

n° 5

2018
EDIZIONE
ITALIANA

IGR

RIVISTA ITALIANA DI GEMMOLOGIA
ITALIAN GEMOLOGICAL REVIEW



(Foto di copertina: tormaline grezze color pastello dal Congo, tormalina verde nigeriana e, al centro, tormalina nigeriana taglio ovale da 14 carati - Foto di Arjuna Irsutti, pietre gentilmente concesse da Tales of Gemstones)

LE CAUSE DEL COLORE DELLA FLUORITE, LA GEMMA CHE NERONE PAGÒ UN MILIONE DI SESTERZI

Enrico Butini, Flavio Butini, Francesca Gaeta

Fluorite, supergemma del mondo classico

Nel I secolo dopo Cristo, Plinio il Vecchio (23 – 79 d.C.), scrittore, ammiraglio e naturalista romano, nel suo testo *Naturalis Historia* riporta di un inestimabile materiale, sconosciuto prima di allora, portato a Roma come bottino di guerra da Pompeo Magno dall'Oriente "[...] la stessa vittoria (di Pompeo Magno, *nda*) introdusse per la prima volta a Roma i vasi di murra [...]". Plinio si riferisce alla vittoria di Pompeo Magno durante la campagna del 66 a.C. mossa contro Mitridate VI Eupatore Re del Ponto, regione attualmente comprendente le aree geografiche della Cappadocia, delle coste del Mar Nero e parte dell'Iran. L'antico autore testimonia inoltre: "[...] questo tipo di vasellame divenne subito di uso comune [...] e cresce di giorno in giorno questo lusso [...]" e fa anche dei precisi riferimenti economici, scrivendo: "[...] un ex console usava bere in un calice di murra comprato a 70.000 sesterzi [...] Tito Petronio [...] spezzò un mestolo di murra che aveva comprato a 300.000 sesterzi [...] ma Nerone, come si addiceva a un imperatore, superò tutti pagando una sola coppa 1.000.000 di sesterzi"¹.

Sono cifre, queste, che rapportate ai nostri giorni dovrebbero equivalere a somme comprese tra i 3 e i 12 milioni di euro circa. La ragione dell'enorme valore dato ai vasi murrini è certamente da attribuirsi a due motivi. Innanzitutto alla moltitudine dei colori che presentava il materiale costituente, la fluorite, mai visti in un'altra gemma prima di allora, e poi alla sua rarità. Basti pensare che ad oggi sono noti solo tre vasi murrini in tutto il mondo. Due di questi sono conservati presso il British Museum di Londra (Figura 1) e uno presso l'Ashmolean Museum di Oxford (Figura 2).

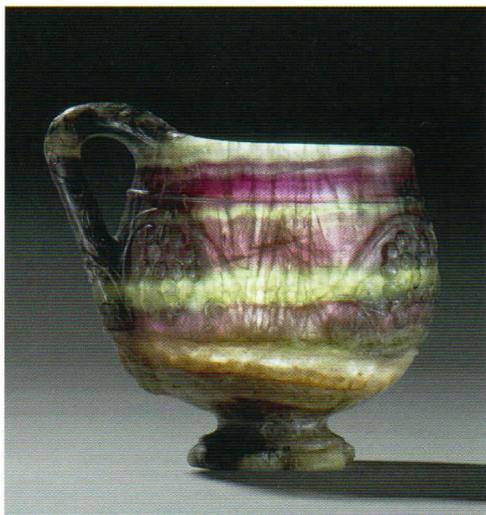


Fig. 1 Vasi Murrini conservati presso il British Museum di Londra.

¹ Plinio, *Naturalis Historia*. XXXVII, 7 (Corso et al. 1988, p. 755 e 757).

L'enigma dei vasi murrini

Nello svolgimento dello studio sui vasi murrini², i gemmologi dell'IGN hanno avuto la possibilità di approfondire l'analisi di questa gemma. Il presente scritto riassume i risultati degli esami gemmologici effettuati su diversi campioni di fluorite, focalizzandosi sulle cause che ne determinano la gran varietà di colori.

