácido bórico; se trata de minerales muy diferentes en apariencia y propiedades físicas.
Los nitratos son sales que derivan del ácido nítrico; se trata de un pequeño grupo de minerales difíciles de hallar en la naturaleza en formaciones concentradas, y que poseen características de blandura y solubilidad. Estas sales se utilizan frecuentemente en la fabricación de explosivos, y especialmente como abonos por su riqueza en nitrógeno.

Los carbonatos son sales derivadas de la combinación del ácido carbónico y un metal. Estos compuestos están muy difundidos como minerales en la naturaleza.

6. Sulfatos, cromatos, wolframatos y molibdatos. Los sulfatos son sales o ésteres del ácido sulfúrico, por lo general solubles en agua, excepto los sulfatos de plata, mercurio, calcio, bario, plomo y estroncio. Se trata de minerales de origen diverso, inestables, de aspecto variable (casi siempre no metálicos) y generalmente de escasa dureza.

Los cromatos son sales o ésteres del ácido crómico. Se presenta generalmente en forma de minerales de colores amarillentos. Las sales alcalinas son utilizadas como reactivos analíticos y oxidantes.

Los wolframatos son elemento poco abundantes en la naturaleza. Se trata de un metal duro, denso y de brillo plateado, que se encuentra formando parte de la volframita. Tiene utilidad en la formación de aleaciones y, dado su gran dureza, como sustituto del diamante. Una utilidad muy común por su elevado punto de fusión, es la fabricación de filamentos para lámparas incandescentes (tungsteno).

Los molibdatos (como la molibdenita) son minerales que tienen utilidad en la mejora de la resistencia y ductilidad de algunos aceros y aleaciones, y en la construcción de determinados componentes electrónicos.

7. Fosfatos, arseniatos y vanadatos. Los fosfatos sales o ésteres del ácido fosfórico, arsénico y vanadio son solubles en los ácidos minerales, excepto los fosfatos neutros de metales alcalinos, que son solubles en agua.

8. Silicatos. Los silicatos constituyen el grupo más importante, ya que en su conjunto conforman el 90% de la corteza terrestre. La subdivisión interna de este grupo se hace en base a criterios estructurales y no químicos,

suponiendo una unidad fundamental $[\text{SiO}_4]^{4-}$, esencialmente un tetraedro con un átomo de silicio ocupando la posición central y cuatro átomos de oxígeno dispuestos de manera de compartir un electrón de valencia con otros cationes dando lugar a una estructura cristalina, en base a cuya geometría se realiza la clasificación. Se reconocen entonces seis grupos fundamentales:

- ❖ Nesosilicatos: con grupos tetraédricos aislados unidos a otros similares con un catión distinto del silicio.
- ❖ Sorosilicatos: dos tetraedros unidos por un vértice formando un grupo $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{2-}$ relacionados entre sí con cationes distintos al silicio.
- ❖ Ciclosilicatos: donde 3, 4 o 6 tetraedros se unen para formar un anillo.
- ❖ Inosilicatos: formados por cadenas de longitud indefinida de tetraedros.
- ❖ Filosilicatos: los tetraedros conforman una malla plana de arreglo hexagonal.
- ❖ Tectosilicatos: donde los tetraedros conforman una malla compleja con presencia de aluminio en lugar de silicio en algunos de los tetraedros dando lugar a la presencia de cationes diversos (Na^+ , Ca^{2+} , K^+) incluidos en el edificio cristalino.

9. Sustancias orgánicas. No todas las gemas tienen un origen inorgánico, hay gemas, que por el contrario tienen un origen orgánico, como por ejemplo el coral (formado por los esqueletos de caliza de algunos pólipos), el ámbar (resina fosilizada hace miles de años) y la perla (formadas por las secreciones que excretan los moluscos bivalvos cuando pretenden recubrir un objeto extraño; están formadas por nácar y carbonato cálcico).

A continuación se presentan ejemplos de minerales según esta clasificación:

GRUPO	PRINCIPALES GEMAS
Elementos nativos	diamante, oro, plata, grafito, bismuto, arsénico
Sulfuros	pirita, esfalerita, galena, blenda, cinabrio, antimonita, rejalgar
Óxidos	corindón (rubí y zafiro), hematites, espinela, rutilo, casiterita, crisoberilo, magnetita, goetita
Haluros	fluorita, halita normal y azul, silvina, atacamita
Carbonatos	calcita, smithsonita, rodocrosita, aragonito, malaquita, azurita
Sulfatos	yeso, anhidrita, glaubertita, baritina, celestina, thenardita
Fosfatos	apatito, ambligonita, lazulita, wavelita, turquesa
Boratos	sinhalita, calcita, dolomita, magnesita, aragonito, borax
Silicatos	cuarzo, micas, distena, amazonita, turmalina, sepiolita, anfíboles
Materiales orgánicos	ámbar, coral, azabache, perlas, nácar, concha de tortuga, marfil, hueso
Productos artificiales	vidrios, plásticos
Rocas y materiales meteoríticos	obsidiana, unakita, tectitas (moldavita, etc.)

SUBGRUPOS	PRINCIPALES GEMAS
Nesosilicatos	olivino, granates (almandino, piropo, espesartina, uvarovita, grosularia, andradita), fenaquita, circón, andalucita, sillimanita, cianita, topacio, estaurolita, datolita, esfena
Sorosilicatos	zoisita, clinozoisita, epidota, idocrasa
Ciclosilicatos	axinita, berilo (esmeralda, aguamarina, morganita, heliodoro), cordierita, turmalina (verdelita, indigolita, rubelita, acroíta)
Inosilicatos	piroxenos (enstatita, diópsido, jadeita, espodumena), rodonita, anfíboles (hornblenda, nefrita)
Filosilicatos	talco, serpentina, crisocola, prehnita
Tectosilicatos	cuarzo (cristal de roca, amatista, rosado, ahumado, citrino, lechoso, ojo de tigre, rutilado, turmalinado, calcedonia, cornalina, heliotropo, crisoprasa, sardo, ágata, ónice, etc.), ópalo, xilópalo, feldespatos (ortoclasa, sanidina, albita, oligoclasa, labradorita, microclina, amazonita), feldespatoides (sodalita, lazurita, petalita), escapolitas

¿GEMAS O MINERALES?

No todos los minerales son gemas, ni todas las gemas son minerales. Una gema se describe como cualquier material natural o artificial, de origen mineral u orgánico (resinas, petrificaciones, animal o vegetal) que se talla y utiliza para ornamentación y adorno.

Para este caso, se considera que una gema es una piedra preciosa facetada, es decir que ha sido cortada y pulida por el hombre para poner al máximo sus propiedades ópticas, que se puede usar en joyería. Su valor depende de la belleza de la piedra, de su escasez, de su dureza y resistencia, y de la pericia con la que ha sido tallada y pulida^{8,9}.

La apariencia es lo más importante de una gema ya que debe ser bella y tener cierto grado de perfección. Si una gema se daña de alguna forma, pierde valor inmediatamente.

Básicamente, las gemas se dividen en dos grandes grupos, las preciosas y las semipreciosas. Se consideran piedras preciosas aquellas que poseen una mayor dureza, son más escasas en la naturaleza y, por tanto, más caras.

Las semipreciosas son aquellas que poseen una menor dureza y un menor precio que las anteriores.

En la antigüedad se consideraban preciosas cinco tipos de gemas: Diamante, Rubí, Zafiro, Esmeralda y Amatista, pero desde que se encontraron grandes minas de ésta última en Brasil dejó de considerarse preciosa.

Aunque todas las piedras son consideradas valiosas, solamente cuatro se consideran preciosas y aproximadamente 130 especies de minerales se utilizan como piedras semipreciosas. No existe un criterio exacto de división entre ellas, de modo que todas las que normalmente se usan en joyería podrían considerarse gemas.

⁸ Nogués, J.

⁹ Schumann, W.

GEMAS NATURALES

Propiedades físicas^{3,4,6,8,9,10}

Dureza

Desde un punto de vista ahora tradicional, se define como la resistencia del mineral a ser rayado. Una escala subjetiva para medir dicha dureza fue creada por Frederick Mohs en 1822. La escala, nombrada como su creador, es usada actualmente y contiene minerales organizados en una escala de 1 a 10 de menor a mayor dureza, en donde cada mineral raya al anterior y es rayado por el siguiente en la escala.



El ámbar (Izq) y el diamante (Der), de durezas respectivas 2 y 10 en la escala de Mohs, representan los dos extremos entre los que varía la dureza de gemas. Tomadas respectivamente de joyambar.redtienda.net/ y jimboocyberdoc.wordpress.com

Las mejores gemas presentan una dureza mayor de 7 (*cuarzo*) y admiten un buen tallado y pulido. Estas gemas sufren poca alteración por el polvo atmosférico, rico en microscópicos granos de sílice, y por otros agentes

¹⁰ Atlas Ilustrado de los Minerales

externos. Otras gemas tienen una dureza baja, lo que les resta valor como gemas, a pesar de su belleza. Se comercializan, por lo general, en formas redondeadas, conocidas como "cabujones", pues las formas facetadas son más sensibles al deterioro.

La escala de Mohs

Mineral	Dureza
Talco	1
Yeso	2
Calcita	3
Fluorita	4
Apatito	5
Feldespatos	6
Cuarzo	7
Topacio	8
Zafiro	9
Diamante	10

Exfoliabilidad y partición

Se llama exfoliabilidad a la propiedad que presentan algunos minerales de partirse preferentemente según planos paralelos determinados, que internamente suelen corresponder a planos con mayor densidad atómica. En muchas piedras los planos de exfoliación se manifiestan como fracturas internas, que deben evitarse en el proceso de facetado, si se desea obtener gemas de gran calidad.

Además, los planos de exfoliación significan debilidad estructural, y suponen un problema a la hora de tallar una gema, y también en el uso, a lo largo de la vida de la piedra. En algunos minerales la exfoliación se presenta en varias

direcciones, lo que hace difícil su tallado (como en la esfalerita). En otras, en cambio, se aprovecha la exfoliación para iniciar el tallado (como en el diamante).

En muchos minerales existen otros planos preferentes de fractura, que se manifiestan como una "falsa exfoliación", y que se denominan de partición. En términos generales, sus ventajas e inconvenientes son similares a los planos de exfoliación.

Tenacidad

Se llama así a la propiedad mecánica que depende de la cohesión interna de las partículas del mineral y define la forma según la cual un mineral se deforma bajo una acción mecánica. El grado de tenacidad puede expresarse en términos de fragilidad, maleabilidad, ductilidad, flexibilidad y elasticidad.

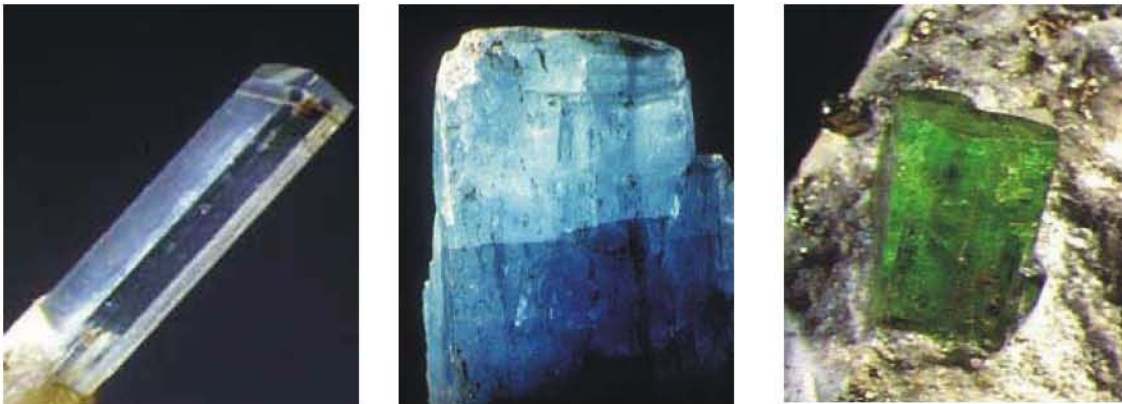
Color

Se denomina color al complementario de la radiación visible absorbida por la gema cuando se provoca la excitación de los electrones de la capa externa de sus átomos a orbitales de mayor energía. Como sucede con los demás minerales, hay gemas que poseen color propio (*idiocromáticas*), porque son los iones excitados los que forman parte de la composición específica del mineral. Por ejemplo: rodocrosita (MnCO_3), la malaquita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), el olivino ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$).



Malaquita (Izq) y rodocrosita (Der)- ejemplos de minerales con color idiocromático. Tomadas respectivamente de <http://www.opalominerales.com/es17.htm> y www.universmineral.com

Muchas gemas, sin embargo, son incoloras cuando son puras, aunque esta circunstancia pueda ser muy rara, y sólo toman color según la impureza predominante incluida en pequeñas cantidades en su red cristalina: son gemas que se llaman *alocromáticas* y que pueden presentar diversos colores. Por ejemplo: el diamante (C), el berilo ($\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$), el corindón (Al_2O_3), las turmalinas, la fluorita y muchos otros.



El color alocromático en el caso del berilo: berilo puro sin color (izquierda), aguamarina (berilo con mezcla de hierro, medio), esmeralda (berilo con cromo, derecha). Fotos de J.M. Sanchís Calvete. Tomadas de <http://www.uned.es/cristamine/gemas/indice.htm>

Una mayor pureza e intensidad del color significan, en muchos casos, diferencias de valor de varios órdenes de magnitud en gemas. Los intentos de cuantificar el color y aportar, de este modo, un elemento objetivo a la

valoración de las gemas llamadas "de color" han fracasado, porque para el caso de la gemología, ningún equipo óptico o electrónico conocido alcanza la finura y flexibilidad de un ojo humano bien entrenado para la discriminación del color. Leves tonalidades azules o amarillentas en el verde de la esmeralda, por ejemplo, hacen variar su precio de forma muy apreciable.

Transparencia

De forma empírica, se denomina transparencia la mayor o menor facilidad que tiene la luz para atravesar un cuerpo. Depende de la composición, de los tipos de enlace que presenta la estructura cristalina de dicho cuerpo y de las impurezas e inclusiones que posea.

También influye el grosor y la conservación de la superficie que, en el caso de las gemas, es muy importante. Normalmente las gemas se clasifican en transparentes, traslúcidas y opacas.



Aguamarina transparente (izquierda), ópalo traslucido (medio), turquesa opaca (derecha).
Fotos de J.M. Sanchís Calvete. Tomadas de <http://www.uned.es/cristamine/gemas/indice.htm>

Dispersión

Se llama dispersión a la diferencia entre la desviación mayor (violeta) y menor (rojo) de los distintos colores en los que se separa la luz blanca al atravesar un prisma fabricado con una determinada sustancia y refractarse. En las gemas,

el efecto de la dispersión se denomina *fuego*, y se aprecia, en las piedras que lo tienen muy alto, como un efecto arco iris en determinados puntos de la gema al iluminarla con una luz puntual potente.



El rutilo tiene una dispersión aún más elevada que el diamante. Foto: IGE. Tomada de <http://www.uned.es/cristamine/gemas/indice.htm>

La piedra natural con más fuego es la esfalerita. También diversos granates, el diamante y el circón. Existen, incluso, gemas sintéticas con más dispersión que el diamante (fabulita, rutilo sintético, etc.).

Índice de refracción

Es el número adimensional que expresa la relación existente entre la velocidad de la luz en el aire y la velocidad de la luz en el medio más denso (la gema). La medida del índice de refracción (o de los índices de refracción) de una gema es fundamental para su determinación. Se lleva a cabo por medio de refractómetros (Figura 2), que son aparatos ópticos de precisión, pero de sencillo principio operativo y manejo, basados en el concepto de *ángulo límite*, que es el mayor ángulo de incidencia de un rayo luminoso en una gema, que permite la refracción del rayo. Si el ángulo de incidencia es mayor que el límite, se produce una reflexión.

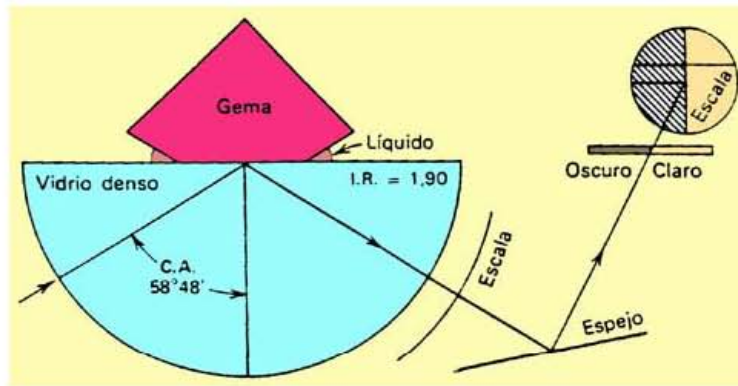


Figura 2. Esquema de un refractómetro gemológico. Tomada de <http://www.uned.es/cristamine/gemas/indice.htm>

La medida de los índices de refracción se complica por el hecho de que, al atravesar la mayor parte de los cristales, la luz blanca da lugar a dos rayos refractados, que se desvían de diferente modo y que vibran en planos perpendiculares, con diferentes velocidades de propagación. Esto significa que, en un determinado punto de un cristal, existe un índice de refracción máximo y otro mínimo para cada dirección de propagación de la luz.

Efectos ópticos especiales

Se denominan así las distintas apariencias de determinadas gemas en condiciones especiales de iluminación, al moverlas o en otras circunstancias. Todos tienen relación con la estructura del mineral y la presencia de inclusiones. En muchos casos influye también la distribución de determinados elementos en la red, el tipo de talla y la fuente de iluminación que se utilice. En ocasiones se los engloba bajo la denominación común de "resplandor" o "refulgor".

Existen muchos efectos ópticos que dan más valor a la piedra, sea por su rareza o por conferirle mayor belleza. Los más frecuentes son:

Efecto "ojo de gato" o "chatoyancy". Es un resplandor causado por la orientación paralela de agujas cristalinas o tubos. El efecto consiste en que,

sobre una talla en cabujón de la gema iluminada con una luz puntual fuerte, se observa una línea de luz que se desplaza al mover la piedra. Un ejemplo es la variedad de crisoberilo denominada cimófano. También la sillimanita, algunas turmalinas, berilos y cuarzos.



Efecto "ojo de gato" en un crisoberilo. Tomada de <http://www.uned.es/cristamine/gemas/indice.htm>

Asterismo o "efecto estrella". Es el resplandor causado por inclusiones aciculares que se disponen cortándose a 120° o a 90° . Se observa, al igual que el anterior, en cabujones fuertemente iluminados, como una estrella de 6 o 4 puntas, respectivamente, que se desplazan al mover la gema. Ejemplos típicos son el corindón estrella (rubí y zafiro) (6 puntas) y el diópsido estrella (4 puntas).



Zafiro (Izq) y rubí (Der) con asterismo. Tomadas respectivamente de www.dkimages.com y www.jewelinfo4u.com/Asterism_in_Gems.aspx

Opalescencia se llama a cierta turbidez, característica, pero no exclusiva, de los ópalos. La presentan muchas piedras que contienen inclusiones dispersas. Además del ópalo, el cuarzo lechoso, la calcedonia y otros minerales.



Ejemplo de opalescencia. Tomada de <http://www.uned.es/cristamine/gemas/indice.htm>

Adularescencia es un resplandor azulado o blancuzco característico de la adularia o piedra luna (variedad de feldespato). También pueden presentarla la ortosa, la albita y los demás feldespatos. Se debe a las maclas polisintéticas y a la presencia de inclusiones dispersas.

Aventurescencia es el brillo producido por "chispas" incluidas en ciertas piedras. Estas chispas son, en realidad, inclusiones dispersas de micas o, en el caso de las aventurinas artificiales, cristales tetraédricos de cobre metal. El nombre procede de la aventurina o venturina, variedad de cuarzo con inclusiones de mica fuchsita (verde).

Iridiscencia es una interferencia, por lo general perjudicial para el valor de la gema, consistente en la aparición de diversos colores "del arco iris" en ciertas fracturas o exfoliaciones del cristal, por interferencia y difracción de la luz. Es frecuente en el topacio y en muchos cuarzos.



Iridiscencia. Foto: IGE. Tomada de <http://www.uned.es/cristamine/gemas/indice.htm>

Pátina es una cubierta iridiscente superficial que se presenta en ciertos minerales por oxidación, sulfuración u otra alteración química. Desde el punto de vista gemológico es perjudicial. Es frecuente en sulfuros y óxidos metálicos que no se usan como gemas.

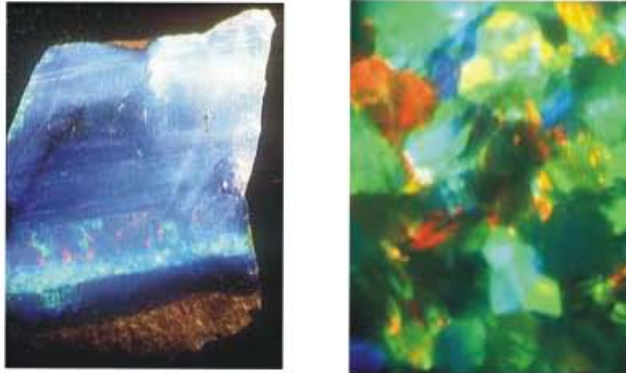
Labradorescencia es el reflejo metálico azul verdoso producido por la inclusión repetida y paralela de agujas de ciertos minerales (normalmente ilmenita o rutilo) en las maclas polisintéticas de algunos feldespatos (labradorita, oligoclasa, anortita).



