



**Tesi di Master in**

## **Ingegneria del Gioiello**

**Caratterizzazione della tormalina Paraiba (varietà di elbaite): analisi e confronto con altre tormaline di interesse gemmologico**

**A.A. 2011/2012**

**Candidata:**  
**Francesca Gaeta**

**Relatori:**  
**Dott. Pio Visconti**  
**Dott. Flavio Butini**

# INDICE

<b>Introduzione</b>	<b>pag. 4</b>
<b>Capitolo 1 – Le tormaline</b>	<b>pag. 6</b>
1.1 Il gruppo delle tormaline	pag. 6
1.1.1 Cause del colore e trattamenti	pag. 10
1.2 Principali specie di tormalina	pag. 15
1.3 Il taglio delle tormaline	pag. 20
1.4 Origine delle tormaline	pag. 21
1.5 Giacimenti di tormalina	pag. 24
1.6 Tormalina Paraiba	pag. 27
1.6.1 Storia della tormalina Paraiba e località di provenienza	pag. 28
1.8 Apertura dell’oceano Atlantico	pag. 30
1.7 Nomenclatura	pag. 34
1.8 Il mercato delle tormaline	pag. 35
<b>Capitolo 2 – Metodologie</b>	<b>pag. 38</b>
2.1 Introduzione	pag. 38
2.2 Strumentazione standard	pag. 38
2.2.1 Misura della densità	pag. 38
2.2.2 Misura degli indici di rifrazione	pag. 40
2.2.3 Valutazioni sul colore	pag. 42
2.2.4 Analisi al microscopio	pag. 46
2.3 Spettrofotometria UV-Visibile	pag. 46
2.4 Spettrofotometria nell’infrarosso	pag. 48
2.5 EDXRF- <i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence</i>	pag. 50
2.6 Microscopia elettronica a scansione – SEM ( <i>Scanning Electron Microscope</i> )	pag. 51
2.7 Cenni sull'organizzazione di un istituto gemmologico	pag. 53
<b>Capitolo 3 – Risultati</b>	<b>pag. 55</b>
3.1 Analisi standard	pag. 55
3.1.1 Densità	pag. 55
3.1.2 Indici di rifrazione	pag. 56
3.1.3 Pleocroismo e colore	pag. 57

3.1.4 Bande di assorbimento	pag. 58
3.1.5 Inclusioni	pag. 58
3.2 Spettri di assorbimento nell'Ultravioletto-Visibile	pag. 61
3.3 Spettri di assorbimento nell'Infrarosso	pag. 78
3.4 Analisi chimica qualitativa con la fluorescenza ai raggi X	pag. 80
3.5 Analisi chimica qualitativa con il microscopio a scansione elettronica	pag. 94
<b>Capitolo 4 – Conclusioni</b>	<b>pag. 99</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>pag. 102</b>
<b>APPENDICE</b>	

## INTRODUZIONE

Al termine del mio percorso didattico, che ha visto lo studio di tutte le fasi relative alla realizzazione di un gioiello quali: ideazione, possibilità di inserimento sul mercato, design e modellazione, studio di fattibilità, studio dei materiali, studio delle tecniche di prototipazione e di fusione, scelta delle gemme e controllo qualità, ho deciso di focalizzare l'attenzione su un particolare argomento tra quelli trattati, la gemmologia. Avendo conseguito nel 2007 la laurea triennale in Scienze Geologiche e nel 2011 quella magistrale in Geologia del territorio e delle risorse ho deciso di approcciare il master in Ingegneria del gioiello spinto da una genuina passione per le gemme. Le nozioni tecniche apprese negli anni dell'università e nel corso del master hanno costituito una buona base mineralogica e gemmologica che mi ha permesso di realizzare questo lavoro di tesi. L'argomento della tesi è stato scelto in base a un personale interesse per le gemme, che rappresentano un elemento imprescindibile nella realizzazione di un gioiello, impreziosendolo e rendendolo unico.

L'argomento specifico, la tormalina Paraiba, è riconducibile alla considerazione che questa gemma coniuga, come poche altre, i caratteri di bellezza, durevolezza, rarità e accettabilità che si ricercano in un materiale gemmologico.

La valutazione di una gemma deriva proprio da questi fattori, ognuno dei quali si sviluppa in indagini tecnico/scientifiche e socio/economiche, ed è spesso in relazione con gli altri. Esistono degli esempi che spiegano molto bene l'influenza di questi fattori sulla valutazione di una gemma: la cuprite è una pietra molto bella e durevole ma troppo rara e quindi poco conosciuta ed "accettata", per questo motivo essa è poco apprezzata a livello economico; il quarzo al contrario è una pietra estremamente comune ed accettata, ma comunque poco costosa poiché facilmente reperibile. Ci sono anche dei materiali che per determinate culture assumono connotazioni religiose o apotropaiche, come ad esempio la giadeite che gioca un importante ruolo commerciale in paesi come Cina e Giappone ma non in Europa.

Altro fattore ritenuto molto importante ai fini della valutazione di una pietra è l'origine geografica. Uno smeraldo proveniente dalla Colombia o un rubino proveniente dalla Birmania hanno più valore sul mercato rispetto ad altre provenienze, come se la connotazione geografica fosse sinonimo di qualità. Ma questo è legato al fatto che molto spesso alcune saturazioni di colore molto apprezzate sono tipiche di queste località e quindi il connubio colore/località può aumentare il valore di una pietra. Riuscire ad individuare la provenienza di una pietra è forse

una delle maggiori sfide per un laboratorio gemmologico. Questo problema si è insediato anche nel commercio delle tormaline Paraiba, creando inoltre accese dispute sulla nomenclatura e sulle procedure di analisi.