Le cause del colore della fluorite

La fluorite (CaF_2) è un minerale molto comune che si rinviene sia in formazioni ignee, come graniti ricchi di fluoro, sia in rocce metamorfiche metasomatiche, come minerale accessorio, in greisen e quarziti secondarie. Le varietà gemma di fluorite sono estratte in numerosi paesi tra cui, ad esempio, Cina, Gran Bretagna, Russia e altri.

Non molto diffusa come gemma faccettata, a causa della sua scarsa durezza (4 sulla scala Mohs), è tuttavia molto apprezzata come materiale per manufatti e sculture grazie alla sua varietà di colori (Figura 3).

Allo stato puro la fluorite è incolore e perfettamente trasparente (Figura 4) deve quindi i suoi colori a impurità e imperfezioni del proprio reticolo cristallino (minerale allocromatico).

La comprensione delle cause del colore nelle fluoriti è assai complessa e il dibattito circa la loro origine è ancora aperto. Tre sono tuttavia le più accreditate ipotesi:

- a. presenza di impurità di origine organica;
- b. presenza di impurità di origine inorganica;
- c. centri di colore e difetti strutturali.

La presenza di piccole tracce di composti organici nelle fluoriti di vari colori è stata ampiamente dimostrata attraverso l'utilizzo di diverse tecniche analitiche (Mueller 1954), tuttavia non è stata ancora chiarita la diretta relazione tra la presenza di tali composti e la formazione di colore.

La seconda teoria si basa sulla presenza di ioni che possono causare assorbimento della luce attraverso transizioni elettroniche o trasferimenti di carica, la presenza di Mn^{2+} e S^{2-} è stata più volte riscontrata ma la concentrazione di tali elementi, da sola non giustifica appieno le incredibili varietà di colore della fluorite (MacKenzie e Green 1971).

La terza e più complessa ipotesi, che non esclude le prime due, prevede un meccanismo di difetti strutturali, dovuti a irradiazione, come ad esempio il ben noto centro-F che consiste in un elettrone intrappolato in una vacanza anionica (Figura 5). La comune presenza di calcio colloidale (in particelle delle dimensioni dell'ordine dei 30 nm)



Fig. 2 Vaso Murrino conservato presso l'Ashmolean Museum di Oxford.



Fig. 3 Esempio di fluorite multicolore.



Fig. 4 Esempio di fluorite incolore.

² È in corso di pubblicazione un testo dal titolo "L'enigma dei Vasi Murrini" da parte di Enrico Butini, uno degli autori.

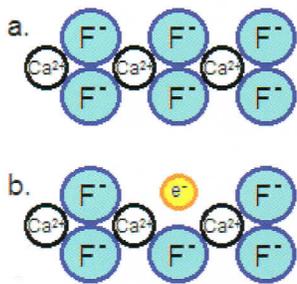


Fig. 5 Schema esemplificativo del centro-F: a. porzione intatta di reticolo cristallino; b. dislocamento di un atomo di F sostituito da un elettrone.



Fig. 6 Fluorite grezza con colorazione rosa. (Foto:Trinityminerals.com)



Fig. 7 Fluorite grezza con colorazione gialla. (Foto:Trinityminerals.com)

associata a tali difetti strutturali può dar luogo a importanti fenomeni di scattering e effetto Tyndall, in grado di assorbire nel visibile (Braithwaite et al. 1973). Accanto a quanto sopra descritto, la comune presenza di terre rare nella fluorite (ad es. Samario - Sm, Europio - Eu, Erblio - Er, Itterbio - Yb) aumenta la varietà di assorbimenti caratteristici sia nel visibile che nell'ultravioletto. Attribuibili a simili meccanismi sono, ad esempio, il centro di colore Y/O_2 - Ittrio/Ossigeno, che può contribuire alla colorazione rosata (Figura 6) e i centri O_3 o O_3^- che possono contribuire a una colorazione giallastra (Figura 7). Questi colori sembrano essere causati da forme di radioattività, e successivamente modificati dalla luce o da impurità di natura non accertata; in quelli verdi si sono rilevate tracce di Eu^{2+} ; nel viola ametista tracce di Mn^{3+} e impurità da idrocarburi. Non è escluso che tali impurità, come già detto, siano costituite da sostanze radioattive (Przibram 1938).