*El efecto de labradorescencia en plagioclasas. Foto: IGE.
Tomada de <http://www.uned.es/cristamine/gemas/indice.htm>*

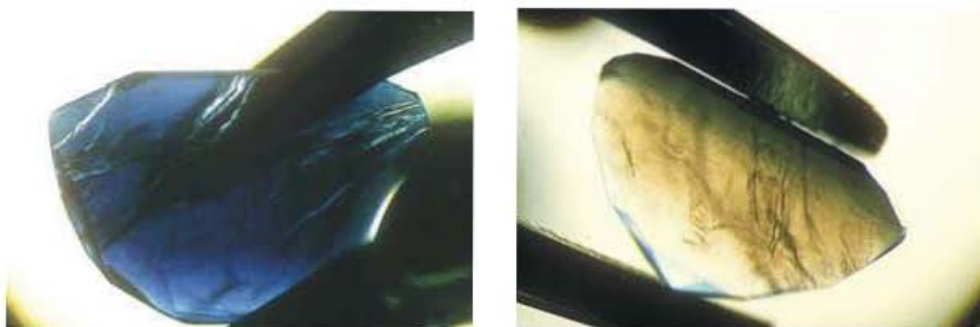
Juego de colores es un efecto característico del ópalo noble. Se produce por la disposición aleatoria de plaquitas submicroscópicas de esferas de tridimita o cristobalita, que actúan como redes de difracción de la luz. Se observa como

una gama de plaquitas imprecisas, vivamente coloreadas, que se desplazan al mover la gema.



Juego de colores en un ópalo natural (izquierda) y en una imitación del ópalo (derecha). Foto: IGE. Tomadas de <http://www.uned.es/cristamine/gemas/indice.htm>

Pleocroísmo. Se llama así a la propiedad que presentan ciertos minerales anisótropos de absorber luz de distinta longitud de onda según la dirección, mostrando, por lo tanto, los colores complementarios según dicha dirección. El efecto es que, al girar la piedra respecto al observador, cambia de color. Los minerales uniáxicos sólo pueden presentar, como máximo, dos colores; en tal caso se denominan dicroicos. Los biáxicos pueden llegar a ser tricroicos. El pleocroísmo es un fenómeno muy frecuente pero, por lo general, poco acusado, por lo que pasa desapercibido. En ciertas piedras, como la andalucita, el apatito, la axinita, el crisoberilo, la epidota o la turmalina es más evidente.



Una iolita, sumergida en un líquido de inmersión, cambia de color, como consecuencia de su pleocroísmo, en función de la dirección de la luz. Foto: IGE. Tomadas de <http://www.uned.es/cristamine/gemas/indice.htm>

Propiedades químicas^{6,8,9}

Las propiedades químicas, salvo la composición, tienen en las gemas menor importancia global que las propiedades físicas. Como es lógico, sólo puede considerarse el uso gemológico en piedras que sean estables desde un punto de vista químico, que no sufran oxidaciones, carbonataciones o alteraciones de otro tipo, que no sean solubles ni fácilmente atacables por los productos de empleo común en la vida diarias: alcohol, jabones, etc.

La mayor parte de las gemas cumplen bien estos requisitos. Como ejemplo de gemas con las que se debe tener un cuidado especial, las perlas (compuestas por capas alternadas de carbonato cálcico y una sustancia orgánica llamada conquiolina) son fácilmente atacables por ácidos débiles, por lo que pueden deteriorarse a causa del sudor y los perfumes. Lo mismo puede decirse del coral.

Algunas variedades de ópalo, cuya composición es sílice amorfa con moléculas de agua, pueden sufrir una deshidratación progresiva en climas secos, por lo que se conservan a veces inmersos en agua. En todo caso, se trata de unas propiedades químicas especiales y poco frecuentes.

Peso específico

Aparte de las propiedades mecánicas y ópticas citadas, hay otras propiedades físicas que tienen gran importancia en la determinación de las gemas. El peso específico es una propiedad escalar que depende de la composición química y de la estructura. Como la mayor parte de las gemas son cristales individuales de un solo mineral, el peso específico es relativamente constante para cada gema y puede constituir una valiosa ayuda en su determinación. Esta determinación se lleva a cabo por diversos métodos, todos los cuales se basan en el principio de Arquímedes (balanza hidrostática, picnómetro, etc.).

Clasificación de las gemas

Las gemas se pueden dividir en dos grupos, las de origen natural y las de origen artificial o creadas por el hombre.

El grupo de las de origen natural se divide en gemas de origen mineral y gemas de origen orgánico. Mientras que en las creadas por el hombre se tienen las gemas sintéticas y de imitación, principalmente.

Gemas de origen mineral

La mayoría de las gemas son minerales y como tales suelen clasificarse según los criterios mineralógicos de Dana y Strunz (mencionados anteriormente) que los divide según su composición química. Las gemas que provienen de minerales están formadas de un compuesto químico de composición definida, con posibilidad de alguna ligera variación y de formación inorgánica. Por ejemplo el Corindón, el Berilo o el Diamante.

También se pueden encontrar gemas cuyo origen es una roca, es decir, una piedra en cuya composición entran uno o varios minerales. Destaca fundamentalmente el Lapislázuli.

Minerales que constituyen las gemas

MINERAL	NOMBRE DE LA GEMA
Berilo	Berilo dorado, aguamarina, esmeralda
Calcedonia	Heliotropo, calcedonia, carneliana
Crisoberilo	Alejandrita, ojo de gato, zafiro amarillo
Corindón	Rubí, zafiro
Diamante	Diamante
Granate	Grosularia, piropo, demantoide, hessonita
Jadeíta, Nefrita	Jade
Ópalo	Ópalo negro, ópalo de fuego, hidrófana
Peridoto	Peridoto, criolita

Cuarzo	Amatista, cornalina, ojo de tigre, ojo de gato, jaspe, ágata, ónice u ónix
Espinela	Rubí balaje, espinela azul, espinela de fuego
Topacio	Topacio
Turmalina	Rubelita, esmeralda de Brasil
Turquesa	Turquesa
Zircón	Jacinto, jargón

Gemas orgánicas

Creadas a partir de materiales orgánicos mediante procesos biológicos. Son materiales de gran belleza pero al ser blandos, es necesario mantener con ellos un cuidado especial. Destacan como ejemplos el Coral, la Perla, el Marfil, el Ámbar o el Azabache.

Gemas creadas por el hombre

Gemas artificiales. El término se emplea para describir las imitaciones de una gema natural o las gemas sintéticas cuyas propiedades son idénticas a las naturales. Pero principalmente para las gemas fabricadas por el hombre, que no tienen equivalente natural. Como el granate de gadolinio y galio (GGG) o el titanato de estroncio.

Gemas de imitación. Estas gemas pueden estar hechas con vidrio de pedernal y últimamente de plásticos coloreados que han reemplazado al vidrio, sobre todo en las joyas de fantasía o bisutería. También se consideran gemas de imitación las gemas naturales, sintéticas o artificiales que se asemejan en el aspecto, pero no en la composición, a gemas de mayor valor.

Gemas sintéticas. Materiales fabricados por el hombre que igualan las propiedades químicas, físicas y ópticas de las gemas naturales. Las gemas

sintéticas se pueden distinguir de las naturales con un microscopio ya que son más perfectas y no contienen irregularidades.

Gemas tratadas. Materiales gemológicos que han sufrido tratamientos (térmicos, por radiación, por impregnación, teñidos, etc.) para modificar su aspecto. El tratamiento de las gemas es tan común que muchos tratamientos se dan por supuestos, y ni siquiera se mencionan. Por ejemplo: El calentamiento de esmeraldas en aceite de cedro para mejorar su aspecto y hacer desaparecer las fracturas se lleva a cabo con, prácticamente, todas las esmeraldas del mundo. El tratamiento térmico es muy frecuente en zafiros y rubíes.

Gemas reconstituidas. También llamadas sinterizadas, se fabrican por presión y calentamiento de polvo de la misma sustancia. Como por ejemplo el ámbar, la concha de tortuga, el coral o la esmeralda.

GEMAS SINTETICAS

“Podemos definir una gema sintética como material creado en un laboratorio usando los mismos ingredientes que se encuentran en el producto natural”¹¹. Es decir, una gema sintética es idéntica a su igual de la naturaleza excepto en su origen y fallas internas (defectos).

Aunque las sintéticas sean una réplica de las naturales se requiere que vayan identificadas y marcadas como sintéticas, creadas, cultivadas o algo similar que permita saber su origen.



Rubí sintético, tomada de <http://jewelry.about.com> (izq) y www.prettyrock.com (der)

De un modo u otro las gemas siempre se han imitado con vidrio, plástico o gemas tratadas. La imitación de gemas no es un problema mientras se les dé la adecuada identificación ya que se considera fraude cuando se hace pasar una imitación, natural o sintética, como una gema genuina de mayor precio.

Hoy en día las gemas sintéticas son tan avanzadas que generalmente tienen todas las propiedades de una gema natural, difiriendo únicamente en pequeñas fallas internas, por lo que es necesario un examen microscópico y detallado por un experto para detectar el origen (natural o sintético) de la gema.

¹¹ Matlins; Bonanno

Actualmente, la producción de gemas en laboratorio es muy extensa al ser posible la síntesis de casi cualquier gema, además de que se cuenta con numerosos métodos de producción para ello. Sin embargo, y aunque se hará mención y revisión de los distintos métodos de síntesis y de las principales gemas que se sintetizan con ellos, este estudio se centra en la síntesis de Rubí por medio del Método de Flujo del que se hablará más adelante. La mayoría de estas gemas se producen para usarse en joyería aunque los diamantes tienen su uso industrial como abrasivos y los rubíes son usados en los dispositivos para producir el láser.

Es importante recalcar que una gema de imitación no es lo mismo que una gema sintética pues, aunque las dos pueden ser creadas en un laboratorio, la segunda se hace crecer bajo condiciones muy parecidas o iguales a las que tiene una gema que se forma en la naturaleza, obteniéndose así una gema con las mismas propiedades y características de las gemas naturales. En cambio una gema de imitación puede verse igual pero no tener la misma composición o cristalografía que una gema natural (o sintética).

Las gemas sintéticas se conocen también como gemas simuladas o de crecimiento en laboratorio (estos son los términos más comunes, aunque existen otros).

Algunas gemas sintéticas que se producen hoy en día son alexandrita, coral, diamante, esmeralda, granate, lapislázuli, cuarzo, rubí, zafiro y turquesa^{5,12,13,14}.

¹² Sunagawa, I.

¹³ Schumann W.

¹⁴ McWilliams, A.

Producción y desarrollo

Con el descubrimiento y desarrollo de los métodos de síntesis empieza una producción cada vez mayor a la par de estudios e investigaciones con los que crezca el desarrollo y permita obtener una mayor cantidad de gemas sintéticas buscando una más alta calidad.

Hasta la segunda Guerra Mundial, casi la totalidad de la producción existente para corindón y espinela sintética provenía de Europa, mayormente de Suiza, secundado por Alemania y Francia. Cerca de la mitad de la producción mundial era demandada por las industrias relojera y de instrumentos que necesitaban de gemas de corindón para soportes. En un buen año, la producción de corindón y espinelas producidas por diez fábricas en Europa, se calculó en 20 000 000 de quilates (4 ton) al mes.

Aunque estas gemas tienen un uso considerable en la joyería, el mercado de la industria tiene una gran importancia pues las utiliza para relojes, contadores eléctricos, brújulas e instrumentos de precisión en general. Dada la calidad de los sintéticos, los rubíes y zafiros creados por el hombre han desplazado casi por completo el uso de las gemas naturales en la industria pues si bien el costo de venta por quilate es equiparable, el costo general de obtención de las gemas sintéticas es menor que el de las naturales¹⁵. Esto quiere decir que actualmente es más rentable producir gemas para utilizar en la industria que extraerlas de las minas, de igual forma es más económico adquirir gemas sintéticas para industria que gemas naturales.

Al principio, con el desarrollo de los primeros métodos de síntesis, Estados Unidos dependió de la producción de gemas sintéticas originada en Europa para uso industrial, hasta que llegó la primera Guerra Mundial y no fue posible confiarse del abasto extranjero por lo que comenzaron la producción de cojinetes de joyas en ese país para satisfacer las necesidades militares. Esta producción cesó al terminar la guerra, pero reanudó con más fuerza cuando, durante la segunda Guerra, la demanda de cojinetes para instrumentos fue

mucho mayor y Estados Unidos comenzó a fabricar zafiro, además de los cojinetes de joyas que ya había producido anteriormente. No fue fácil comenzar con la producción pues la información que tenía Estados Unidos era muy vaga pues los productores europeos guardaban celosamente sus técnicas de producción y detalles de sus instalaciones. Aún así, la industria norteamericana, siguiendo a The Line Air Products Company, desarrolló en 18 meses al inicio de la segunda Guerra Mundial el procedimiento de crecimiento en bola, parecido al método Verneuil, con el que podían fabricar grandes cantidades de corindón y espinela sintéticos. La literatura hace referencia a este método de crecimiento en bola sin dar mayor explicación de su funcionamiento o características, sino de la descripción de su forma; las referencias dan pie para entender dicho crecimiento como el crecimiento de un monocristal en forma de bola o pera (*boule* en inglés) muy parecido al obtenido en el método Verneuil como los mostrados a continuación.



Foto de monocristales en forma de "bola" crecidos por método Verneuil, tomada de <http://www.agta.org/gtc/20051004-verneuil-synthetic-corundum.html>

Durante la segunda guerra, Estados Unidos logró una próspera industria lapidaria que se vio afectada con el término de la guerra y la reanudación de la exportación europea, pues, a partir de entonces aumenta la competencia que tiene Estados Unidos en el campo debido al precio más alto de la mano de obra

norteamericana, a la insuficiente protección arancelaria y a la devaluación de las monedas extranjeras¹⁵.

Desde que terminó la segunda guerra se han logrado adelantos en la producción de gemas para diversos usos entre las que se encuentran el zafiro (blanco, verde, dorado, granate, azul, azul púrpura y rosa), el rubí, la espinela (blanca, verde y aguamarina), el rutilo y la esmeralda.

Actualmente las gemas sintéticas se producen en muchos países utilizando básicamente tres tipos de procesos: crecimiento en solución, crecimiento por fusión o crecimiento por muy altas presiones y temperaturas, de los que hablaremos más adelante⁹.

Mercado

Las gemas sintéticas hoy en día tienen múltiples aplicaciones tanto en la industria como en la joyería. Su importancia va más allá de las ventas que generan, pues el impacto tecnológico es muy grande ya que ofrecen varias ventajas sobre las gemas naturales. Entre otras podemos mencionar un costo de obtención menor y la posibilidad de hacer la gema a un tamaño deseado o con las especificaciones necesarias si se requiere para algún uso en particular.

De acuerdo a una publicación de la Business Communications Company¹⁴, las ventas mundiales de gemas y cristales sintéticos en 1999 fueron de \$4.3 billones de dólares mientras que para 2002 fueron de \$6.2 billones de dólares, lo que indica un aumento promedio anual del 13.2%.

Aunque los cristales sintéticos representan un porcentaje mayoritario de estas cantidades y parecen aumentar su producción (y ganancia) más rápido que las

¹⁵ Kirk-Othmer

gemas preciosas y semipreciosas, éstas dos no pierden su importancia ya que se necesitan para la industria y la joyería.

Entre 2002 y 2007 las gemas y cristales sintéticos incrementaron su uso en electrónicos, más que en la industria en general, y joyería muy rápidamente, con un aumento promedio anual de 13.4% y 12.6% respectivamente.

Aunque la industria de las gemas sintéticas no es realmente nueva, para algunas gemas lleva décadas o incluso en algunas un siglo, y la producción se concentra en ciertos segmentos; el estudio de nuevas técnicas para síntesis de gemas y la mejora de las ya existentes va en aumento y con promesa de alcanzar grandes niveles¹⁴.

Por ejemplo, para los diamantes sintéticos se tiene un amplio mercado en la industria, pero el reciente desarrollo de tecnología ha hecho que los diamantes sintéticos sean más parecidos a los naturales y que por eso sean más solicitados en la joyería, lo que ha incrementado las ventas y ganancias. Lo anterior también representa un problema para los comerciantes de diamantes naturales, dado que hay tantos diamantes sintéticos circulando sin identificación que ya no se tiene control sobre el mercado de los diamantes. Esta situación ha presentado varias alternativas de regulación, como aquella de incluir una especie de identificación electrónica que al mismo tiempo que la describa, no altere la apariencia y encanto mismo de la pieza artificialmente creada, o que altere su utilización en dispositivos de electrónica. Esta última medida se toma también para otras gemas como el rubí y la esmeralda y no sólo para el diamante^{8,8}.

Mercado mundial para gemas y cristales sintéticos de 1999 a 2007

(\$ US Millones)

	1999	2000	2001	2002	2007	Porcentaje promedio de crecimiento anual 2002-2007 (%)
Gemas sintéticas	643	724	817	897.2	1,337.9	8.3
Cristales	3,613	4,102	4,657	5,338.4	10,003.0	13.4
Total	4,256	4,826	5,474	6,235.6	11,340.9	12.7

Tabla 2. Tomada de

<http://www.bccresearch.com/RepTemplate.cfm?ReportID=3&RepDet=HLT&cat=avm&target=repdetail.cfm>

La producción mundial de cristales sintéticos se estima en 20 000 ton por año y casi la totalidad de ellas es usada para la industria. La Figura 3 muestra los porcentajes estimados para la producción mundial de cristales en 1999 y 2000.

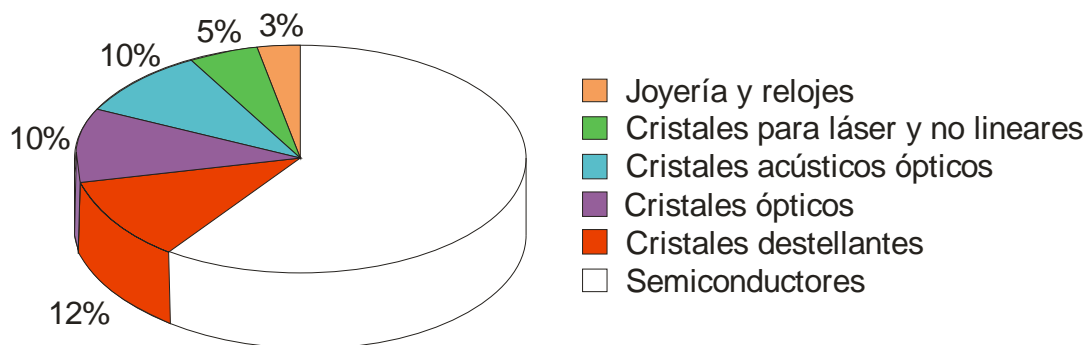


Figura 3. Porcentajes estimados de producción mundial de cristales en 1999 y 2000. Tomada de Crystal Growth Technology.

La escala de esta producción y el hecho de que los cristales se producen en fábricas especiales han provocado un creciente grado de especialización¹⁶.

¹⁶ Scheel, H.; Fukuda, T.

DIAGRAMAS DE FASE

Conceptos^{17,18,19}

Fase: se refiere a cualquier porción de un sistema que tenga la misma estructura atómica, composición y propiedades físico-químicas en toda su extensión; es decir, que sea totalmente homogénea y que tenga una interfase definida con otra fase vecina. La fase puede ser de uno o más componentes, pero se requiere la homogeneidad.

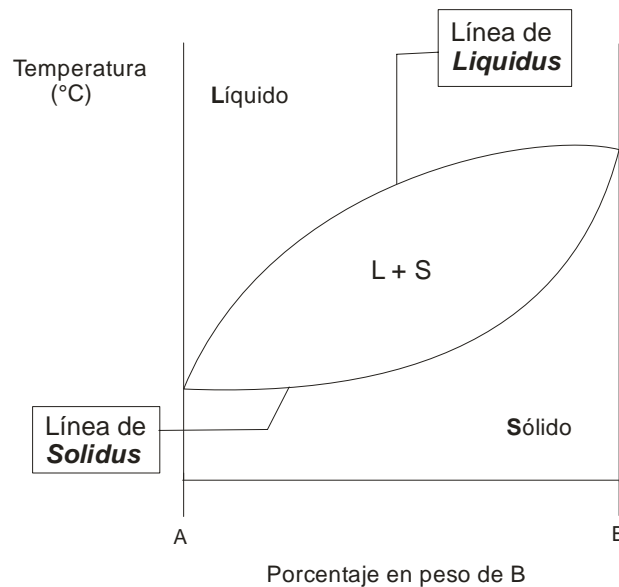


Figura 4. Diagrama de fases binario en la región sólido-líquido.

Las líneas dentro de un diagrama de fases indican la frontera de una fase con otra, es decir la coexistencia de dos fases. El área que queda entre las líneas indica la región en la que existe cada fase o mezcla de éstas.

¹⁷ Bergeron, C.; Risbud, S.

¹⁸ Mysen, B.O.

¹⁹ Jackson, K.A

Liquidus: se refiere a la línea de temperaturas a las cuales el sistema se funde por completo, tal que por debajo de ella comienza el proceso de solidificación. Un punto en la línea de *liquidus* corresponde a la temperatura máxima en la que es posible encontrar a un sólido puro o mezcla de sólidos, en coexistencia con un líquido con composición A-B.

Solidus: se refiere a la línea de temperaturas a las cuales la fase sólida comienza a fundir; esto es, por debajo de ella solamente existen sólidos, mientras que por encima existe una mezcla de sólido y líquido.

Componentes de un sistema: se les llama así, al menor número de variables químicas independientes, necesarias para expresar la composición de cada fase presente en cualquier estado de equilibrio.

Grados de libertad: constituyen el número de variables intensivas que pueden ser alteradas independiente y arbitrariamente sin que esto implique la desaparición de una fase o la formación de una nueva, y son por tanto necesarias a fin de llevar a cabo una descripción completa del sistema; esto es, las condiciones a las que se presente una fase u otra queden completamente definidas en un sentido termodinámico. Por variables intensivas se entiende como aquellas que no dependen de la cantidad de masa, como son: la presión, la temperatura y la composición de la fase.

Un sistema es llamado invariante, monovariante, bivariante, trivariante, etc., de acuerdo a los grados de libertad que posea: 0, 1, 2, 3, etc., respectivamente.

Punto eutéctico (del griego, *fusión fácil*): es aquel punto de un diagrama de fases binario en el cual tiene lugar la fusión o solidificación total y espontánea de dos componentes, y que se distingue por ser invariante y por presentar un valor de temperatura inferior al de la temperatura de fusión de cualquiera de los dos componentes por separado (Figura 5).

En el punto eutéctico, la mezcla alcanza la temperatura de congelación más baja posible en la que ambos componentes se solidifican; temperatura que se conoce como temperatura eutéctica.

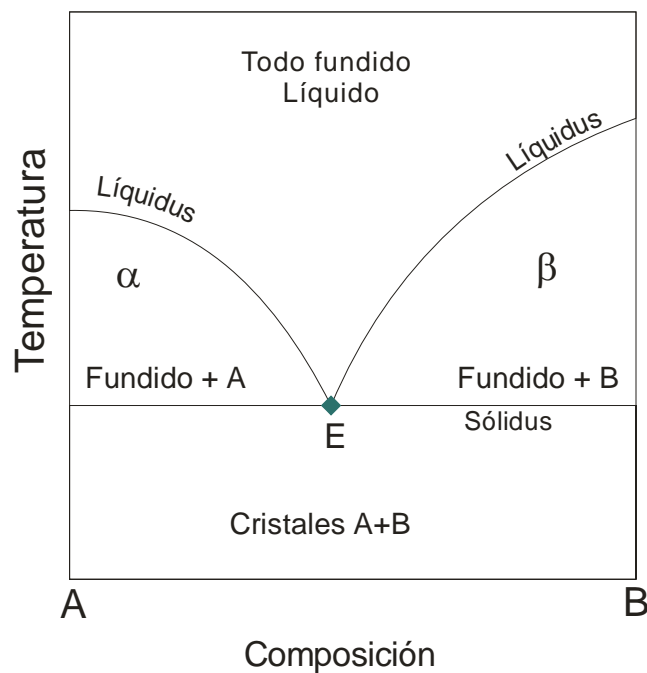


Figura 5. Equilibrio sólido-líquido en una mezcla binaria de sólidos.

Punto eutectoide: se le llama así al punto de un diagrama de fases binario, por encima del cual una disolución sólida (al menos dos fases sólidas mezcladas mecánicamente en todas proporciones) reaccionan para dar lugar a dos fases sólidas nuevas; a diferencia del punto eutéctico en el que es una fase líquida la que reacciona.

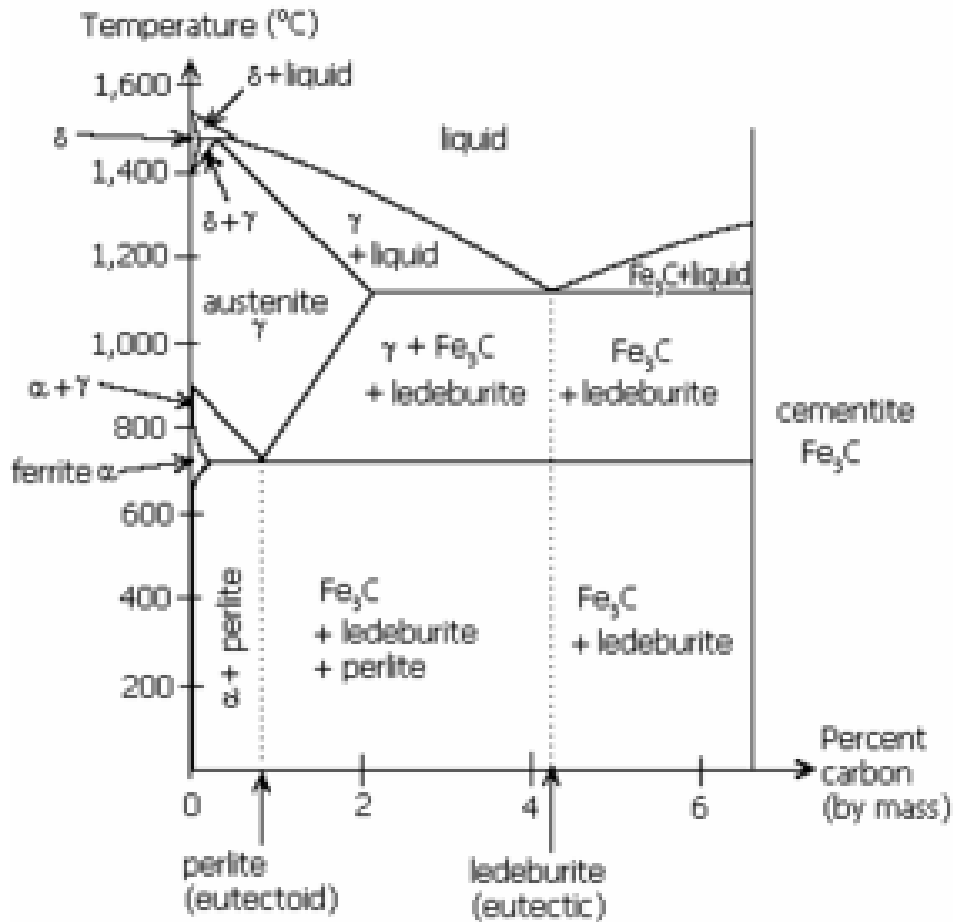


Figura 6. Porción de un diagrama de fases binario Hierro-Carbón, en el que se muestran tanto el punto eutéctico como el eutectoide. Tomada de en.wikipedia.org/wiki/Eutectic_point

Regla de la palanca²⁰: nos sirve para conocer la composición química que hay en un punto determinado en la región bifásica de una composición en equilibrio. La forma más fácil de explicarla es mediante un esquema como el que se muestra en la Figura 7:

²⁰ http://www.uam.es/docencia/labvformat/labvformat/practicas/practica1/palanca_archivos/palanca.htm

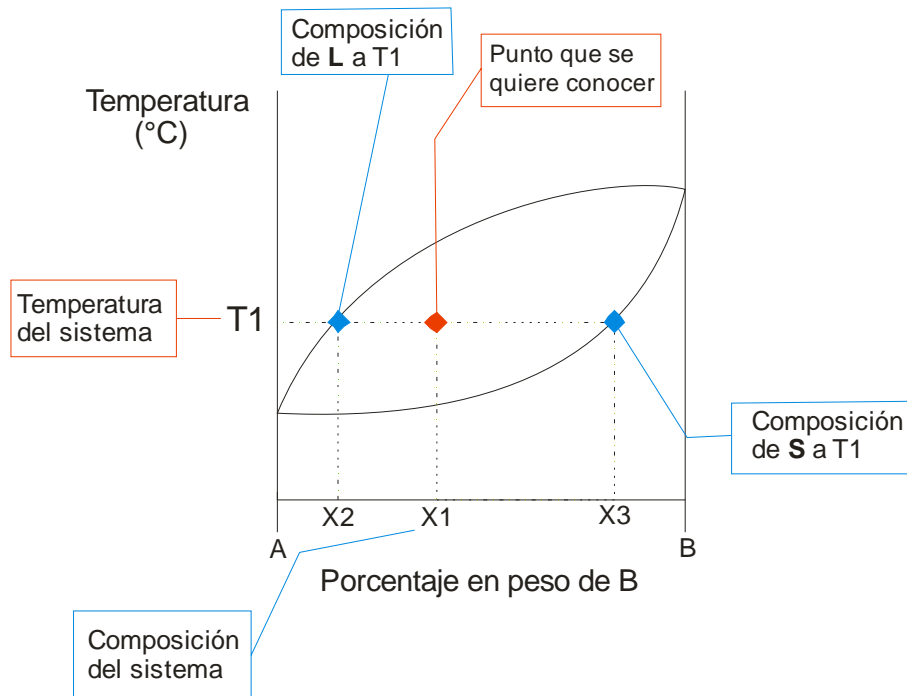


Figura 7. Representación de la regla de la palanca.

En la Figura 7, en el punto que queremos conocer tenemos una mezcla de dos fases (S y L) sólido y líquido, a una temperatura T_1 y una composición $X_1\%$ de B. Para conocer las composiciones del líquido y del sólido que se tiene en ese punto nos movemos en horizontal desde el punto que se desea conocer hasta las líneas de liquidus y solidus. Sobre la línea de liquidus, a T_1 , se tiene la composición del líquido en la mezcla en el punto deseado. Sobre la línea de solidus, a T_1 , se tiene la composición del sólido en la mezcla en el mismo punto.

A T_1 , la composición sería la siguiente:

Para L, $X_2\%$ en peso de B y $(1-X_2)\%$ de A.

Para S, $X_3\%$ de B y $(1-X_3)\%$ de A.

Mediante la regla de la palanca podemos saber las cantidades relativas que hay de sólido y líquido en ese punto.

$$\% L = \frac{\text{Longitud de la isoterma opuesta al líquido}}{\text{Longitud total de la isoterma}} = \frac{X3 - X1}{X3 - X2}$$

$$\% S = \frac{\text{Longitud de la isoterma opuesta al sólido}}{\text{Longitud total de la isoterma}} = \frac{X1 - X2}{X3 - X2}$$

$\% L + \% S = 100$ para cualquier composición y temperatura.

La regla de las fases de Gibbs¹⁸ es la base fundamental de los diagramas de equilibrio pues nos define los grados de libertad que posee el sistema dependiendo del tipo de variables que consideremos. Estos diagramas, también conocidos como diagramas de fases o de equilibrio, son la representación gráfica de la regla de las fases, mientras que la forma matemática es la siguiente:

$$P + F = C + 2$$

C: número de componentes del sistema

P: número de fases presentes en el equilibrio

F: grados de libertad del sistema

2: corresponde a las variables de temperatura T y presión P

La regla de las fases tiene algunas limitaciones, por ejemplo solamente es aplicable en un sistema en equilibrio, lo que requiere un equilibrio homogéneo en cada fase definida y un equilibrio heterogéneo en las interfases (donde coexisten dos fases). Sin embargo la regla de las fases no depende de la naturaleza de los componentes o de la naturaleza o cantidad que haya de cada una de las fases, sino sólo del número de ellas que existan en el sistema. No da información acerca de las velocidades de reacción.

Un sistema en equilibrio siempre cumple la regla de las fases, pero esto no quiere decir que cualquier sistema que responda adecuadamente está en total equilibrio pues pueden existir fases y condiciones de no equilibrio. Sin embargo, si un sistema no sigue la regla de las fases es más que suficiente para decir que el sistema no está en equilibrio.

La regla de las fases sirve de base para la clasificación, de acuerdo al número de componentes, de diferentes tipos de equilibrio químico. Si el número de componentes se conoce, como es el caso general para un sistema en específico, la suma del número de fases y el número de grados de libertad, se fija en $C+2$.

El número de componentes más dos ($C+2$), representa el número máximo de fases que pueden coexistir al equilibrio, donde los grados de libertad (F) no pueden ser inferiores a cero (condiciones invariantes).

Diagramas de fases

Un diagrama de fases es un esquema en el cual se ha fijado la presión (generalmente) y se representa la curva de equilibrio de temperatura contra composición mostrando las fases presentes en el sistema así como sus composiciones en cada temperatura, de manera que el sistema en equilibrio queda perfectamente definido para cada punto. Cada fase tiene una composición expresada en porcentajes de cada uno de los elementos, expresado en alguna variable de composición.

Al momento de planear o realizar un experimento o proceso es muy útil contar con un diagrama de fases pues permite saber qué fases se encuentran presentes a determinada temperatura por lo que es posible planear la ruta a

seguir del experimento o saber teóricamente qué es lo que ocurrirá en cierto punto²¹.

Para que pueda existir el diagrama de fases de un sistema es necesario que éste se encuentre en equilibrio.

Por medio de un diagrama de fases es posible conocer las fases presentes de un sistema en equilibrio según su composición y temperatura; la solubilidad de un compuesto (o elemento) en otro, en estado sólido y en el equilibrio; la temperatura a la que ocurren los diferentes cambios de fase¹⁹.

Existen diagramas de fases de un componente puro, de dos componentes, tres, cuatro, etc.

Cuando se tienen dos componentes es normal tener diagramas de fases un poco más complejos que describen el comportamiento de importantes reacciones en tres fases independientes. Estas reacciones se conocen como eutéctica, peritética, monotética, eutectoide y peritectoide. Cuando se tiene un proceso de solidificación en el sistema se puede hablar de las reacciones eutéctica, peritética y monotética. Las reacciones peritéticas están presentes cuando hay solidificación fuera del equilibrio y segregación. Y las monotéticas tienen un domo llamado zona de miscibilidad en donde hay coexistencia de dos fases líquidas.

Reacciones eutécticas^{20,21,22,23}: de acuerdo a la IUPAC, una reacción eutéctica es aquella reacción isotérmica, reversible, entre dos o más fases sólidas, en la que después de tener un calentamiento del sistema, se tiene como resultado una única fase líquida.

En otras palabras es aquella reacción de tres fases en la cual, al enfriar, una fase líquida se transforma simultáneamente en dos fases sólidas. Por ejemplo, si se tiene una mezcla de $\alpha + \beta$ en fase líquida y se somete a enfriamiento, se

²¹ <http://www.mailxmail.com/curso/excelencia/cienciamateriales/capitulo10.htm>

²² <http://www.iupac.org/goldbook/E02225.pdf>

²³ <http://www.soton.ac.uk/~pasr1/g22.htm>

obtendrán dos fases sólidas simultáneamente, α y β (que no estarán mezcladas). Este cambio ocurre a una determinada temperatura y composición y ese cambio de fases se conoce como punto eutéctico (o punto de temperatura mínima del liquidus). La temperatura más baja a la cual los cristales y el fundido están en equilibrio es T_c y es también la temperatura a la que cristaliza la fase A cuya proporción frente a B vendrá dada por la composición original del fundido.

Las reacciones eutécticas se dan porque existen ciertas combinaciones de componentes que son completamente solubles en estado líquido pero insolubles (o muy poco solubles) en estado sólido. Esto quiere decir que cuando los componentes se encuentran en fase líquida sus átomos se mezclan perfectamente, pero cuando se solidifica tienden a segregarse en el componente original formando las dos fases sólidas.

La importancia de los diagramas de fases en el crecimiento de cristales²⁴

Sólo cuando un sistema sale de su condición de equilibrio dada una fuerza directora, puede formarse un núcleo cristalino que permita el crecimiento del cristal. La interfase entre el cristal y la fase es el único lugar donde el crecimiento o disolución pueden tener lugar.

El crecimiento de un cristal se considera una transición de fase de primer orden, pues se trata de la formación y desarrollo de una fase sólida con una estructura regular a partir de un estado irregular y de desorden.

Al hablar de crecimiento de monocristales no se pueden dejar de lado los diagramas de fases, pues estos son un prerrequisito para entender las relaciones básicas de fase. Existen varios tipos de diagramas de fases por lo

²⁴ Sunagawa, I.

que, cuando se intenta crecer un monocristal del que no se conocen dichos diagramas, se debe plantear un diagrama de fases preliminar.

El estado de equilibrio corresponde a aquel en el cual el intercambio de calor y masa entre la materia prima y el producto se hace cero en la interfase de dos fases. Esto es el estado donde ni la temperatura ni la concentración cambian en un punto dado en la curva de solubilidad del diagrama en un sistema. Para conseguir el crecimiento o disolución de un cristal, es necesario alcanzar una situación fuera del equilibrio, ya sea bajando la temperatura o aumentando la concentración.

En crecimiento a partir de un fundido, la diferencia de potencial puede calcularse como la diferencia de las temperaturas de equilibrio y de crecimiento:

$$\Delta T = T - T_{\infty} \quad (\text{sobreenfriado})$$

La diferencia de potencial puede ser generalizada como la diferencia de potenciales químicos entre dos fases:

$$\Delta\mu = \mu^{(g)} - \mu_{\infty}^{(g)} = \mu^{(g)} - \mu_{\infty}^{(c)}$$

Aquí $\mu^{(g)}$, $\mu_{\infty}^{(g)}$ y $\mu_{\infty}^{(c)}$ son, respectivamente, los potenciales químicos del vapor supersaturado (o de la fase ambiente como la fase de disolución), la fase supersaturada y la fase sólida. De esto, la diferencia de potencial puede ser expresada generalmente como:

$$\Delta\mu = kT_B \ln(p/p_{\infty}) = kT_B \ln S$$

donde k es la constante de Boltzman ($k \approx 1.3806503 \times 10^{-23} \text{ J/K}$) y T_B es la temperatura absoluta. S es la razón de cambio entre la concentración C_∞ a la temperatura de equilibrio T_E de la solución saturada y de la concentración C a la temperatura de crecimiento T_G :

$$S = C_\infty / C$$

Para la cristalización en fase condensada, como en fase fundida, la transferencia de calor juega un papel esencial, y la contribución de la transferencia de masa será muy pequeña, porque la diferencia de concentración entre las fases sólida y líquida es muy pequeña, menor al 1 o 2%.

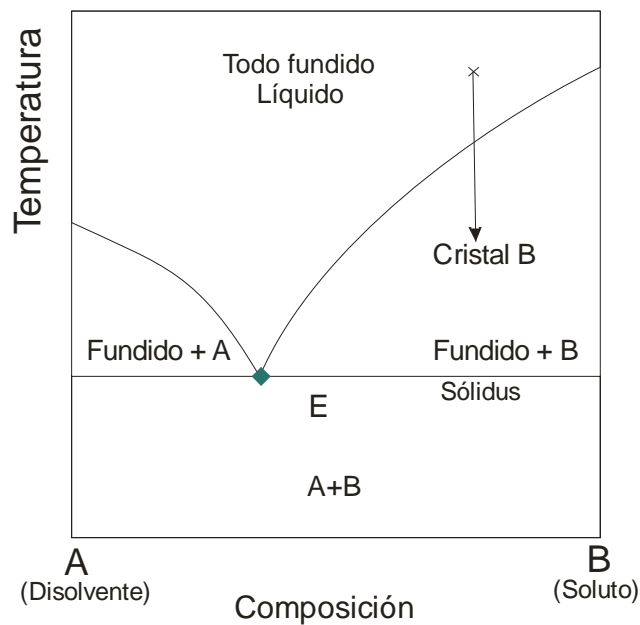


Figura 8. Diagrama de fases imaginario, de disolución con disolvente A y soluto B. Debido a la energía de interacción soluto-disolvente, el punto de fusión de la disolución es menor al de los componentes puros y se presenta en el punto eutéctico. Este diagrama muestra que un cristal puede crecer a una temperatura mucho menor que en fase fundida cuando se prepara en una disolución y el cristal resultante no depende del punto de fusión de los componentes sino de la composición que presente la disolución.

HISTORIA DE LOS MÉTODOS DE SÍNTESIS DE GEMAS

El intento por imitar gemas es muy antiguo, pero al principio no se conseguía más que eso: imitaciones. Los experimentos empezaron a tomar forma y dirección hacia la síntesis de gemas durante el siglo XIX, especialmente se desarrolló la síntesis del rubí y la esmeralda. Los primeros en aparecer fueron los rubíes reconstruidos, en pequeñas cantidades, a finales del siglo XIX¹⁵.

El desarrollo más importante de las técnicas para la obtención de las gemas se produjo en el siglo XIX, comenzando en 1837 cuando M.A. Gaudin obtuvo las primeras gemas sintéticas, rubíes microscópicos obtenidos a partir de baños de alúmina. El método Flux, presentado en 1877 por E. Frèmy y M. Feil, consistía en utilizar grandes hornos que alcanzaran y pudieran mantener altas temperaturas por mucho tiempo con grandes cantidades de material. Calentaban mezclas grandes (30kg) por largos períodos sin interrupción para obtener pequeños rubíes. En los últimos años Verneuil colaboró con Frèmy en las investigaciones acerca de la cristalización de la alúmina, consiguiendo con éxito rubíes de tamaño manejable para utilizarse en joyas y relojes. Después siguieron los experimentos y desarrollos de diferentes métodos. E. Frèmy trabajó con A. Verneuil en el desarrollo del método por baños de alúmina, pero pronto se separaron y Verneuil siguió experimentando hasta que en 1888 produjo con éxito rubíes sintéticos utilizando un método de fusión en el que fundía óxido de aluminio en polvo con aditivos que al cristalizar formaban una semilla. Aunque ésta no aparecía como un cristal con caras definidas sí presentaba una estructura cristalina idéntica a la de la gema natural (ver método Verneuil más adelante para una idea más clara de la forma del cristal).