Le bande e i picchi di assorbimento che determinano l'ampia gamma di colori della fluorite, derivanti dai meccanismi sopradescritti, sono facilmente eliminabili attraverso il riscaldamento. In particolar modo le bande nella regione del visibile vengono eliminate, con conseguente sbiancamento (thermal bleaching), a basse temperature, anche sotto i $300^\circ C$. Gli assorbimenti nella regione dell'ultravioletto sono invece più resistenti ma possono tuttavia essere rimossi con l'esposizione a un riscaldamento di circa $500^\circ C$. Per questo motivo il trattamento termico non viene praticato in quanto l'unico risultato ottenibile sarebbe la perdita dei tanto ricercati colori tipici della fluorite.

Analisi gemmologica

La fluorite è una gemma relativamente semplice da identificare grazie al comportamento isotropico al polariscopio, al basso indice di rifrazione (1,430), al peso

specifico poco variabile ($3,18 - 3,20 \text{ gr/cm}^3$) e alla scarsa durezza (può essere graffiata con la punta di un coltellino).

Lo studio e la comprensione dei colori, invece, sono possibili solo grazie a tecniche gemmologiche più avanzate quali la spettrofotometria UV-Visibile e la spettroscopia PL (fotoluminescenza).

Spettroscopia PL

Abbiamo analizzato varie fluoriti sia a temperatura ambiente che immerse in azoto liquido ($-190^\circ C$ ca.), utilizzando varie fonti di eccitazione, in particolare un LED a 365 nm per il grafico in Figura 8 e un laser a 532 nm per il grafico in Figura 9. I due esempi qui riportati hanno evidenziato la presenza di elementi appartenenti al gruppo delle terre rare quali Sm e Eu, cui si può certamente attribuire la causa dei colori giallo e verde, rispettivamente, dei due campioni.

Spettrofotometria UV-Visibile

I diversi campioni sono stati sottoposti ad analisi UV-Vis, in particolare i due esempi riportati nel presente lavoro evidenziano bande e picchi di assorbimento responsabili rispettivamente di un gradevole "blu zaffiro" (Figura 10) e di un pregevole "viola ametista" (Figura 11). La larga banda di assorbimento compresa tra 550 e 600 nm circa è da attribuirsi ad aggregati colloidali di Ca, che in base alle loro dimensioni e concentrazione spostano la banda, determinando cambi di colore sostanziali nello spettro del visibile; gli assorbimenti a 399 e a 334 di Figura 10, sono attribuibili a centri di colore da difetti strutturali, scarsamente attivi dal momento che ricadono nello spettro dell'ultravioletto o quasi.

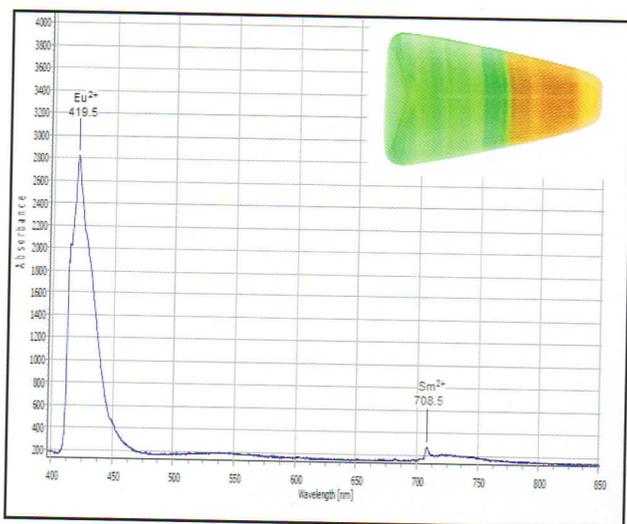


Fig. 8 Spettro PL della zona gialla di questo campione.