En 1902 se presentó el método conocido como Método de Verneuil, para obtener el primer rubí sintético. Se continuaron los esfuerzos y desarrollos de técnicas y procesos y empezaron a producirse zafiros, espinelas, rutilo, entre otros, alrededor de 1910. En 1947 se crearon los rubíes y zafiros estrella, y también las esmeraldas. Sin embargo en el caso de los diamantes se obtenían

sólo con calidad industrial (1953-1954) y no se obtuvieron con calidad de gema sino hasta los 70's.

Un químico alemán, I. Czochralski desarrolló otro método en 1918, en el que la gema se hace crecer alrededor de una pequeña semilla que rotando de forma ascendente, mientras está en contacto con un fundido, va incrementando su tamaño. Basándose en este método, recientemente se ha desarrollado y perfeccionado hasta obtener crecimiento de cristales por flujo, que es un método que se asemeja más al crecimiento natural de los cristales. Las gemas producidas por este método son más costosas que las que se producen por otro método, pero aun así son una magnífica opción para la persona que no puede pagar una gema natural¹¹. Otro proceso de fusión es el Bridgman-Stockbarger descubierto y perfeccionado en 1924¹.

PRINCIPALES MÉTODOS DE SÍNTESIS

Existen varios métodos que consisten en fundir los compuestos de los que está formada la gema en proporciones idénticas a las naturales para después cristalizar mediante un enfriamiento controlado buscando monocristales puros lo más grandes posibles.

Algunos métodos de este tipo son:

- Métodos de sustancia fundida
- Métodos de mezcla fundida (flux)
- Métodos de solución acuosa (síntesis hidrotermal)
- Método de altas presiones y temperaturas (síntesis del diamante)

Métodos de sustancia fundida

Método Verneuil

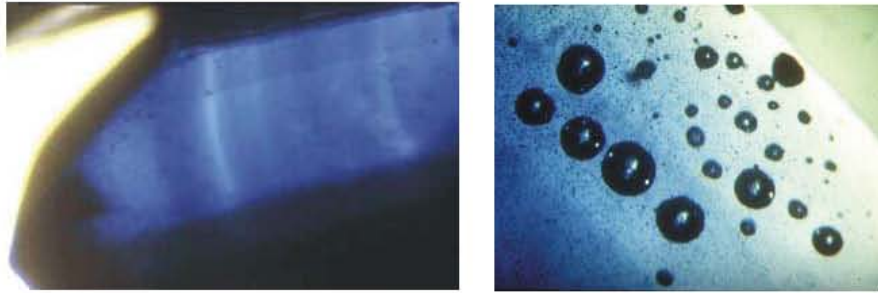
Es el primer proceso desarrollado y utilizado, conocido como el método "Verneuil", pertenece al grupo de métodos de sustancia fundida (en inglés flame-fusion process), que consiste en fundir los compuestos que componen una gema en proporciones iguales a las naturales; es decir, mezclar alúmina en polvo junto con la impureza adecuada (compuesto que le da la coloración a la gema) y calentarlo para que funda.

El equipo (Figura 9) cuenta con un "crisol" de fondo de tamiz en el que se colocan los componentes de la gema en polvo y con un martillo que golpea en los polvos a intervalos regulares haciendo que pequeñas cantidades de polvo caigan a través del tamiz. Estos polvos caen por un conducto en el que entran en contacto con una flama oxhídrica (de oxígeno-hidrógeno) que los funde a una temperatura entre 2000 y 2500 grados centígrados. Se tiene una superficie giratoria, fría y descendente en la que se coloca una semilla del cristal que se desea obtener. La sustancia fundida se hace gotear sobre esta superficie, de manera que la semilla vaya dirigiendo el crecimiento del cristal que tendrá forma de "pera" alargada, monocristalina, del cual se tallarán después las gemas. Esta forma de cristal se conoce como "boule" (en inglés), bola o pera.



Cristal de Zafiro blanco obtenido mediante el proceso Verneuil. Tomada de www.theodoregray.com/.../SapphireBoule/s7s.JPG

El cristal hecho mediante este proceso tendrá ciertas inclusiones que nos sirven para diferenciarlo de uno natural. Estas inclusiones son líneas de crecimiento que quedan al crecer alrededor de la semilla, burbujas de aire, masas de fundente o colorante que se ven como "nubes" oscuras.



Curvas pronunciadas de crecimiento en un zafiro Verneuil (Izq); Burbujas de aire en un zafiro Verneuil (Der). Tomada de www.uned.es/cristamine/gemas/sintesis/vernuil.htm

Este método era usado inicialmente para fabricar corindones (rubí y zafiro), actualmente se usa también para producir espinelas. El equipo se muestra en la Figura 9.

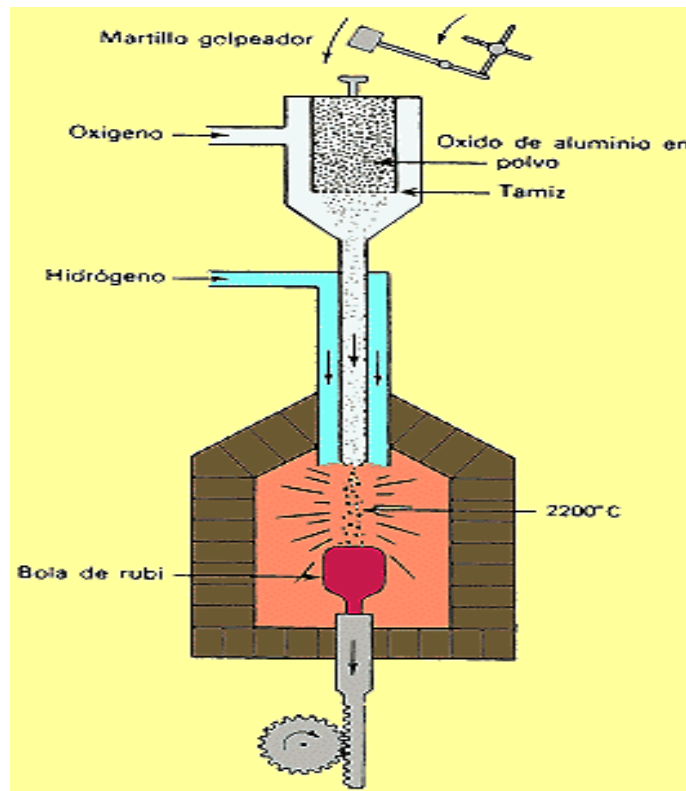


Figura 9. Esquema de obtención de gemas sintéticas por método Verneuil, tomada de www.uned.es/cristamine/gemas/sintesis

Si se adiciona óxido de titanio se pueden conseguir rubíes y zafiros estrella^{5,25,26,27}.

²⁵ http://www.uned.es/cristamine/gemas/gemas_mrc.htm

²⁶ O'Donoghue, M.

²⁷ MacInnes, D.

Método Czochralski o Pulling

Al contrario del método Verneuil, el método Czochralski o Pulling maneja un crecimiento ascendente. Consiste en tener en un crisol (de platino, iridio, cerámica o grafito) la mezcla fundida de los componentes de la gema deseada y una varilla con semilla de cristalización en la base. Al poner en contacto la semilla con el fundido y hacer girar y ascender lentamente la varilla, se va formando el cristal en forma de barra. Las impurezas quedan en el baño. Se usa una atmósfera oxidante.

Las velocidades de crecimiento varían de 6 a 25 mm por hora.

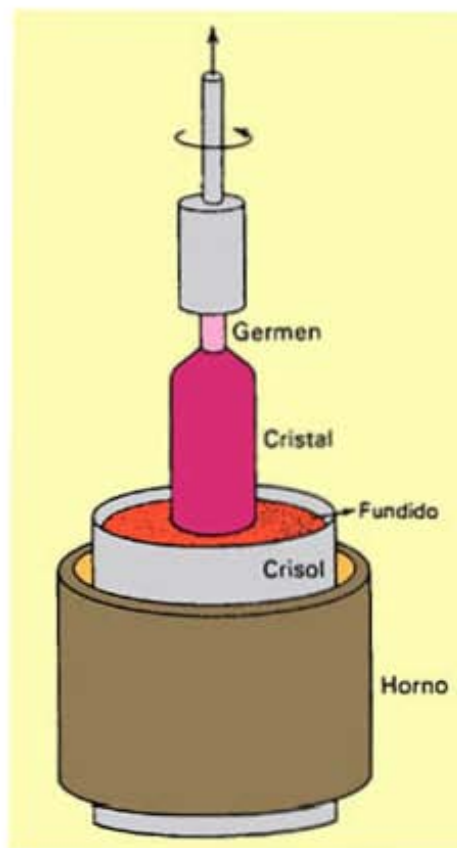


Figura 10. Esquema de obtención de gemas sintéticas por método Czochralski, tomada de www.uned.es/cristamine/gemas/sintesis

Principalmente se sintetizan corindones muy puros (zafiros y rubíes), pero también se producen aluminato de itrio (YAG), granate de galio y gadolinio (GGG), niobato de litio, scheelita sintética y otros materiales^{5,25,26}.

Método Bridgman-Stockbarger

Se tiene un equipo como el mostrado en la Figura 11, que consiste en un crisol cilindro-cónico, en el que se coloca el polvo de la sustancia a fundir y se hace pasar lentamente por el interior de un horno con dos zonas de temperatura, una poco más alta al punto de fusión de la sustancia y la otra un poco más baja. El proceso busca la fusión del polvo del crisol para después cristalizarlos muy lentamente. Al pasar las impurezas al fundido se obtienen cristales grandes y puros.

Se pueden sintetizar fluoritas, zafiros y otros compuestos^{5,25,26}.

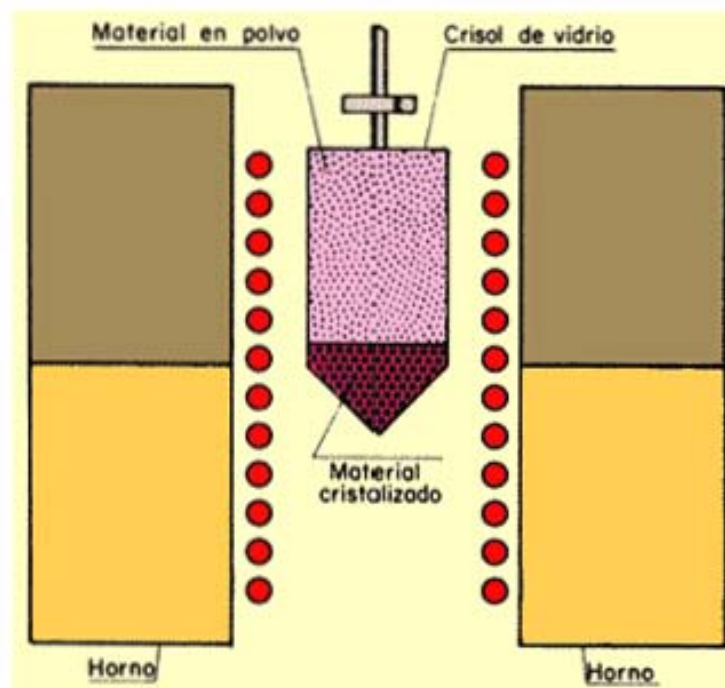


Figura 11. Esquema de obtención de gemas sintéticas por método Bridgman-Stockbarger, tomada de www.uned.es/cristamine/gemas/sintesis

Método del Crecimiento Zonal

Se basa en el principio del método Bridgman-Stockbarger, pero en lugar del crisol se desliza un tubo lleno del polvo a fundir por un horno con el elemento calefactor en un anillo. De forma que se tienen tres zonas, una de polvo sin fundir (material a purificar), otra de material fundido y una tercera de material cristalizado purificado. En la zona fundida se van acumulando las impurezas de forma que van ascendiendo conforme el tubo desciende de forma que al término quedan en un extremo del cristal, y lo que se obtiene es un monocristal cilíndrico de alta pureza.

Se pueden sintetizar rubíes, zafiro y alejandritas^{5,25,26}.

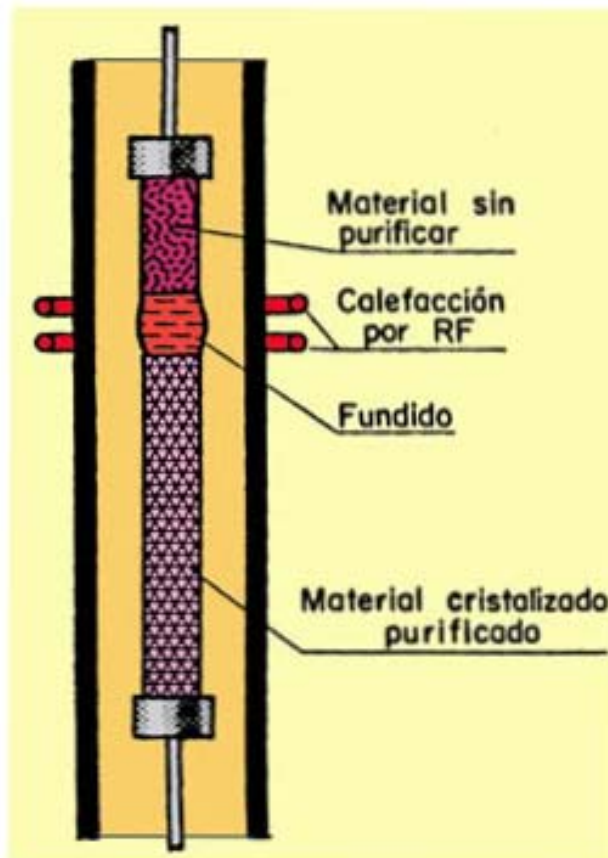


Figura 12. Esquema de obtención de gemas sintéticas por método de Crecimiento zonal, tomada de www.uned.es/cristamine/gemas/sintesis

Método "skull-melting" o "de la calavera"

Se usa principalmente para fabricar óxido de zirconio cúbico (imitación diamante).

En este método se combinan el calentamiento por radiofrecuencias con el enfriamiento del recipiente por medio de circulación de agua a lo largo de tubos que circundan el crisol.

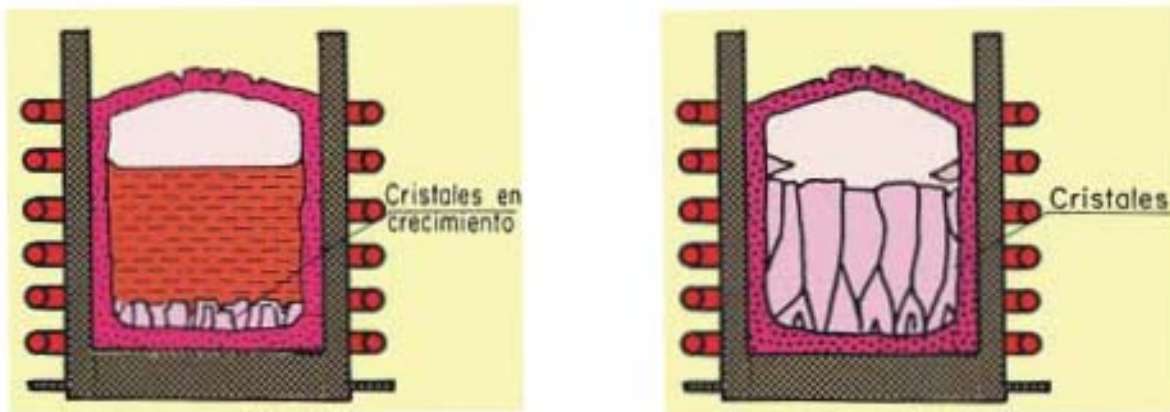


Figura 13. Esquema de obtención de gemas sintéticas por método de Skull Melting, tomada de www.uned.es/cristamine/gemas/sintesis

De forma que queda una costra, corteza o "calavera" de material sin fundir, dentro de la cual, por posterior enfriamiento, se forman grandes cristales a partir de la sustancia fundida³. Es decir, se utiliza el mismo material para formar un crisol (auto crisol), lo que nos da una ventaja sobre los demás métodos que inevitablemente presentan impurezas debidas al contacto de la sustancia fundida con el crisol²⁵.

MÉTODO DE MEZCLA FUNDIDA O *FLUX*

En el método de Flux, un polvo de la composición del cristal deseado se mezcla con un flujo, es decir, un material que tenga un punto de fusión relativamente bajo. Al calentarse la mezcla en un crisol inerte, el flujo (flux) funde y disuelve al otro material, permitiendo la mezcla de todos los componentes de la gema. Después se enfría lentamente hasta cristalizar. Una vez cristalizado se recuperan los cristales disolviendo el flujo en alguna sustancia que lo disuelva, como ácido por ejemplo.

Se utilizan temperaturas alrededor de 1300 °C y un crisol de platino (generalmente) en el que se funden los componentes de la gema que se quiere sintetizar junto con fundentes que al fundir se volverán fuertes disolventes. Una vez fundido se va enfriando lentamente la mezcla (2° C por hora) logrando una cristalización aleatoria de gemas; si se desea un crecimiento controlado se ponen semillas de la gema esperada para que la cristalización ocurra a su alrededor y no aleatoriamente. Las semillas se colocan distribuidas en el crisol, separadas de los componentes de la gema mediante una rejilla de platino.

Con este método la gema sintetizada presenta velos retorcidos que suelen ser placas del platino del crisol con restos del fundente utilizado.

Una gran ventaja de este proceso es que se realiza a crisol abierto (presión atmosférica) por lo que es posible agregar más componentes a la mezcla, lo que permite que el proceso sea continuo y por tanto un mayor tamaño de gema^{5,15,16}.

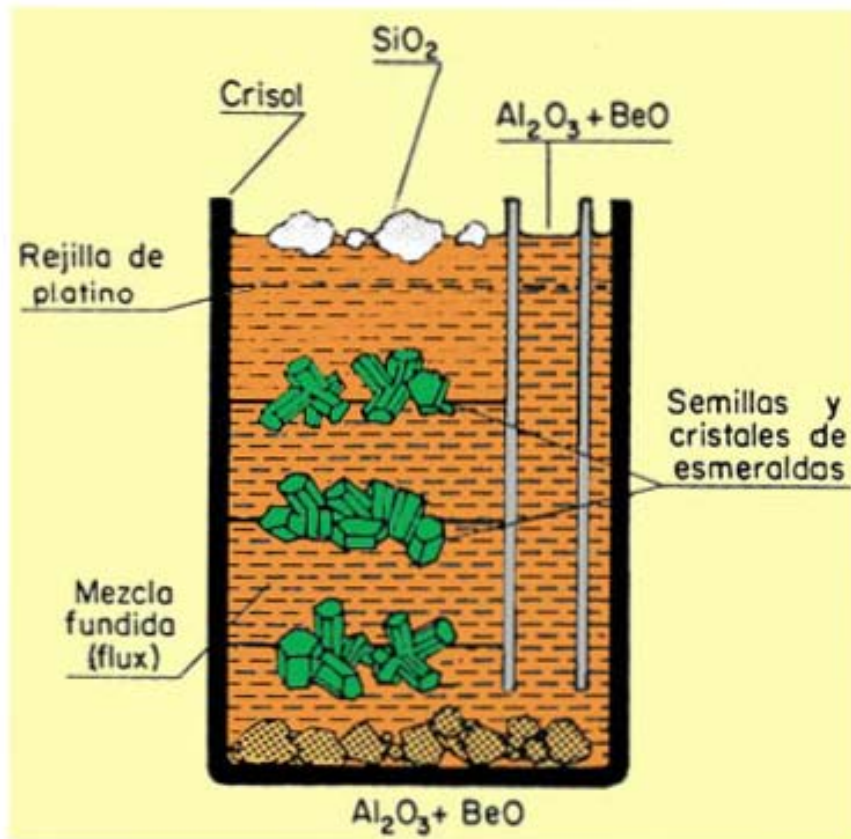


Figura 14. Esquema de obtención de gemas sintéticas por método de Mezcla fundida, tomada de www.uned.es/cristamine/gemas/sintesis

Se utiliza sobre todo para obtener esmeraldas, rubíes y zafiros.

Debido a que el proceso es caro y complejo, las compañías que han desarrollado exitosamente técnicas de síntesis (Chatham, Kashan, Seiko, Inamori, etc.), guardan celosamente los secretos de fabricación²⁵.

MÉTODOS DE SOLUCIÓN ACUOSA (SÍNTESIS HIDROTERMAL)

Por ser el proceso que mejor reproduce las condiciones naturales de formación de una gema, produce las gemas más parecidas a las naturales y, por lo tanto, de más difíciles de distinguir de éstas.

Se debe utilizar una autoclave cilíndrica de gruesas paredes de acero recubiertas interiormente por metal noble para evitar que las gemas se contaminen. Se prepara una solución acuosa con los elementos fundentes adecuados, al igual que el "flux" produce las gemas por disolución y posterior cristalización de los componentes. Los componentes naturales del producto a sintetizar, se colocan por separado mediante rejillas de platino en puntos distantes del cilindro. Se distribuyen semillas entre la solución acuosa para dirigir el crecimiento. Una vez cerrada la autoclave, se calienta a temperaturas no superiores a 700° C y presiones entre 500 y 1500 atmósferas, haciendo que la solución con el fundente disuelva los componentes, haciendo que se desplacen por convección, reaccionando y creciendo alrededor de las semillas.

Este es el método más parecido al natural, y los productos obtenidos son muy similares. Sus inclusiones son también muy parecidas a las naturales y solo un ojo experto puede diferenciarlas. Por ejemplo, en el caso de esmeraldas, en ambas se presentan inclusiones bifásicas y fracturas cicatrizadas. Solo el uso adecuado de la luz hace que se aprecien las diferencias^{5,25}.

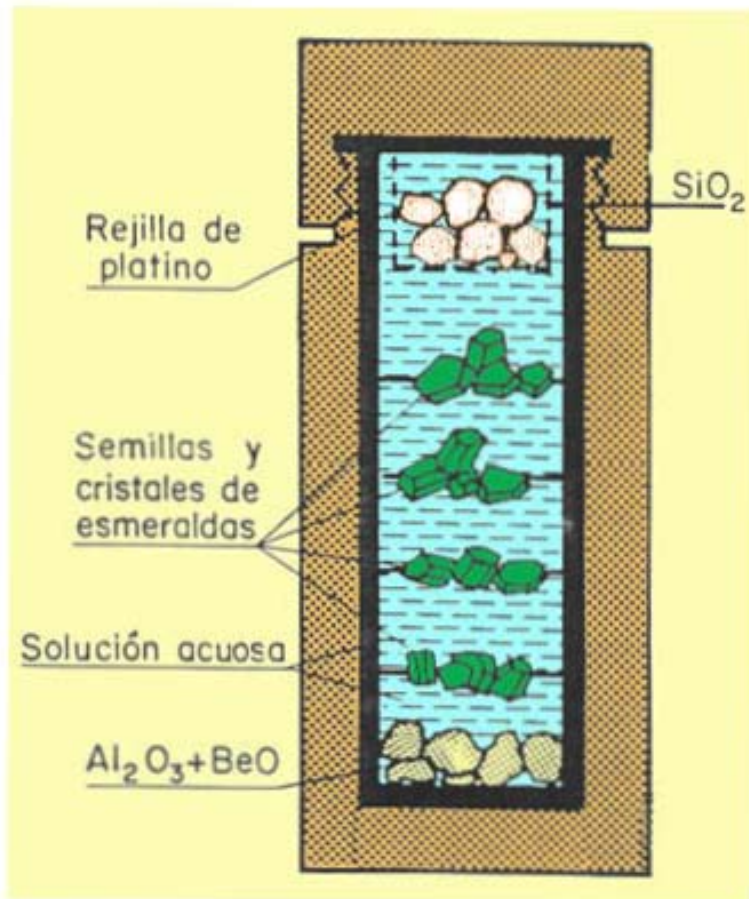


Figura 15. Esquema de obtención de gemas sintéticas por método de Solución acuosa, tomada de www.uned.es/cristamine/gemas/sintesis

ALTAS PRESIONES Y TEMPERATURAS

Con este método se obtiene el diamante, utilizando el grafito, que tiene la misma composición que el diamante pero varía en la estructura cristalina debido a las condiciones que tuvieron al formarse.

Los diamantes se logran a partir de una cierta combinación de presiones y temperaturas. Se puede tener una temperatura alta (de 1000°C) e inducir instantáneamente una presión alrededor de 400 kilobares para formar pequeños diamantes. También se puede utilizar presiones continuas de hasta 180 kilobares con temperaturas mucho más altas que en el caso anterior, de hasta 3500°C y así obtener los diamantes. Igualmente se pueden usar otras temperaturas y presiones más bajas si se emplea el disolvente de carbono adecuado, pero esto se usa más para obtener diamantes de uso industrial.

La dificultad del método radica en encontrar la combinación perfecta de temperatura y presión a la cual se forman los diamantes²⁵.

EL RUBI

Antecedentes

Considerado gema preciosa junto con diamantes, esmeraldas y zafiros. Es el segundo mineral más duro, solamente superado por el diamante que es el mineral de mayor dureza y además es resistente a los ácidos y a otras sustancias que normalmente disuelven a muchos sólidos. Los rubíes de gran tamaño que tengan calidad de gema son muy raros y difíciles de encontrar por lo que su valor puede llegar a ser el cuádruple del de un diamante con características similares.

Es posible encontrar rubíes en varios lugares, se dice que los mejores son los de Myanmar (antes Birmania) aunque prácticamente en todos los yacimientos pueden encontrarse rubíes de cualquier calidad. Otros yacimientos se encuentran en: Tailandia, Sri Lanka, Afganistán, Tanganyika y Carolina del Norte. Mientras más coloreados y transparentes sean los rubíes son más estimados para usarlos en joyería, sin embargo los que no cumplen con estas características se usan para la industria o para adorno.

Debido a su alta dureza, el rubí tiene muchas aplicaciones y utilidades aparte de las ornamentales. Por ejemplo, hacen las guías de hilo de rosca duraderas para las máquinas del textil. El rubí es incluso más duro que el acero, así que es un material excelente del cojinete para los ejes del metal en dispositivos como los relojes, los compases, y los metros eléctricos. Los rubíes tienen excelentes propiedades de transmisión de onda en el intervalo de onda corta (ultravioleta) hasta la onda larga (luz visibles e infrarrojo), lo que los hace ideales para el uso en láser y MASER (dispositivos parecidos al láser que operan en intervalos no visibles de microondas y de ondas de radio)²⁸.

²⁸ http://www.rusgems.com/rough_corundum.html

Los rubíes sintéticos son manufacturados porque muchas de las aplicaciones que tiene esta gema requieren de especificaciones especiales de tamaño, forma y calidad. Excepto por sus pequeñas impurezas, las gemas sintéticas tienen las mismas características químicas, físicas y ópticas que las gemas naturales. Aunque hay rubíes sintéticos que se usan como piedras preciosas, cerca del 75% de su producción se usa con fines industriales¹⁵.

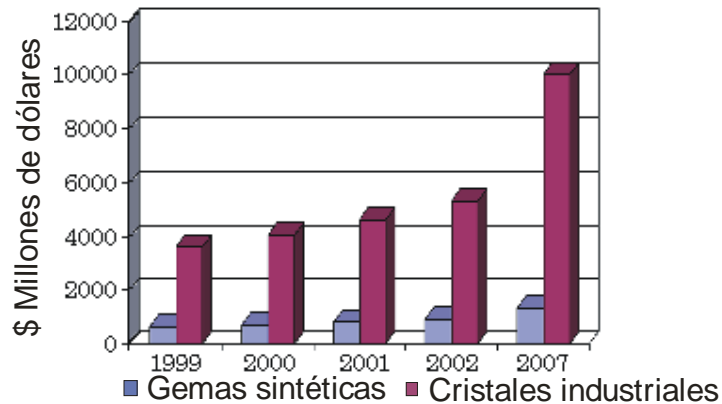


Tabla 3. Muestra la cantidad generada en ventas de gemas sintéticas y de cristales industriales. Tomada de <http://www.bccresearch.com/RepTemplate.cfm?ReportID=3&RepDet=HLT&cat=avm&target=repdetail.cfm>

Historia de la gema y su síntesis

Los rubíes naturales se han extraído de la tierra por 8000 años o más. Esta gema ha sido estimada en varias culturas atribuyéndole altos valores por su belleza o energías supernaturales. Algunos creían que el color rojo se debía a que la piedra atrapaba fuego en su interior. Los hindúes creían que con el rubí podían hacer hervir el agua y los griegos que podía derretir la cera. Otras culturas le daban un valor protector para el que lo portaba debido a su color rojo sangre. Todas estas estimaciones contribuyeron para intentar obtenerlos artificialmente^{28,29}.

En 1885 se descubrió que algunos rubíes vendidos como gemas naturales eran en realidad sintéticos, pero no se supo cómo fueron hechos hasta 1970 cuando

²⁹ Webster, R.

un análisis reveló que se formaron fundiendo polvos de óxido de aluminio con pequeñas cantidades de óxido de cromo y después dejando que el material fundido cristalizara.

Estos rubíes fueron hechos con lo que hoy se conoce como método de fusión de flama. En 1887 Frèmy y un estudiante revelaron cómo calentaron 20-30 kg de una solución de óxido de aluminio disuelto en óxido de plomo en una tina de porcelana por 20 días. El disolvente se evaporaba y las reacciones que se presentaban en la solución daban lugar a un gran número de rubíes muy pequeños que quedaban en las paredes de la tina. Dado el tamaño tan pequeño de los cristales y el elevado costo de este procedimiento no se producían cristales para uso en joyería.

Más adelante, Auguste Verneuil, otro estudiante de Frèmy, desarrolló un proceso diferente que eventualmente llegó a ser acertado y exitoso. Aunque no publicó su método hasta 1902, se sabe que sintetizaba rubíes desde antes, ya que uno de sus ayudantes exhibió los cristales en 1900 en la feria del mundo de París, donde alcanzaron una gran popularidad. Su proceso tomaba solamente dos horas para crecer los cristales que pesaban 12-15 quilates (2.5-3 g); las piedras eran de aspecto esférico, de hasta 6 milímetros de diámetro. Verneuil muere en 1913, pero para entonces su proceso se utilizaba para producir 2000 kg (10 millones de quilates) de rubíes anualmente.

En 1918, J. Czochralski desarrolló su método para sintetizar rubíes^{5,8,15}.

Durante la Segunda Guerra Mundial, era imposible conseguir rubíes de los lugares tradicionales en Francia y Suiza, y, ya que estas gemas eran de vital importancia tanto para usos militares como civiles, fue necesaria la pronta adecuación y mejoras de los procesos ya existentes, por lo que la división de Linde de Union Carbide Corporation modificó el proceso de Verneuil y consiguió crecer barras finas de cristales de rubíes de hasta 30 pulgadas (750 milímetros) de largo. Estas barras podían rebanarse para obtener los cojinetes que se requerían para los usos militares. Después la Bell Telephone Company desarrolló un proceso con altas temperaturas y presiones para crecer rubíes, usando como semillas los obtenidos por fusión de flama (Método hidrotérmico).

Carroll Chatham, fue un fabricante que desarrolló el proceso hidrotérmico y fue el primero en utilizar el método de flujo (flux) para sintetizar rubíes de calidad de gema de nivel comercial^{8,15,29}.

Características fisicoquímicas del rubí³⁰

Composición: el rubí está formado por corindón que es la forma cristalina hexagonal del óxido de aluminio, también llamado alfa alúmina, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

El corindón es un mineral alocromático, pues cuando está puro es incoloro, pero bastan pequeñas cantidades de impurezas para obtener toda una variedad de colores en diversos tonos que pueden darle gran valor, sobre todo cuando se presentan en calidad de gema. El rubí y el zafiro son las variedades más apreciadas del corindón y se consideran piedras preciosas. Se le llama rubí al corindón de tonalidad rosa a roja, siendo el más valorado el rojo sangre de pichón, y se conoce como zafiro al corindón de tonalidad azul intenso. A las demás tonalidades se les considera también zafiros, pero su nombre debe ir acompañado del tono de la piedra: zafiro naranja, zafiro blanco, zafiro verde, zafiro morado, etc.

El tono de la gema se debe a las impurezas contenidas en ella, $\text{Ti}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$ para el zafiro y Cr^{3+} para el rubí.

Estructura: la estructura de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se forma de capas de oxígeno en un empaquetamiento hexagonal compacto (HCP) no regular (figura 14).

Simetría del cristal: hexagonal, clase $\bar{3}2/m$, grupo espacial $R\bar{3}c$.

Parámetros de celda: $a = b = 4.758\text{Å}$, $c = 12.991\text{Å}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$

Posiciones atómicas: Al (0, 0, 0.355); O (0.303, 0, 1/4).

³⁰ Moore, W.J.

Propiedades mecánicas: dureza 9 en escala de Mohs; gravedad específica 4.00 ± 0.05 ; no posee exfoliación significativa.

Color y pleocroismo: dicroico, para rubí fuerte a débil, luz naranja-roja y morada-roja.

La estructura del rubí y la causa de su color

La alúmina tiene una estructura como la que se muestra en la Figura 16. Cada celda unitaria contiene dos unidades de Al_2O_3 ³⁰.

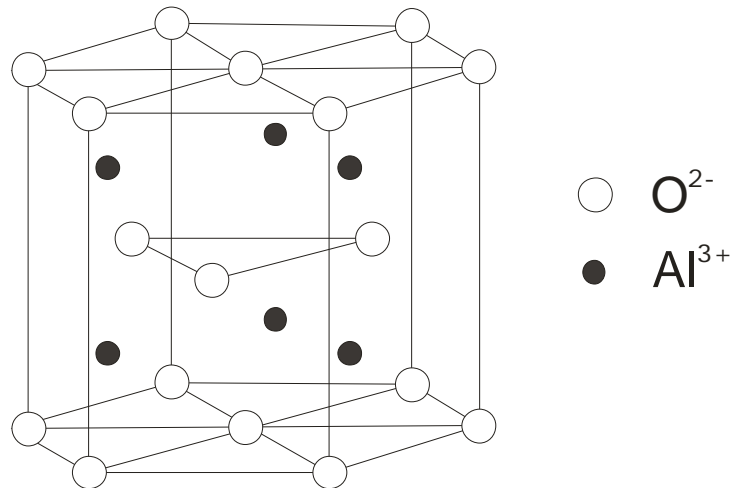


Figura 16. Celda unitaria de la alúmina (Al_2O_3)

Se forma de capas de oxígeno acomodadas en un arreglo hexagonal compacto (HCP) no regular. Un empaquetamiento hexagonal compacto tiene un arreglo de capas ABAB, en el que los átomos (o iones) de la primera capa A quedan situados exactamente encima de los de la siguiente capa A (dos capas más abajo). En el caso del rubí las capas que forman el empaquetamiento son de oxígeno y no están totalmente alineadas, como es el caso ideal, lo que ocasiona que los huecos octaédricos que se forman entre las capas queden

deformados. Dos de cada tres de estos octaedros son ocupados por aluminio en un patrón regular, de forma que cada aluminio queda rodeado por 6 oxígenos. Sólo puede haber 2 iones de Al^{3+} por cada 3 iones de O^{2-} para mantener la electro neutralidad^{31,32}.

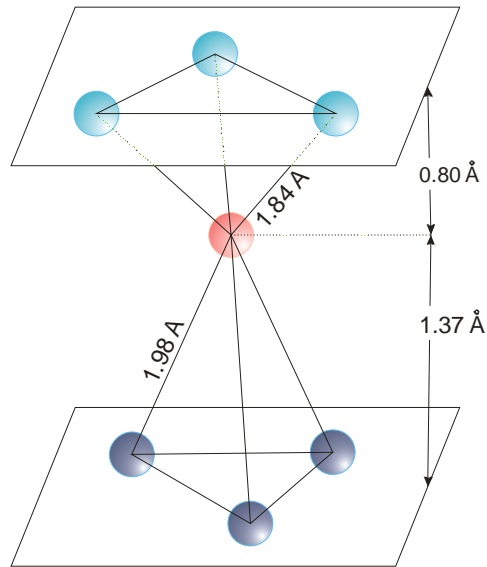


Figura 17. Coordinación del ion Al^{3+} y distancias O-Al.

La coordinación del aluminio se muestra en la Figura 17. Se nota que el octaedro de iones de oxígeno dista mucho de ser regular ya que tres de los iones O^{2-} que forman el octaedro se encuentran en un plano a 1.37 \AA del ion Al^{3+} , mientras que los otros tres están en un plano a 0.80 \AA del Al^{3+} . Esto hace que las distancias entre O-Al sean 1.98 y 1.84 \AA respectivamente. Aunque la diferencia de distancias no es muy grande, es suficiente para tener como consecuencia un octaedro deformado³⁰.

³¹ <http://www.textoscientificos.com/quimica/alumina/dislocaciones-reticulo-corindon>

³² Smith, W.

El apilamiento de capas queda como se indica en la Figura 16.

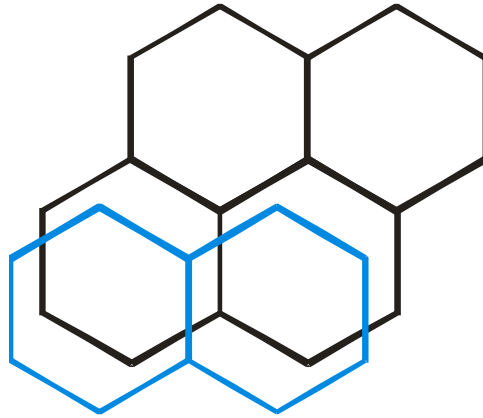


Figura 18. Empaquetamiento hexagonal compacto en el que se muestra la capa A (en negro) y la capa B (en azul).

La razón por la que el apilamiento de capas queda de esa manera se puede entender de la siguiente manera:

Se tiene una capa A de átomos de oxígeno:

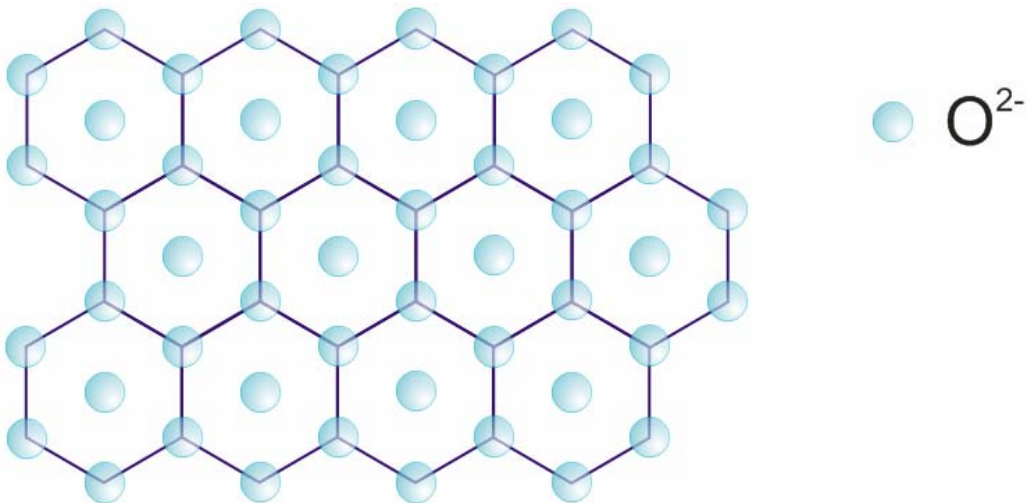


Figura 19.

Que se encima con una capa B también de oxígenos:

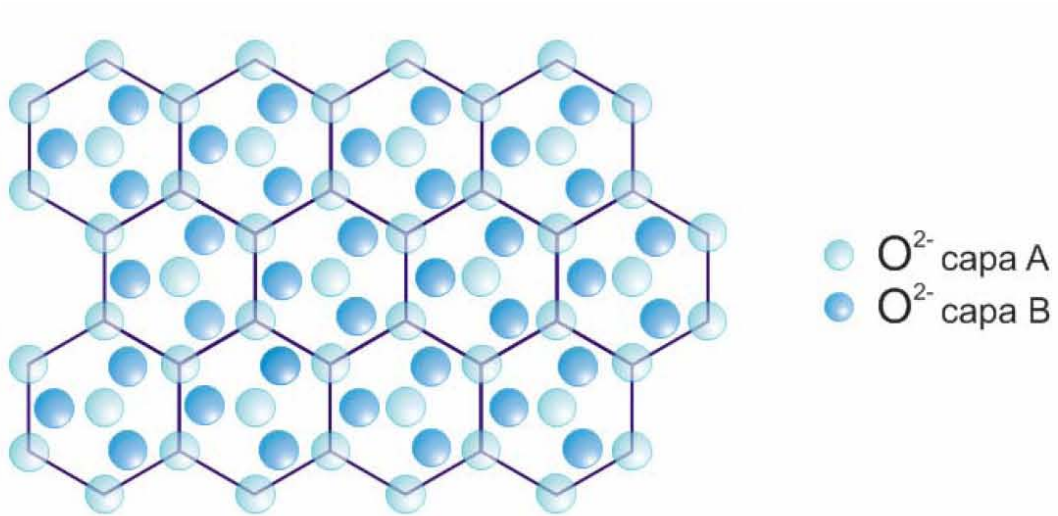


Figura 20.

De forma que el apilamiento de capas queda así:

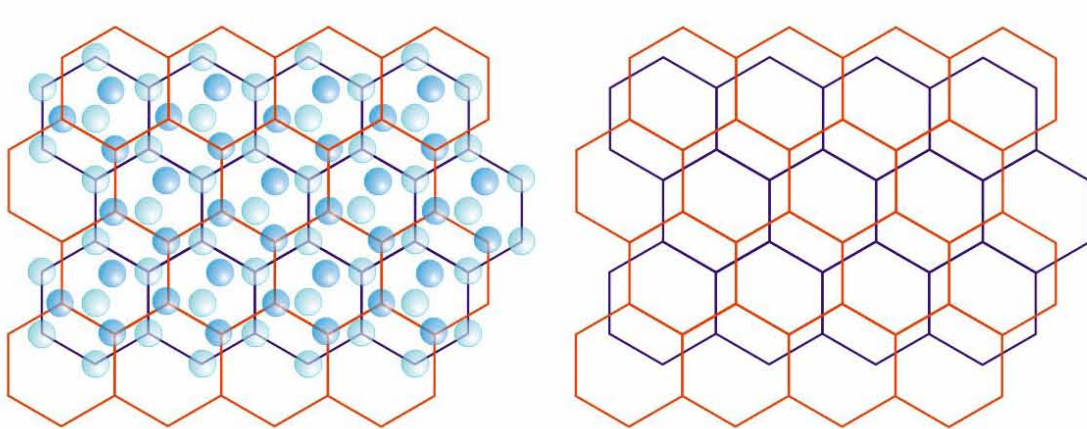


Figura 21.