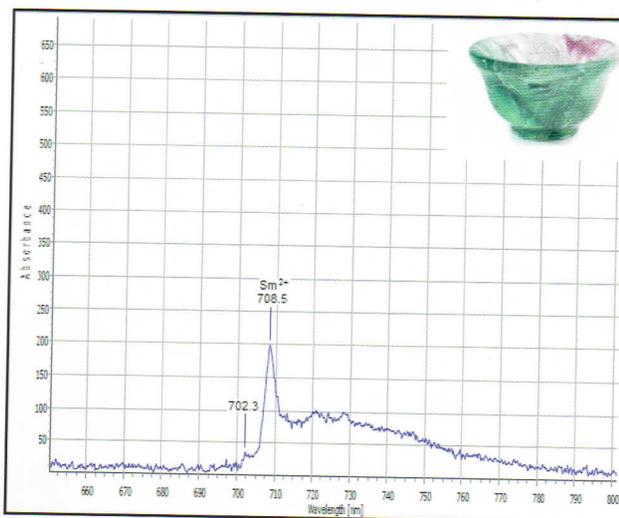


Fig. 9 Spettro PL della zona verde di questo campione.

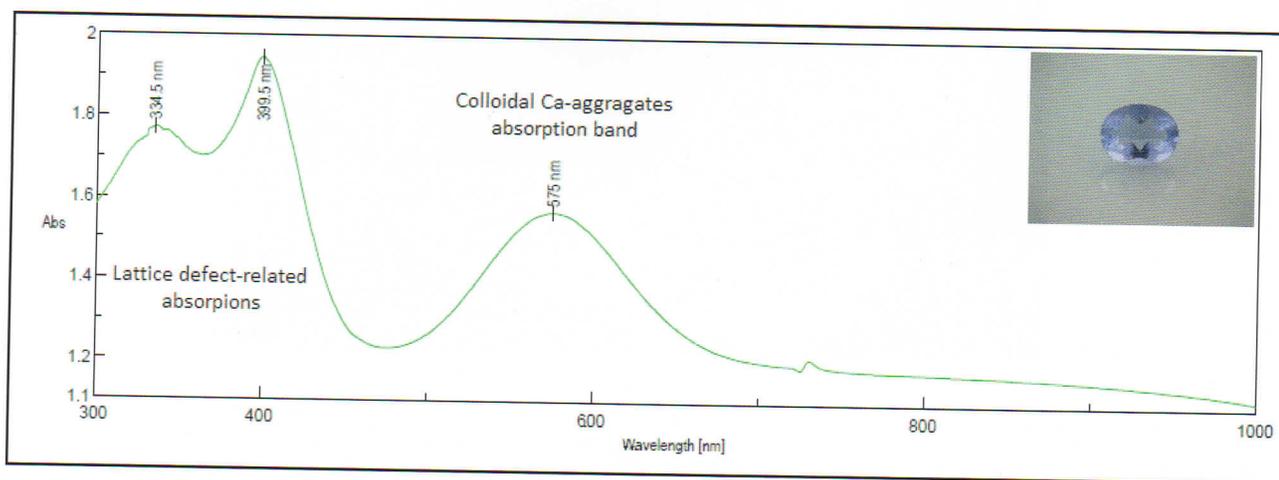


Fig. 10 Spettro UV-Visibile di un campione blu di qualità gemma.