Los huecos octaédricos formados entre las capas A y B se verían de la siguiente manera:

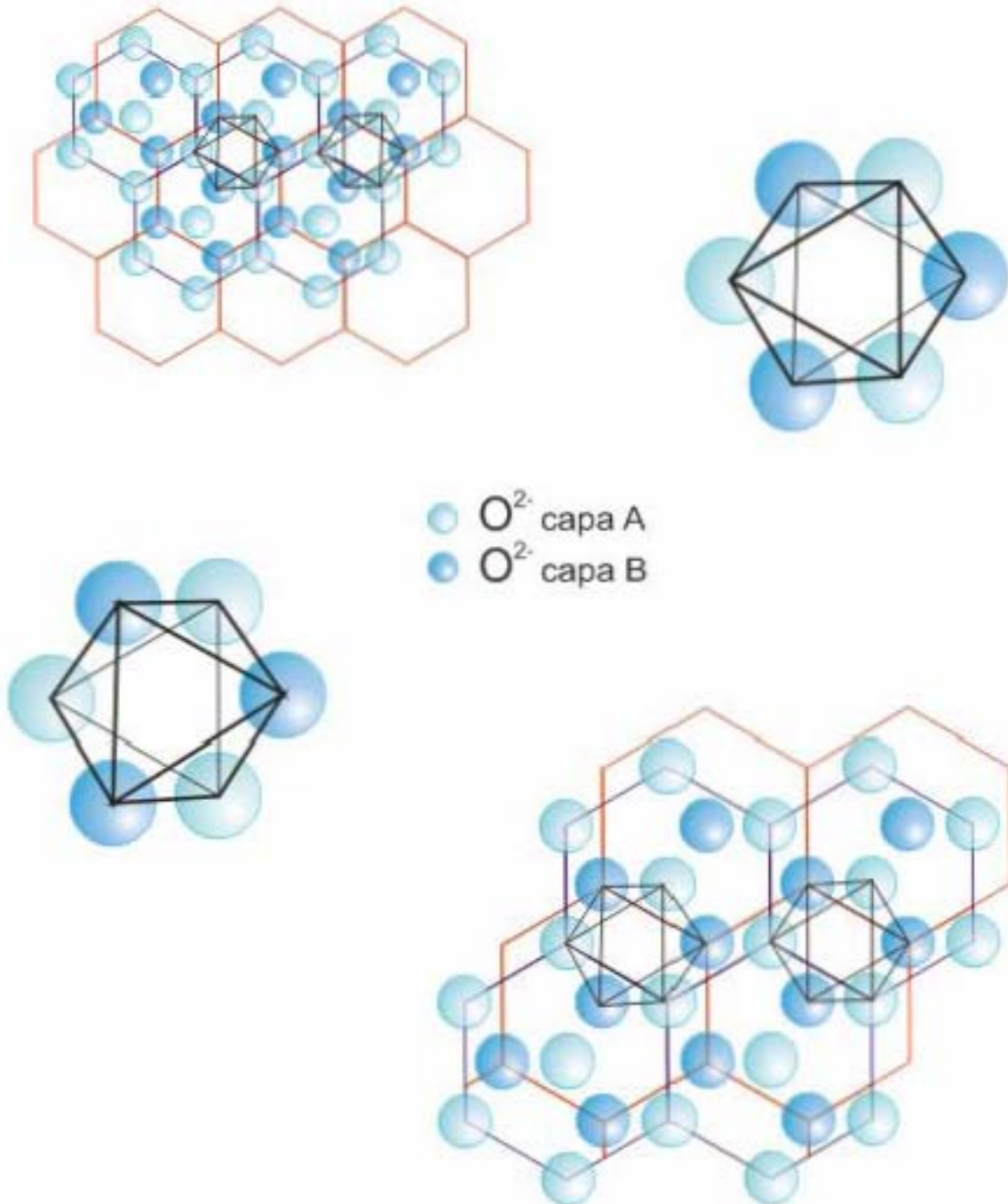


Figura 22.

Y es en el centro de estos huecos donde se ubican los iones de aluminio, para formar el corindón.

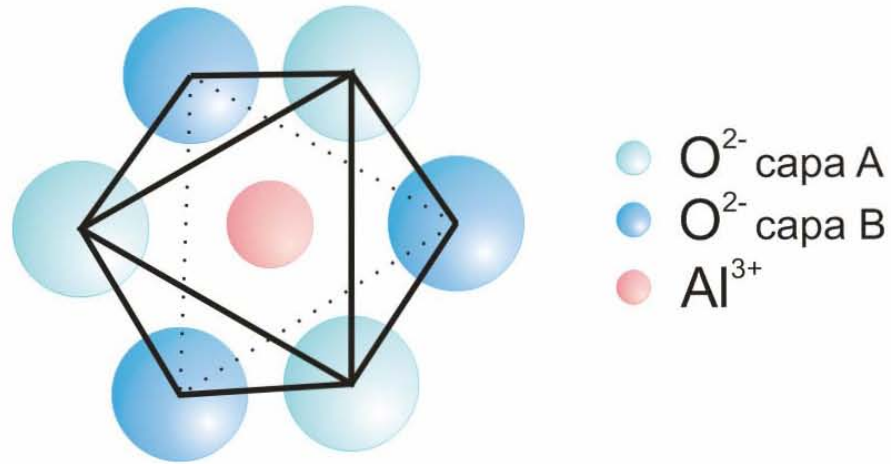


Figura 23.

Visto desde el eje Z, el patrón de ordenamiento de aluminio sobre la capa de oxígeno se vería como se muestra en la Figura 24³².

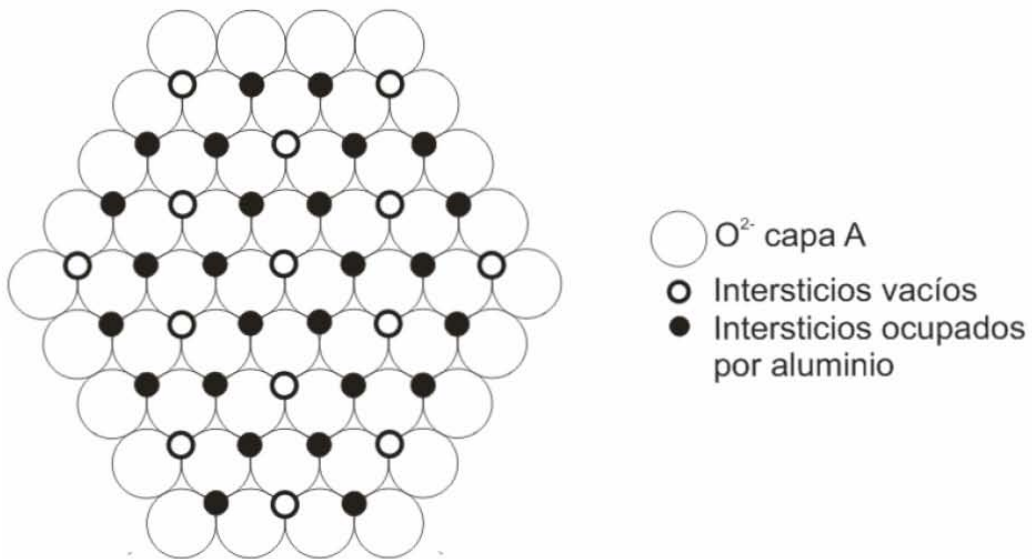


Figura 24.

Otra representación del ordenamiento de los iones de aluminio entre las capas de oxígeno se muestra en la Figura 25.

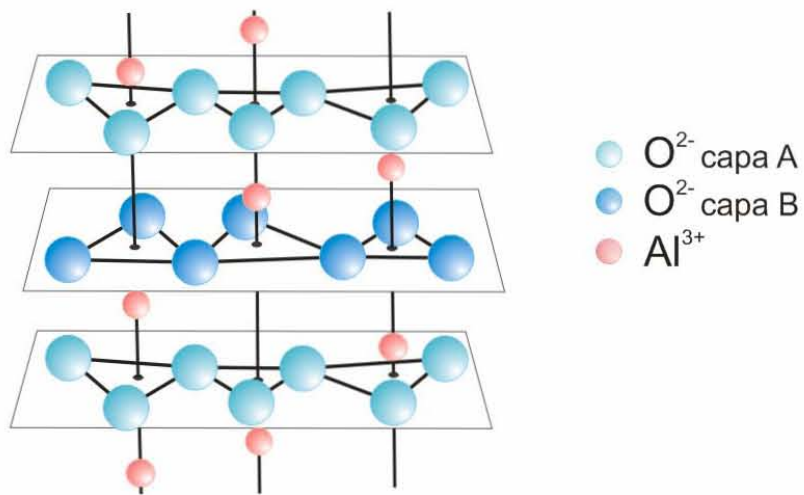


Figura 25.

La Figura 26 muestra la celda unitaria del corindón, vista desde cada eje. Los octaedros solo están indicados para las vacancias, aunque los aluminios se encuentran también en huecos de este tipo, como ya se mencionó. En esta representación se puede ver fácilmente el ordenamiento que adoptan los iones de aluminio dentro de la celda.

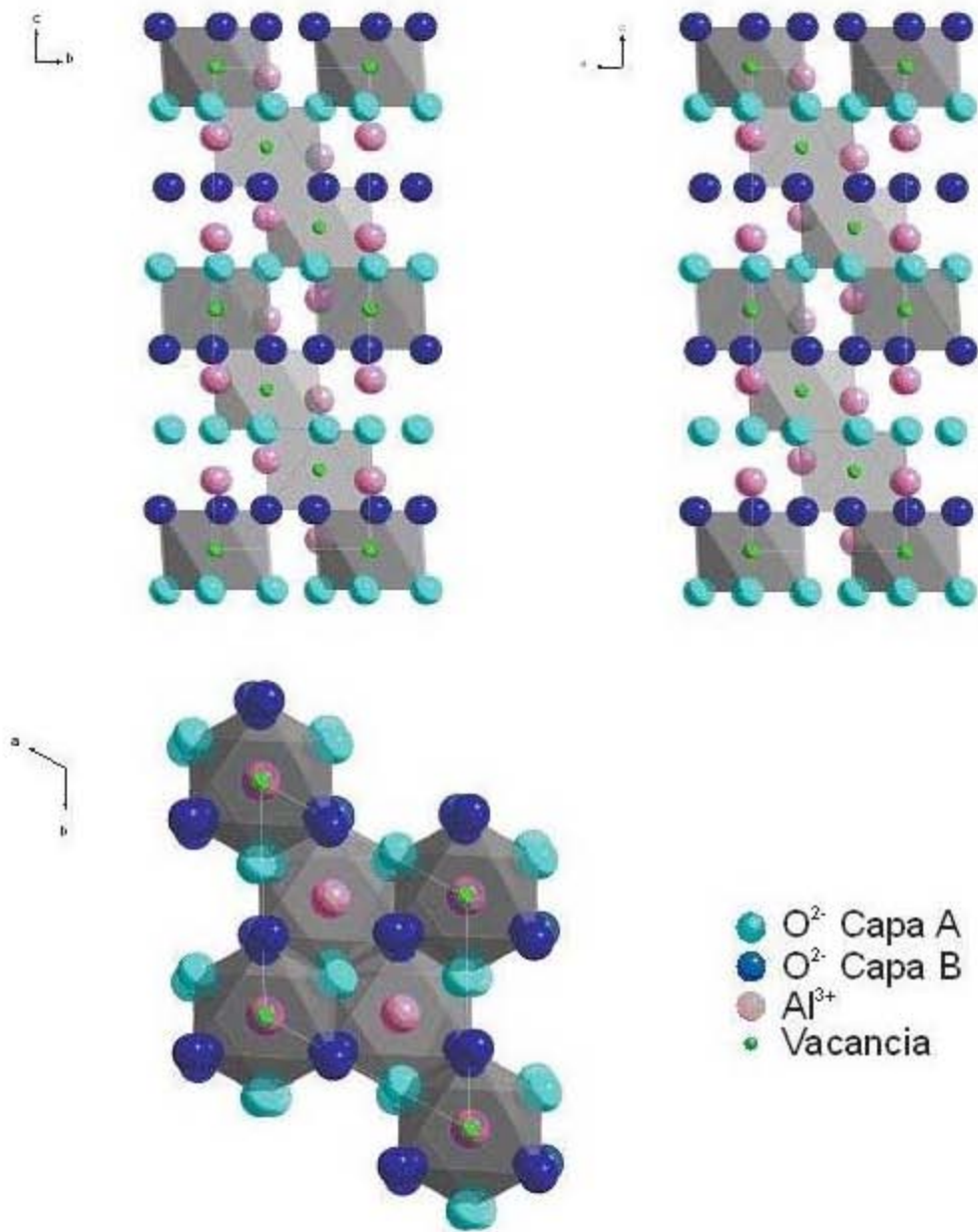


Figura 26. Celda unitaria del corindón, vista desde cada eje: desde a (arriba izq), desde b (arriba der) y desde c (abajo).

La Figura 27 muestra varias celdas de corindón juntas vistas desde c. Se aprecia el hexágono que se forma con ellas así como el apilamiento no exacto de las capas de oxígeno.

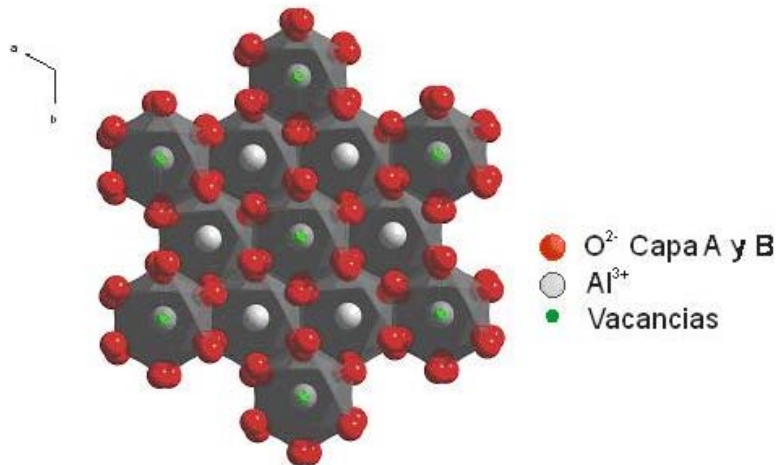


Figura 27. Varias celdas de corindón juntas vistas desde c.

La alúmina puede tener pequeñas impurezas de cromo debidas a un defecto puntual de sustitución en la estructura que ocurre al momento de la formación; se trata de la sustitución de iones de cromo (Cr³⁺) por iones de aluminio (Al³⁺). Dado que ambos iones poseen la misma carga eléctrica, el cristal permanece neutro. Estas impurezas, presentadas en pequeñas fracciones dan lugar al rubí, y pueden ir de 0.04%, con lo que se tiene un rubí rosa pálido, hasta 0.5% para un color rojo profundo.

La sustitución es posible debido a que la carga electrónica es la misma en ambos iones y a que el radio de Cr³⁺ (0.69 Å) no es mucho mayor que el de Al³⁺ (0.57 Å), por lo que pueden sustituirse pequeñas cantidades de cromo sin que se afecte la estructura del cristal^{5,30,31}.

La misma impureza puede provocar distintos colores según la gema en la que se encuentre y este efecto se debe a que la impureza absorbe la luz de diferente manera en cada gema (Figura 28).

Por ejemplo, el Cr³⁺ ocasiona el color rojo del rubí, el verde de la esmeralda y el verde o amarillento, violeta por transparencia de la alejandrita^{30,33,34}.

³³ <http://socrates.berkeley.edu/~eps2/wisc/Lect7.html>

³⁴ Kane, R.E.

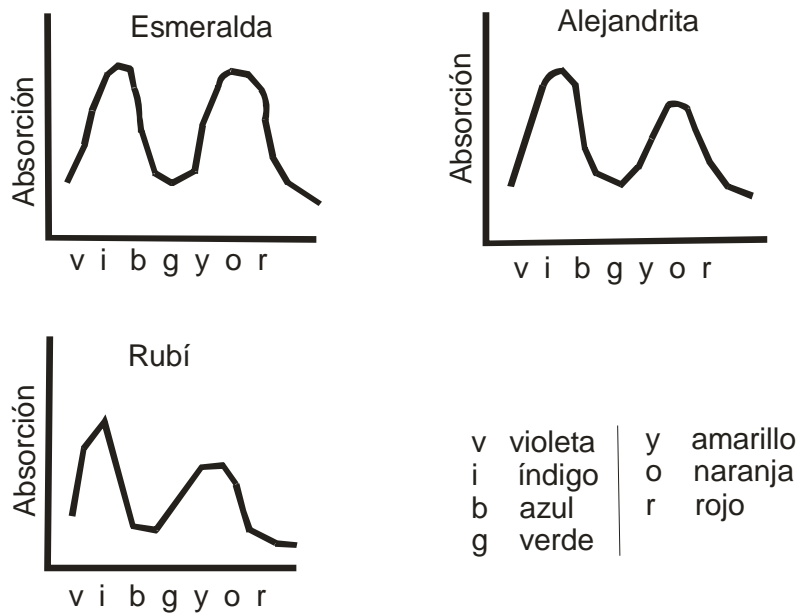


Figura 28. Espectro de absorción-emisión en el visible.

En los tres casos se tiene una impureza de Cr^{3+} en coordinación octaédrica, pero el color percibido visualmente es diferente en cada gema. En el caso del rubí, el valle más amplio (ventana de emisión = menor absorción) se presenta en el rojo al final del espectro, por lo que la gema es esencialmente roja, sin embargo puede existir una emisión importante en la longitud de onda azul, lo que le da el tono purpúreo a esta gema roja.

En el caso de la esmeralda la mayor emisión ocurre en la longitud de onda verde y las demás longitudes de onda son absorbidas fuertemente, por lo tanto la esmeralda se ve verde³³.



Rubí (Izq) y esmeralda (Der), fotos tomadas de <http://www.worldwidegems.net/>

EL MÉTODO FLUX PARA SÍNTESIS DE RUBÍ

El principio del Flux no difiere mucho del crecimiento por solución, básicamente es una sustancia que disuelve a otra. La diferencia principal es que en el crecimiento por solución se utiliza una disolución acuosa, mientras que en el crecimiento por Flux el disolvente o fundente es cualquier material que al fundirse disolverá a otro material que tenga un punto de fusión mucho más alto^{27,35}.

El fundente depende del sistema variando entre varias familias de compuestos como metales, óxidos, hidróxidos o sales, por mencionar algunos. Sin embargo para un sistema con eutéctico casi siempre es necesario un fundente binario como $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ ó $\text{MoO}_3\text{-Li}_2\text{O}$ ²⁷.

Para la síntesis del rubí pueden utilizarse diferentes fundentes como $\text{Li}_2\text{O-MoO}_3$, $\text{Li}_2\text{O-WO}_3$, $\text{Na}_2\text{O-WO}_3$, $2\text{PbO-3V}_2\text{O}_5$, $\text{PbO-V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$, PbF_2 , $\text{PbF}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$, PbF_2 , $\text{PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ y Na_3AlF_6 ³⁶; en este trabajo se analizará el caso en el que se utiliza PbF_2 como Flux. Aunque el fluoruro de plomo es muy utilizado en la obtención del rubí, en la literatura no se reportan datos termodinámicos de este sistema como curvas de solubilidad $\text{PbF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ o diagramas de fases, por lo que resulta muy difícil especular acerca de lo que puede suceder así como calcular las cantidades con las que se debe trabajar.

Kirk-Othmer¹⁵ refiere un ejemplo de crecimiento de rubí en el que se utilizan 3.6 kg de alúmina y 30 g de óxido de cromo, disueltos en 22 kg de fluoruro de plomo a 1300 °C por varias semanas (no indica cuántas).

Según lo reportado por N.I. Leonyuk, A.V. Lyutin, *et. al.*³⁶, el Flux puede estar formado por 100% de PbF_2 o por 70 y 30% de PbF_2 y Bi_2O_3 respectivamente; y la concentración de Al_2O_3 es de 17% mol del Flux, con una concentración de Cr_2O_3 de no más de 1.7% mol $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$.

³⁵ Leblanc, M.

³⁶ Leonyuk, N.I., *et. al.*

Y de acuerdo a otros autores^{5,34,37}, se utiliza Al₂O₃ (como base de la gema), y óxido de cromo, Cr₂O₃ (para dar la coloración). La relación entre cantidades del Flux y los componentes de la gema es la siguiente: el Al₂O₃ en una concentración del 7.0% mol del Flux y el Cr₂O₃ en un 0.5-3% peso del Al₂O₃.

Si se desea un rubí estrella se debe agregar una cantidad muy pequeña (0.1-0.5%) de óxido de titanio, TiO₂⁵.

Se mezclan los reactivos en polvo, buscando la mayor homogeneidad, y se ponen en un crisol de platino; éste se coloca dentro de una mufla (horno) en donde será calentado de temperatura ambiente a 1100-1200 °C a una velocidad de 45 °C/h^{5,27,38,39}. Esto es por prevención, pues el Flux no se funde hasta alcanzar su temperatura de fusión (824 °C para el PbF₂ puro; punto eutéctico con Al₂O₃: 840 °C) y es entonces cuando puede comenzar el proceso, no obstante al subir la temperatura lentamente es posible evitar rupturas por expansión térmica desorbitada en alguno de los elementos del sistema. Aunque la temperatura del punto eutéctico del sistema se tiene en 840 °C es recomendable calentar hasta 1100-1200 °C para garantizar la total fusión y mezcla por convección de los componentes en el fundido.

	Punto de fusión (°C)
PbF ₂	824
Al ₂ O ₃	2050
Cr ₂ O ₃	2450
B ₂ O ₃	450
Bi ₂ O ₃	825
Pt	1774
Ir	2442

³⁷ Teshima, K., *et. al.*

³⁸ Oishi, S., *et. al.*

³⁹ Dennis, E.

La mufla puede ser cuadrada o tubular, pero en cualquier caso es muy importante tener en cuenta que los gases producidos son altamente tóxicos, por lo cual es necesario tener la mufla en una situación controlada en campana de extracción que remueva todos los gases desprendidos.

Si se desea utilizar una semilla se debe colocar en el crisol con la mezcla de polvos antes de meterse a la mufla. La semilla puede ser de rubí (idealmente) o simplemente de corindón, pues al momento de la cristalización ambas pueden recubrirse por igual ya que poseen la misma estructura. Es recomendable utilizar semilla cuando se trabaja con cantidades pequeñas (30 g por ejemplo) puesto que el porcentaje de cristalización que se tiene es bajo, en general, y no todo cristaliza en el mismo lugar; en estos casos es muy común que exista cristalización en las paredes del crisol en cristales diminutos que además son muy difíciles de separar del crisol³⁹. Es aconsejable no utilizar semillas de rubí calidad de gema hasta tener las condiciones de un buen proceso pues si no es así se corre riesgo de perderlo⁴⁰.

Las cantidades de fundente y soluto siempre mantienen su proporción, lo que varía es el tiempo que se deja en crisol dentro de la mufla. En la literatura consultada no se reporta forma alguna para calcular la relación entre la cantidad de Flux y el tiempo de permanencia en mufla a la temperatura indicada (1100-1200 °C), lo que puede ser un problema si se considera que si el tiempo no es suficiente puede, no disolverse bien el material por lo que no sería posible tener una disolución homogénea, por el contrario si el fundido se deja demasiado tiempo dentro de la mufla puede tenerse exceso de desprendimiento de gases lo que sería inconveniente para el horno y para la seguridad del operador. El tiempo que necesita permanecer el Flux en la mufla una vez alcanzada la temperatura puede ir desde un par de horas^{36,37,40} hasta considerables cantidades de tiempo (3-12 meses) como las que utilizan las empresas productoras de rubí sintético como Chatham y Ramaura.

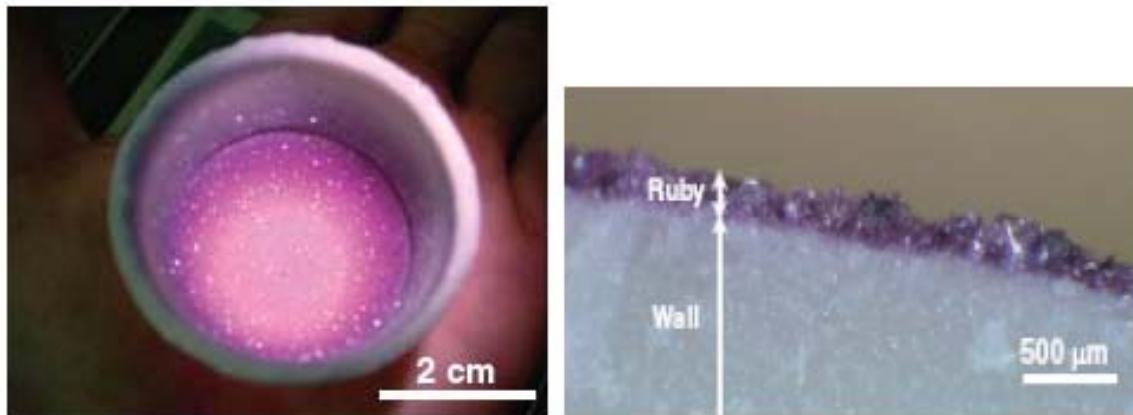
⁴⁰ López-Acevedo, V.

Igualmente, en este punto se plantea otro problema y es la ausencia de diagramas para conocer el comportamiento del sistema. El que la semilla se disuelva o no y que la cantidad de Al_2O_3 utilizada sea la correcta depende de la cantidad de alúmina que el fundente escogido sea capaz de disolver. Al no tener diagramas de fases o curvas de solubilidad, no es posible determinar estas cantidades con seguridad. Ni saber en qué condiciones se tiene el punto de operación óptimo.

Estas cantidades son distintas según el flux que se utilice y en ocasiones varían de acuerdo a las condiciones. Por ejemplo, la criolita es capaz de disolver entre un 10,5% (960°) y un 18% (1100°) de alúmina³⁷. Estos porcentajes son más o menos iguales en casi todos los fundentes, pero sólo se pueden saber con exactitud con un diagrama de fases del sistema. Es decir, al menos los fundentes analizados tienen un porcentaje de solubilidad no mayor al 35%.

Una vez homogeneizada la disolución, ya pasado el tiempo de espera, se baja la temperatura lentamente hasta alcanzar los 950-900 °C. En esta etapa es posible utilizar una velocidad controlada de descenso de temperatura de 2, 4 ó 5 °C/h o simplemente dejar enfriar el Flux hasta dicha temperatura^{5,19,30,36,39}. Es en este periodo en el que se espera que ocurra la nucleación (en caso de no haber utilizado semilla) y cristalización; es decir, el crecimiento del cristal deseado. Como ya se ha mencionado, para que esto ocurra, es necesario que la disolución se encuentre sobresaturada, lo que puede conseguirse por lento enfriamiento, evaporación del Flux o mediante un gradiente de temperatura⁴¹. Es importante notar que aún cuando se haya usado semilla es posible tener nucleación(es) en el cuerpo del fundido.

⁴¹ Byrappa, K.; Ohachi, T.



Crisol de alumina con capa de rubí dentro (izq). Pared del crisol con una capa de rubí adherida (der). Tomadas del artículo "Unique Coating of Ruby Crystals on an Aluminum Oxide Wall by Flux Evaporation" por K. Teshima, A. Takano y T. Suzuki, and S. Oishi.

El descenso de temperatura controlado sirve para tener una mejor cristalización pues mientras más despacio baje la temperatura, los átomos o moléculas tienen más tiempo de "viajar" hasta el núcleo o semilla para adherirse a ellos y contribuir en el crecimiento del cristal. Además el dejar enfriar la disolución sin control aumenta la probabilidad de tener más núcleos cristalizando lo que puede resultar en un material policristalino o en numerosos cristales muy pequeños.

El fluoruro de plomo es soluble en ácido nítrico diluido pero toma mucho tiempo y un considerable volumen de ácido para disolverse por lo que es recomendable removerlo del sistema cuando aún se encuentra líquido, antes de que llegue a la temperatura del punto eutéctico (840 °C) y se solidifique, sobre todo cuando se utiliza en grandes cantidades pues de otra forma se tendría que usar mucho ácido o recurrir a separaciones mecánicas para separar los cristales de rubí del resto del Flux.

Por tanto, una vez que los cristales han crecido al tamaño deseado el Flux puede ser removido desde la mufla cuando se cuenta con un equipo como el de la Figura 29 en donde se muestra el crisol sobre un pedestal perforado por el centro y adaptado a la mufla. La idea de este pedestal es poder "pinchar"

por debajo el crisol para hacer un hoyo por el cual se drene el Flux líquido. El crisol puede ser reparado para su posterior reutilización.

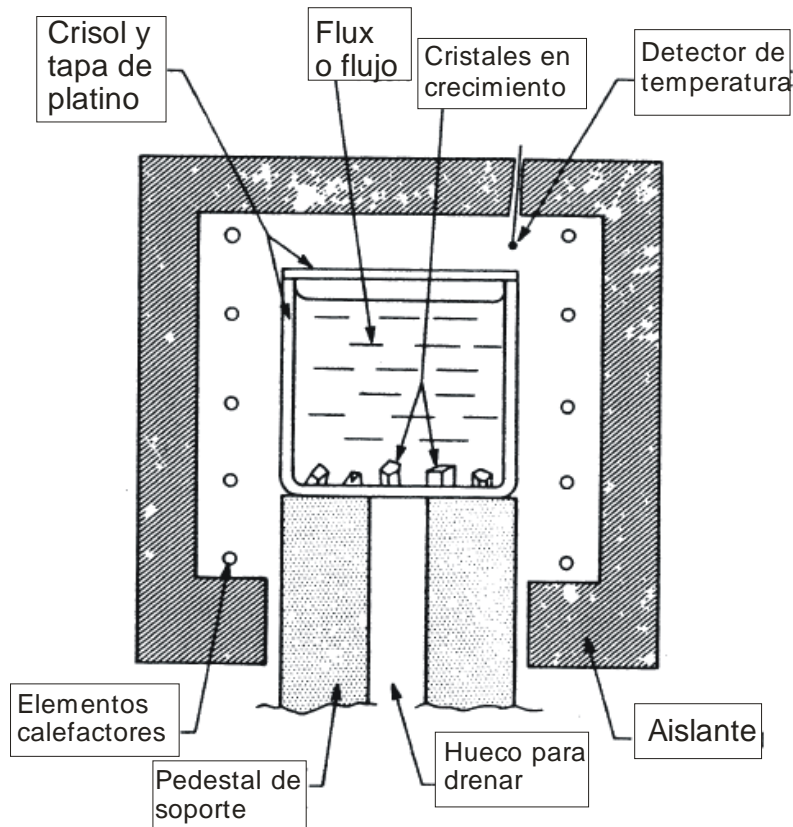


Figura 29. Se muestra el diagrama de un equipo que permite drenar el Flux líquido por el fondo del crisol al hacer un hoyo en él. Tomada de K. Nassau, *Gems made by man*, 1980.

Otra manera de remover el Flux fundido es la usada por Judith Osmer y Virginia Carter, autoras y dueñas de la empresa de rubíes Ramaura Cultured Rubies. Esta manera consiste en sacar el crisol de la mufla con unas pinzas y mucho cuidado para no deformarlo, ya que a la temperatura a la que se encuentra el platino puede deformarse fácilmente.



Mufla con crisoles a 1000°C. De la empresa productora de rubies: Ramaura. Tomada de <http://www.ramaura.com/making.htm>

Para esto se debe estar preparado con equipo de seguridad: guantes de asbesto, máscara, bata o delantal y lentes. Siempre en una campana que retire los gases desprendidos y en un lugar ventilado para evitar la congestión de éstos.



Judith Osmer saca un crisol de platino lleno de Flux fundido de la mufla. Tomada de <http://www.ramaura.com/making.htm>

Se vacía en Flux con cuidado, mientras los rubíes quedan adheridos al crisol.



Judith Osmer remueve el Flux fundido del crisol bajo una campana. Tomada de <http://www.ramaura.com/making.htm>

El Flux está sumamente caliente por lo que hay que tener mucho cuidado en el momento de vaciar el crisol. Debe ser vaciado en una campana y sobre un material que aguante el choque térmico y que no se funda con los fluoruros líquidos. Este material no puede ser de cerámica o alúmina, puede ser de platino pero sería un contenedor de un valor incalculable⁴⁰.

Este camino es recomendable cuando se utilizan crisoles grandes (200-250 ml) pues cuando el proceso se lleva a cabo en cantidades pequeñas (30-50 ml) es muy probable que el Flux solidifique al momento de retirar el crisol de la mufla, por lo que en ese caso sí sería necesaria la separación mecánica.

Después de que se enfrían los crisoles, se abren y se quita el exceso de Flux sólido de forma mecánica.



Crisoles enfriándose (izq). Removiendo el exceso de Flux ya sólido (der). Tomada de <http://www.ramaura.com/making.htm>

Los cristales quedan en el fondo del crisol y se pueden separar de él golpeando con un martillo.



Crisoles enfriándose (izq). Removiendo el Exceso de Flux ya sólido (der). Tomada de <http://www.ramaura.com/making.htm>

Una vez sacado del crisol, el rubí debe ser pulido con un buen acabado antes de facetarlo en la forma deseada²⁸.



Rubíes sintéticos ya cortados y pulidos. Tomada de <http://www.ramaura.com/making.htm>

Observaciones y variaciones del método

- ❖ El crisol puede ser de platino, níquel o grafito. En cualquier caso hay que vigilar el punto de fusión del material y la reacción que pudiera tener el material del crisol con el flux y el soluto en cuestión.
- ❖ Es necesario tener protección adicional pues el vapor liberado por el fluoruro de plomo es muy corrosivo por lo que puede destrozarse el horno, para que esto no ocurra puede utilizarse una cajita de cerámica refractaria en la que se meta el crisol y ésta sea la que se coloque dentro del horno, además de tapar el crisol con tapa de platino.
- ❖ El crisol debe mantenerse dentro de la mufla a temperatura elevada por un tiempo para que se homogeneice la disolución. Como se mencionó, no se encontró en la literatura consultada ninguna manera de calcular dicho tiempo, sin embargo se encontró que para casos en los que se utiliza un crisol de 30-50 ml, basta con unas 3-5 horas para alcanzar la homogeneización. Mientras que para casos con crisoles de 250 ml o mayores, el tiempo puede variar de 3 meses a un año.

No se puede exagerar con este tiempo de espera, ya que los fluoruros se evaporan fácilmente escapando del crisol y lo que no se extraiga en la campana puede cristalizar en las paredes del horno; además mientras más pequeño sea el crisol la formación de la fase vapor es más grave.

- ❖ Es posible utilizar corindón pulverizado en lugar de alúmina únicamente si no se utilizan semillas.

EJEMPLO DE ANÁLISIS DE RAYOS X PARA MUESTRA DE RUBÍ NATURAL VS SINTÉTICO

A continuación se presentan dos patrones de Rayos X, simulados mediante el programa computacional Diamond 3.0.

El primer patrón corresponde a:

- ❖ Caso en el que la Alúmina se presenta pura.
- ❖ Caso en el que la Alúmina presenta una sustitución de 1 átomo de cromo por 1 átomo de aluminio (Posición [0, 0, 0.355]) dentro de la celda unitaria.
- ❖ Caso en el que la Alúmina presenta una sustitución de 2 átomos de cromo por 2 átomos de aluminio (Posición [0, 0, 0.355]) dentro de la celda unitaria (con esta cantidad de Cr ya no es posible considerarse Rubí).

En los tres casos el patrón es exactamente el mismo, los picos no varían y las intensidades son las mismas.

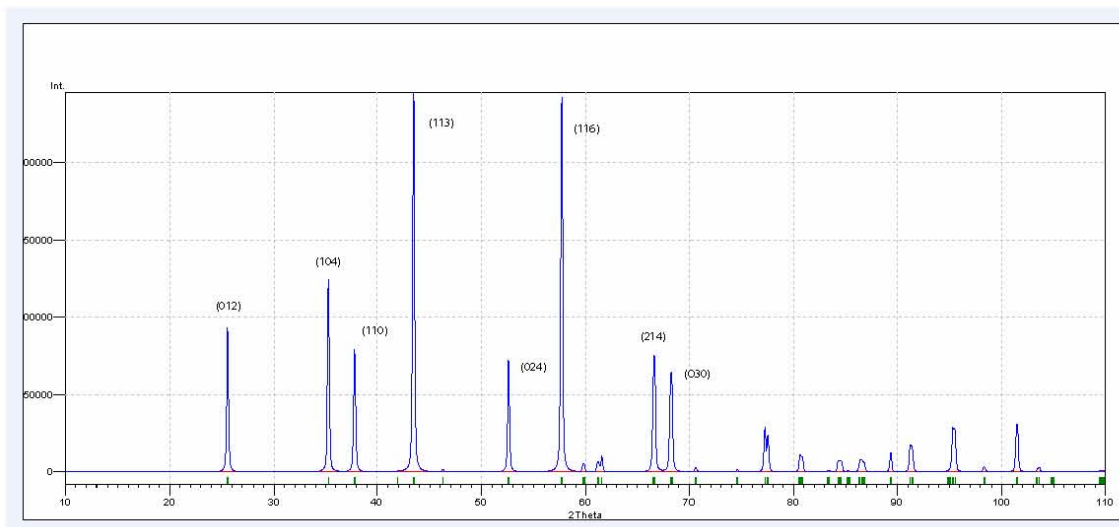


Figura 30. Patrón de difracción de Rayos X para Alúmina (corindón), Rubí, natural y sintético, con contenido de cromo de hasta 16% por celda unitaria. Patrón simulado en el programa computacional Diamond 3.0.

Dado que la composición de un Rubí sintético debe ser idéntica a la de un Rubí natural para que el cristal pueda ser considerado un Rubí, se concluye que el patrón de difracción mostrado aplica para los dos casos. El patrón se obtuvo mediante simulación puesto que, aún cuando se cuenta con semillas de rubí, no se sabe con seguridad su origen (natural o sintético) y no fue posible encontrar un gemólogo calificado que aclarara este punto.

- ❖ El segundo patrón corresponde al caso en el que la Alúmina presenta una sustitución de 3 átomos de cromo por 3 átomos de aluminio dentro de la celda unitaria.

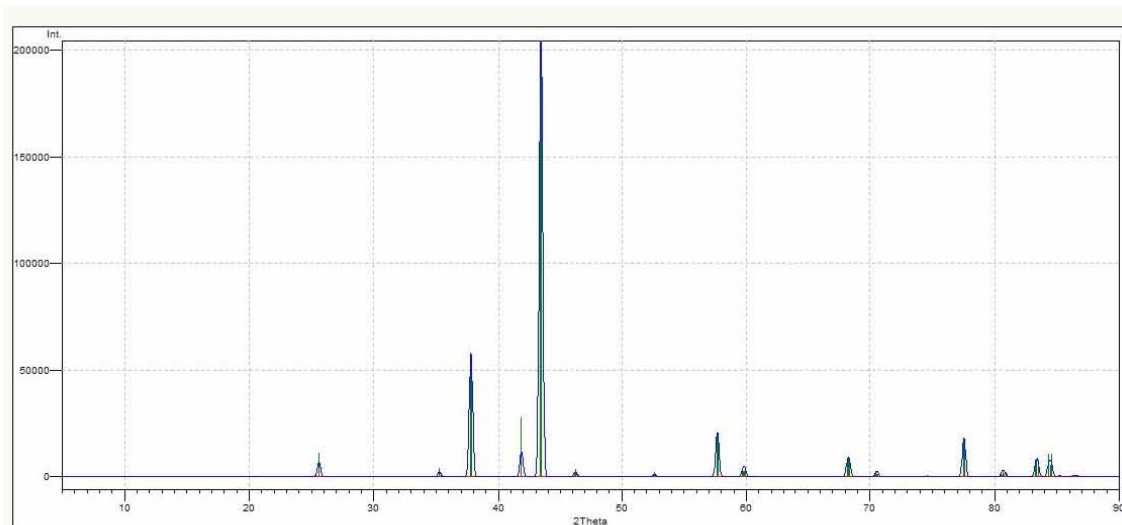


Figura 31. Patrón de difracción de Rayos X para Alúmina (corindón), con contenido de cromo de 25% por celda unitaria. Patrón simulado en el programa computacional Diamond 3.0.

Este patrón se incluye únicamente como referencia para ver el cambio que presenta el patrón de difracción con dicha sustitución, pero es importante observar que este caso no es relevante para el enfoque y análisis del presente trabajo, ya que, en este caso el cromo alcanza un porcentaje del 25% en la celda unitaria y en esa cantidad no es posible decir que lo que se tiene es un Rubí, sino un cristal de alúmina (o corindón) con altas impurezas de cromo. Dicha sustitución es posible debido a que el Cr_2O_3 es soluble en toda proporción en la Al_2O_3 .

ANALISIS GENERAL Y CONCLUSIONES

Las gemas sintéticas tienen un gran desarrollo y cada día aumentan los estudios en torno a ellas. Hoy es posible hacer una gema tan perfecta que aún un gemólogo puede tener problemas para identificarla como sintética. Sin embargo esta perfección ha llevado a varios problemas para las personas que trabajan en ese ámbito pues hay demasiadas gemas sintéticas circulando en el mercado como gemas naturales, lo que supone que una persona puede pensar que tiene una gema muy valiosa por ser natural cuando en realidad su valor no es tal. Pues aunque las gemas sintéticas puedan alcanzar precios iguales y en ocasiones mayores a los de las gemas naturales, siguen siendo sintéticas por más perfectas que sean. Es por esto que los productores de este tipo de gemas deben identificarlas como sintéticas y anunciárselo al comprador.

Hablando en general, los materiales sintéticos son más baratos, grandes, claros (con menos imperfecciones) y muchas veces más espectaculares que las piedras naturales. Los cristales que poseen calidad de gema pueden crecer mediante métodos que imitan a los procesos naturales con los que se forman sus contrapartes naturales, en tiempos mucho menores, y en ocasiones con características definidas desde antes de crecer.

Existen diferentes métodos con los que se pueden obtener las gemas sintéticas, pero no con todos se obtienen las mismas calidades de gemas. El Flux y el hidrotermal, que son los que imitan mejor los procesos naturales, son los métodos que dan mejores gemas y por lo tanto pueden alcanzar valores más altos.

El pensar en sintetizar una gema involucra un arduo trabajo empezando con la investigación y recopilación bibliográfica necesaria para conseguir la teoría del método a usarse. La literatura al respecto es a menudo escasa o reservada y no siempre específica. Las empresas que han conseguido la síntesis con éxito no son muy accesibles y guardan celosamente la información de sus procesos.

Sin embargo hay varios *Journals* que publican artículos de gran utilidad, así como investigadores del tema muy dispuestos a ayudar.

Para plantear un sistema, una vez escogido el método, es necesario contar con diagramas de fases que permitan tener una idea del comportamiento que tendrá el sistema con el que se quiere trabajar.