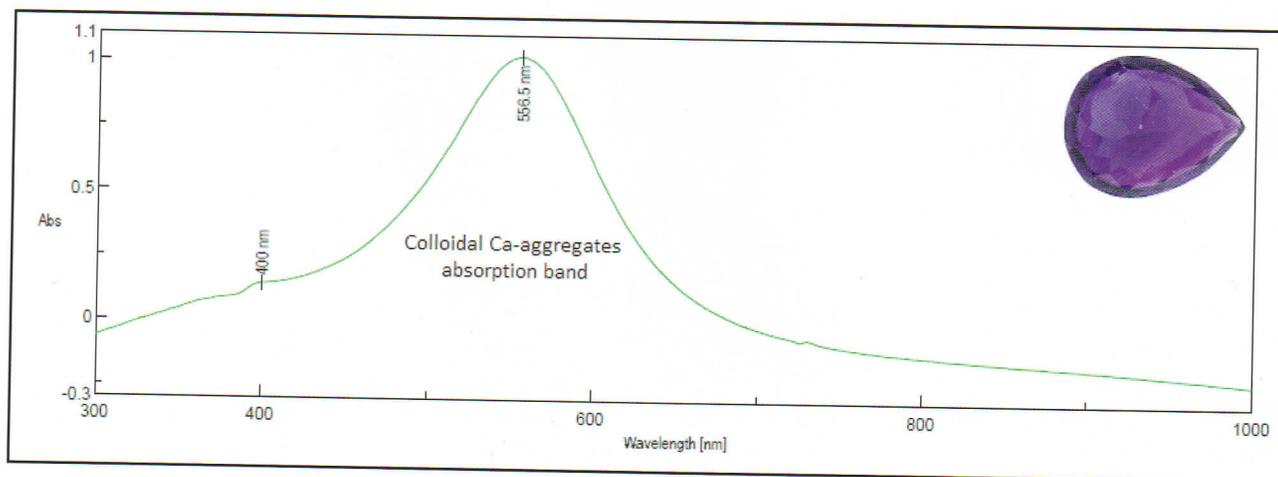


Fig. 11 Spettro UV-Visibile di un campione viola di qualità gemma.

Conclusioni

Questo affascinante materiale caratterizzato dalla moltitudine di colori, è apprezzato - come si è visto nell'introduzione - fin dall'antichità tanto da essere citato nella *Naturalis Historia* di Plinio che ne elogia proprio le varietà cromatiche: "[...] Il loro pregio è la varietà dei colori [...] sono apprezzati i bordi e certe sfumature riflesse come si vedono nella parte interna dell'arcobaleno [...]"]³.

Anche se le sue caratteristiche lo rendono un minerale poco adatto all'utilizzo in gioielleria, questo lavoro vuole essere comunque di supporto al gemmologo che si trovi a dover analizzare gemme o manufatti in fluorite.



Bibliografia

Cavenago-Bignami Moneta, S., 1980. *Gemmologia*, I-III, Hoepli, Milano

Cavallini, M., Gigante, G.E. 2006. *De re metallica: dalla produzione antica alla copia moderna*, L'Erma di Bretschneider, Roma

Corso A., Mugellesi, R., Rosati, G., 1988. *G. Plinio Secondo, Storia Naturale, V. Mineralogia e storia dell'arte, Libri 33-37*, Einaudi, traduzioni e note di A. Corso, R. Mugellesi, G. Rosati

Loewental, A.I., Harden, D.B., 1949. *Vasa Murrina, with a note by C.E.N. Bromehead*, in *JRS*, 39, pp. 31-37.

Mackenzie, K.J.D., Green, J.M., 1971. *The Cause of Coloration in Derbyshire Blue John Banded Fluorite and Other Blue Banded Fluorites*, in *Min. Mag.* 38, 459-470

Mueller, G. 1954. *Cong. Geol. Internat. Compt. Rend. 19me Sess., Algérie*, 15, 523-39

Ogden, J.M., 1982. *Jewellery of the ancient world*, Rizzoli

Pasto, A.E., 2009. *Collector's guide to fluorite*, in *Schiffers Earth Science Monographs*, 3

Przibram, K., 1938. in *Nature*, 141, 970

Starnes, X.B., 1947. *Fluorite and zinc on the Eva Tanguay property, Crittenden County, Ky*, Department of the Interior, Bureau of Mines

³ Plinio, *Naturalis Historia*. XXXVII, 7 (CORSO et al. 1988, p. 759).