Para la síntesis de rubí por método Flux, analizado en este trabajo, se encontraron ventajas y desventajas.

El método es muy conveniente pues permite producir cristales de rubí a temperaturas bastante menores a la del punto de fusión del soluto. Es un método en el que el proceso requiere control pero éste es relativamente fácil de conseguir. Controlando la temperatura se controla la fuerza directora del proceso, lo que hace posible el crecimiento que se da por un mecanismo de tipo adhesivo. Los cristales que salen de la síntesis tienen caras ásperas pero es posible pulirlas para suavizarlas y poner en evidencia el bello brillo de las gemas.

Otras ventajas son que, en el crecimiento por Flux el cristal en desarrollo no se expone fuertemente a gradientes de temperatura por lo que el cristal puede crecer libremente dentro de la solución y por tanto los cristales resultantes son bastante perfectos y, usualmente, libres de inclusiones, aunque es muy común observar velos retorcidos dentro de la gema que no son más que restos de platino provenientes del crisol utilizado. Además de que el crecimiento puede darse por nucleación espontánea o directo sobre una semilla.

Dado que el sistema opera a presión atmosférica puede ser posible añadir más componentes permitiendo así que el proceso sea continuo, lo que resulta en cristales de mayor tamaño. Aunque el tiempo de producción puede ser largo en comparación con otros métodos, la calidad de los cristales obtenidos amerita la espera.

Pueden tomarse como desventajas el que los cristales obtenidos por este método no son muy grandes comparados con los que se obtienen por otros métodos, pues la cantidad de Flux que puede utilizarse depende del crisol con el que se cuente y normalmente éste no es de gran volumen debido a su alto costo. Igualmente puede ocurrir la incorporación sustitucional o intersticial de iones del Flux en el cristal, inclusiones o impurezas, aunque casi siempre existe nula interacción entre el soluto y el solvente. También existe el problema de la solubilidad del soluto en el Flux, que generalmente no es muy alta, además de que disuelto el máximo de soluto no es mucho lo que cristaliza como rubí al enfriarlo.

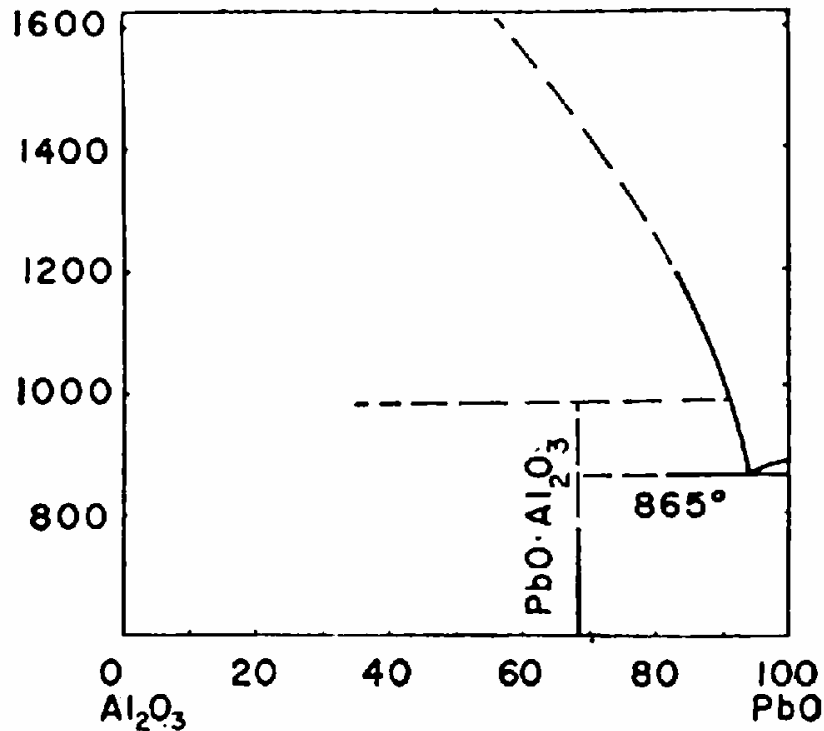
Aunque el fluoruro de plomo es muy utilizado en la obtención del rubí, en la literatura no se reportan datos termodinámicos como curvas de solubilidad $\text{PbF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ o diagramas de fases, por lo que resulta muy difícil especular acerca de lo que puede suceder así como calcular las cantidades con las que se debe trabajar. Sin embargo, con los datos reportados en este trabajo sería posible realizar experimentos de prueba y exploración que sirvan como sondeo para averiguar y afinar las condiciones que lleven a una buena cristalización de rubíes.

ANEXOS

Como se dijo, en la literatura no se encuentran diagramas de fases del sistema escogido para este trabajo ($\text{PbF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$). Sin embargo, a continuación se presentan varios ejemplos de diagramas que involucran algunos compuestos sugeridos en el método, en los que se puede tener un atisbo de cómo se muestran estos en la literatura.

Estos fueron tomados del Phase Equilibria Data Base, versión 2.1, distribuido por The American Ceramic Society.

Chemical System: $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3$
Figure Caption: Fig. 280—System $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3$
Reference: R.F. Geller, E. N. Bunting, "Report on the systems $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ", *J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, 31 [4] 255-270 (1943).
Language: English
PDFC Volume number: 1



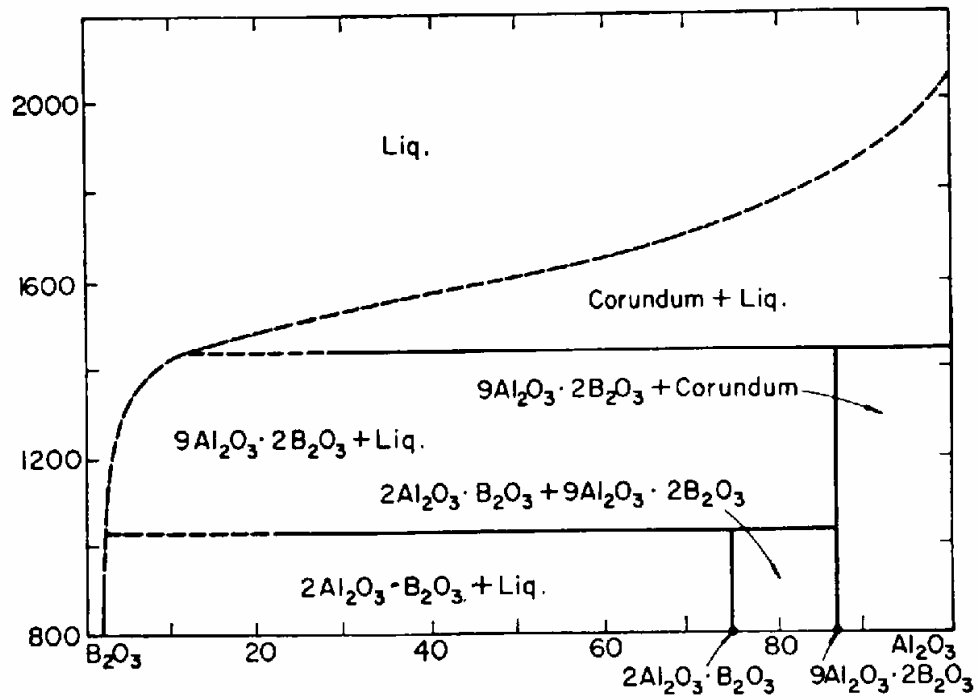
Chemical System: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

Figure Caption: Fig. 308—System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$; tentative.

Reference: K. H. Kim, F. A. Hummel; private communication, 1961.

Language: English

PDFC Volume number: 1



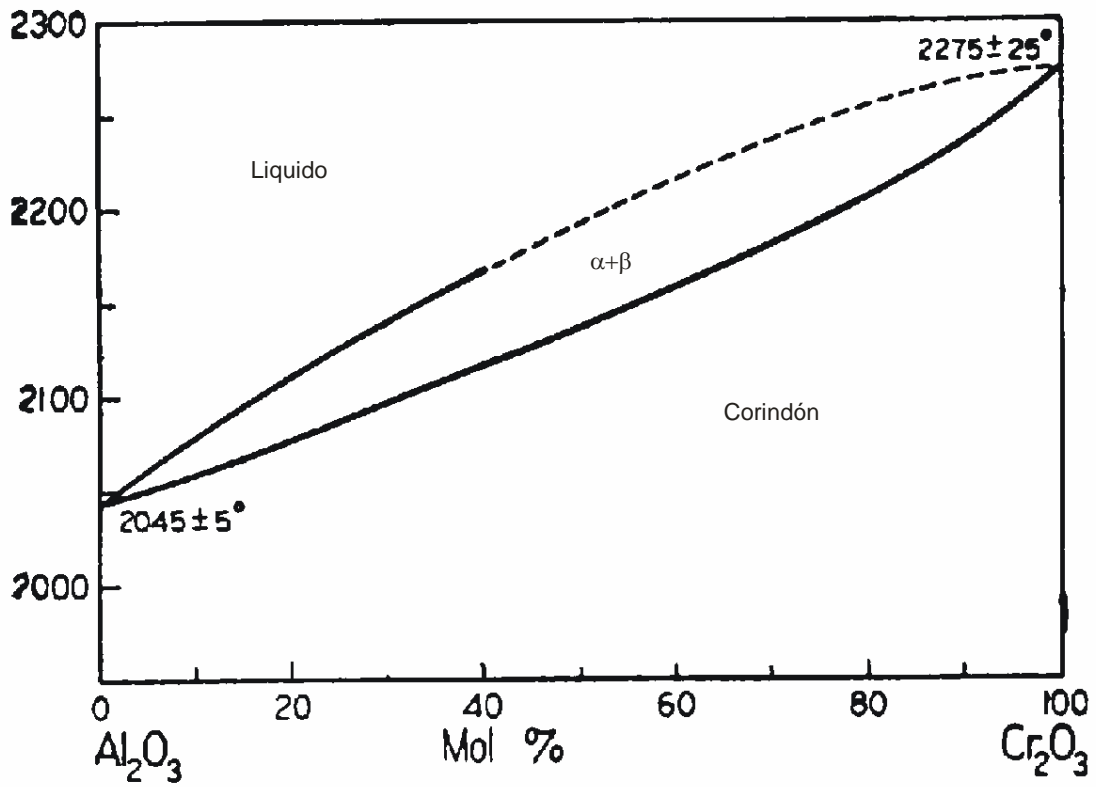
Chemical System: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Figure Caption: Fig. 309—System $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

Reference: E. N. Bunting "Phase equilibria in the system $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ", *J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, 6 [6] 947-949 (1931).

Language: English

PDFC Volume number: 1



El siguiente diagrama fue tomado del artículo *Cristalización artificial de rubíes*, de M. V. López-Acevedo Cornejo, publicado en la revista "Historia Natural", n° 5, de Febrero 2004. En él se presenta el llamado Diagrama de Foster en el que se muestra el crecimiento por Flux de Rubí en criolita.

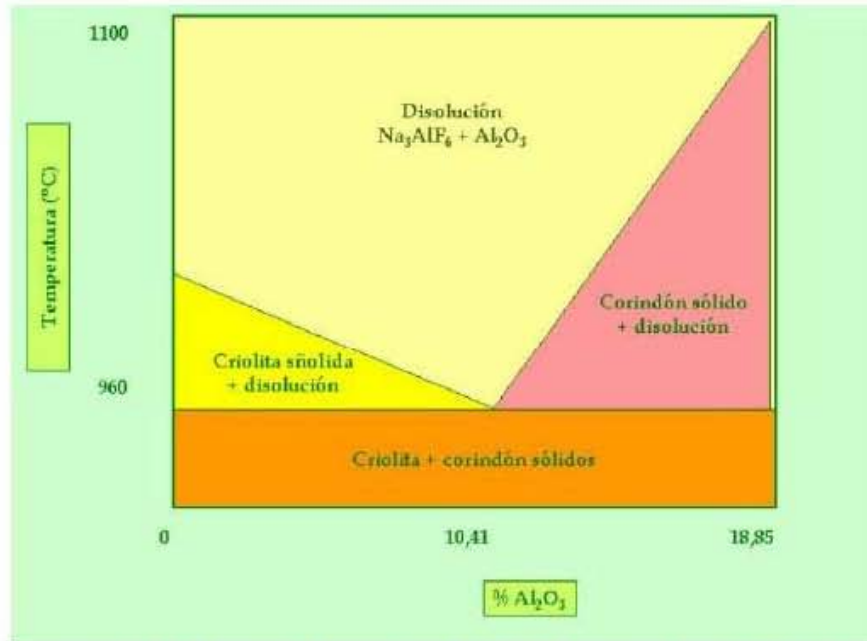


Diagrama de "Foster". Permite predecir el comportamiento de la disolución de alúmina en criolita.

FUENTES

1. MARTÍN VELÁZQUEZ, S.; *Introducción a la Cristalografía de Minerales de Interés Gemológico*, Dykinson, S.L., 2005.
2. http://www.mineraltown.com/infocoleccionar/Como_formacion_rocas_minerales.htm
3. ARAUX SÁNCHEZ, E.; VEGA GRANILLO, R., *Mineralogía*, Universidad de Sonora, Editorial UniSon, México, 2004.
4. ZORZIN, R.; *Conocer los Minerales*, Susaeta Ediciones, Madrid, España.
5. NASSAU, K.; *Gems Made by Man*, Chilton Book Company, Radnor, Pennsylvania, USA, 1980.
6. CORNELIUS K.; HURLBUT J.R.; *Manual De Mineralogía : Basado en la Obra de J. D. Dana*, Vol. I, 4ª Ed., Reverté, España, 2001. 396 pag.
7. www.astromia.com/tierraluna/cristales.htm
8. NOGUÉS CARULLA, J.; Conferencia: *Las Gemas: Pasado, Presente y Futuro*, Instituto de Geofísica, UNAM, 21 Agosto 2007.
9. SCHUMANN, W.; *Guía de las Piedras Preciosas y Ornamentales*, 2ª edición, Ediciones Omega, España, 1997, 272 pag.
10. *Atlas Ilustrado de los Minerales*, Susaeta Ediciones, Madrid, España.

11. MATLINS, A.G.; BONANNO. A.C.; *Gem identification*, GemStone Press, Woodstock, VT, 1997.
12. SUNAGAWA, I.; "Gem Materials, Natural and Artificial." *Current Topics in Materials Science* 10 (1982): 353-497.
13. SCHUMANN, W.; *Gemstones of the world*, Sterling Publishing Company, NY, USA, 1997.
14. MCWILLIAMS, A.; *Synthetic Gems and Minerals*, BCC Research, USA, April 2003.
15. KIRK-OTHEMER, *Encyclopedia of Chemical Technology*. Watcher, Volume 12, 4a edición, Fuel Resources to Heath Stabilizers.
16. SCHEEL, H.; FUKUDA, T.; *Crystal Growth Technology*, Wiley, England, 2003.
17. BERGERON, C.; RISBUD, S.; *Introduction to Phase Equilibria in Ceramics*, Wiley, 2a edición, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1984.
18. MYSEN, B.O.; *Phase Diagrams for Ceramists: High - Pressure Systems*, American Ceramic Society, USA, 1990.
19. JACKSON, K.A.; *Kinetic Processes: Crystal Growth, Diffusion and Phase Transition in Materials*, Wiley, Darmstadt, 2004.
20. http://www.uam.es/docencia/labvformat/labvformat/practicas/practica1/palanca_archivos/palanca.htm
21. <http://www.mailxmail.com/curso/excelencia/cienciamateriales/capitulo10.htm>

22. <http://www.iupac.org/goldbook/E02225.pdf>
23. <http://www.soton.ac.uk/~pasr1/g22.htm>
24. SUNAGAWA, I.; *Growth, Morphology and Perfection*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2005.
25. http://www.uned.es/cristamine/gemas/gemas_mrc.htm
26. O'DONOGHUE, M.; *Gems: Their Sources, Descriptions and Identification*, 6a edición, Elsevier, Burlington, MA, USA, 2006.
27. MacINNES, D.; *Synthetic Gem and Crystal Manufacture*, Noyes Data Corporation, London, England, 1973.
28. http://www.rusgems.com/rough_corundum.html
29. WEBSTER, R.; *Gems: Their Sources, Descriptions, and Identification*, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 1994.
30. MOORE, W.J.; *Seven Solid State: an Introduction to the Chemistry and Physics of Solids*, Indiana University, New York, 1967.
31. Dislocaciones y retículos del corindón en <http://www.textoscientificos.com/quimica/alumina/dislocaciones-reticulo-corindon>
32. SMITH, W.; *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*, McGraw-Hill, España, 1998.
33. <http://socrates.berkeley.edu/~eps2/wisc/Lect7.html>

34. KANE, R.E.; "The Ramaura Synthetic Ruby", *Gems and Gemmology*, 19 (3): 130-148. 1983.
35. LEBLANC, M.; *Classical methods of elaboration*, Laboratoire des Fluorures, Université du Maine, 2005.
36. LEONYUK, N.I.; *et. al.*; "Growth and morphology of ruby crystals with unusual chromium concentration", 2005, *Journal of Crystal Growth* Volume 280, Issues 3-4, 1 July 2005, Pages 551-556.
37. TESHIMA, K.; *et. al.*; "Unique Coating of Ruby Crystals on an Aluminum Oxide Wall by Flux Evaporation", 1620 *Chemistry Letters* Vol.34, No.12, July 2005.
38. OISHI, S.; *et. al.*; "Flux Growth of Hexagonal Bipyramidal Ruby Crystals", *J. Am. Chem. Soc.*, Volume 126 (15), 4768 -4769, 2004.
39. ELWELL, D.; NEATE, B.W.; "Mechanisms of Crystal Growth from Fluxed Melts", *Journal of Materials Science*, 6: 1499-1519. 1971.
40. LOPEZ-ACEVEDO, V.; Enero y Febrero 2007, Comunicación personal.
41. BYRAPPA, K.; OHACHI, T.; *Crystal Growth Technology*, William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2003.

Otras fuentes consultadas

AMORÓS, J. L.; El cristal: Morfología, Estructura y Propiedades Físicas, Atlas, Madrid, 1990.

DENNIS, E.; *Man-Made Gemstones*. New York: Halsted Press, 1979.

HOLDEN A.; SINGER, P.; *Crystals and crystal growing*, 7a edición, MIT Press, Cambridge, MA, London, UK, 1982.

O'DONOGHUE, M.; *Identifying man-made-gems*, Van Nostrand, New York, 1983.

NASSAU, K.; *Gemstones enhancement*, Buterworth, London, 1984.

HURLBUT, C.S.Jr.; KAMMERLING, R.C.; *Gemmology*. John Wiley & Sons. New York, 1991.

SEUNG MUN, T.; "When Is a Ruby Real?" *Physics World* (October 1992): 21-22.

WARD, F.; "Rubies and Sapphires." *National Geographic* (October 1991): 100-125.

LÓPEZ-ACEVEDO CORNEJO, M.V.; "Cristalización artificial de Rubíes", *Historia Natural*, nº 5. Febrero 2004.

SCHUMANN, W.; *Gemstones of the world*, Sterling Publishing Co., NY, 1997.

NASSAU, K., et. al.; *Synthetic moissanite: A new diamond substitute*. *Gems and Gemology*, vol. XXXIII, p. 260-275. Winter, 1997.

CIPRIANI, C.; BURELLI, A.; *Guía de piedras preciosas*, Ediciones Grijalbo S.A., Barcelona, 1986.

Fuentes en internet

❖ http://en.wikipedia.org/wiki/Synthetic_diamond

❖ <http://www.cigem.ca/>

❖ <http://www.todo-ciencia.com/geologia/>

❖ <http://www.iberjoya.es/>

❖ www.fagro.edu.uy/geologia

- ❖ http://natureduca.iespana.es/geol_mineral_clasifica.htm
- ❖ <http://www.uam.es/cultura/museos/mineralogia/especifica/default.html>
- ❖ www.fractalia.com.ar
- ❖ <http://www.ilustrados.com/publicaciones/EpyFAAVEZkdzjkXzvS.php>
- ❖ es.wikipedia.org/wiki/
- ❖ <http://www.pdvsa.com/lexico/museo/minerales/minerales.htm>
- ❖ <http://mineral.galleries.com/minerals/gemstone/class.htm>
- ❖ <http://www.gemsbrokers.org/spanish/ruby/species.htm>
- ❖ <http://www.campusred.net/campusdiario/20021017/afondo.htm>
- ❖ <http://jewelry.about.com/gi/dynamic/offsite.htm?zi=1/XJ&sdn=jewelry&zu=http%3A%2F%2Fminerals.usgs.gov%2Fminerals%2Fpubs%2Fcommodity%2Fgemstones%2Fsp14-95%2Fsynthetic.html>
- ❖ <http://www.emporia.edu/earthsci/amber/go340/create.htm>
- ❖ <http://cabierta.uchile.cl/revista/23/articulos/pdf/edu1.pdf>
- ❖ <http://www.iuteb.edu.ve/carreras/geominas/contenidos/mineral/dx1.html>
- ❖ www.astromia.com/tierraluna/cristales.htm
- ❖ <http://www.uned.es/cristamine/gemas/indice.htm>
- ❖ <http://jewelry.about.com>
- ❖ www.prettyrock.com
- ❖ www.bccresearch.com/RepTemplate.cfm?ReportID=3&RepDet=HLT&cat=avm&target=repdetail.cfm
- ❖ wikipedia.org/wiki/Eutectic_point