È quindi nell'ambito di questo scenario che trova sviluppo e applicazione pratica questa tesi, che cerca di rispondere alle seguenti domande: quand'è che si può considerare Paraiba una tormalina con determinate saturazioni di azzurro e di verde? I test gemmologici di prima istanza sono in grado di permettere una distinzione univoca e incontestabile tra una tormalina e una tormalina Paraiba? È lecito chiamare anche le gemme provenienti dall'Africa con questo nome? Nel corso dello stage svolto tra l'Istituto Gemmologico Nazionale (IGN) di Roma e il Centro di Analisi Gemmologiche di Valenza, in collaborazione anche con il Politecnico di Torino (sede di Alessandria), si è tentato di mettere a punto una metodologia di analisi che fosse in grado di rispondere a queste domande, andando anche incontro alle necessità degli operatori del settore. Sono state effettuate una serie di analisi su 73 campioni di tormalina Paraiba provenienti dai tre luoghi di origine e su numerosi campioni di tormalina (appartenenti al gruppo dell'elbaite) di diverse colorazioni. È stata seguita la prassi di laboratorio, che prevede di procedere prima con le analisi più semplici e rapide da eseguire, che permettono l'identificazione della pietra (tormalina/altra gemma), fino ad arrivare a test più dispendiosi e complessi, che permettono di identificare la varietà (cuprifera/non cuprifera, ossia Paraiba o non) e infine di discriminare l'origine. Il presente lavoro di tesi è quindi impostato nello stesso modo, riportando prima i dati ottenuti con strumentazioni gemmologiche standard e poi quelli ottenuti tramite tecniche più complesse quali: spettrofotometria, fluorescenza ai raggi x, microscopia elettronica.

## CAPITOLO 1 - LE TORMALINE

### 1.1 Il gruppo delle Tormaline

Il termine Tormalina, derivante dal singalese "Turamali" (che significa pietra dai colori misti; Visconti et al. 2000, Cavenago-Bignami 1980, Arem 1970, Klein 2004), comprende un gruppo di minerali formato da una serie di miscele isomorfe, i quali hanno composizione chimica e proprietà fisiche molto variabili e presentano una gamma di colori estremamente ampia; chimicamente possono essere considerati borosilicati complessi di alluminio e di diversi metalli contenenti boro, ossidril e fluoro. La formula chimica schematica può essere:  $XY_3Z_6(BO_3)_3Si_6O_{18}(O,OH,F)_4$

Dove: X → prevalentemente Ca, K, Na, [ ] (=vacanza), ma anche Mg,  $Mn^{2+}$ , Rb, Sr, Cs, Ba, Bi;

Y → prevalentemente Al,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , Li, Mg,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ , Li, ma anche Cr, V, Cu, Ti;

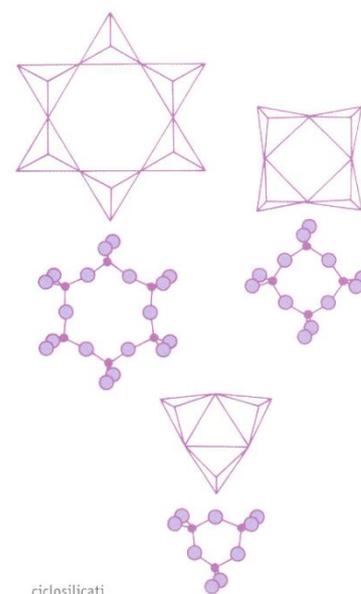
Z → Al,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ , Ti, Cr, Mg

(Webster 1994, Zang et al. 2000)

La complessità chimica di questo gruppo fu così scherzosamente descritta da John Ruskin, pittore, poeta, scrittore e critico d'arte inglese dell'ottocento: *"The chemistry of it is more like a medieval doctor's prescription than the making of a respectable mineral"*.

La struttura della tormalina è stata un mistero per lungo tempo, si tratta di ciclosilicati (fig. 1) costituiti da anelli  $Si_6O_{18}$  lungo i cui centri si alternano ioni  $Na^+$  e  $OH^-$ . Questi anelli sono polari, ossia la forza dei legami non è la stessa da un lato all'altro dell'anello, se si osservano prima in una direzione e poi nell'altra lungo l'asse c. Ad essi si alternano strati di gruppi triangolari  $BO_3$ , uniti agli anelli da gruppi di ottaedri  $(Li,Mg,Al)O_4(OH)_2$ . Le colonne di anelli sono collegate tra loro da gruppi  $(Al,Fe,Mg)O_5(OH)$ .

Le tormaline fanno parte del gruppo dimetrico e cristallizzano nel sistema trigonale (forma piramidale ditrigonale, fig. 2), esse appartengono ad una classe in cui non è presente un centro



**Figura 1** Rappresentazione schematica della struttura molecolare base dei ciclosilicati.

di simmetria e l'asse principale (asse c) è polare. Si tratta di minerali con abito prismatico allungato, più raramente si presentano in cristalli tozzi, in cui la sezione perpendicolare all'allungamento è generalmente triangolare con i lati apparentemente curvi (fig. 2). I cristalli sono spesso impiantati per un estremo del prisma e sono caratterizzati da una diversa terminazione del prisma alle due estremità (generalmente costituite da facce piramidali o da facce singole chiamate pedoni, che formano angoli diversi con il prisma, in modo che un'estremità risulta più appiattita dell'altra), questa peculiarità è chiamata emimorfismo ed è un segno esterno della polarità delle tormaline (Webster 1994, IGI 1994, Klein 2004, GEM-A 2003). Solitamente i cristalli di tormalina sono striati parallelamente all'asse ottico. Le dimensioni dei cristalli sono molto variabili e vanno da microscopiche a metriche.

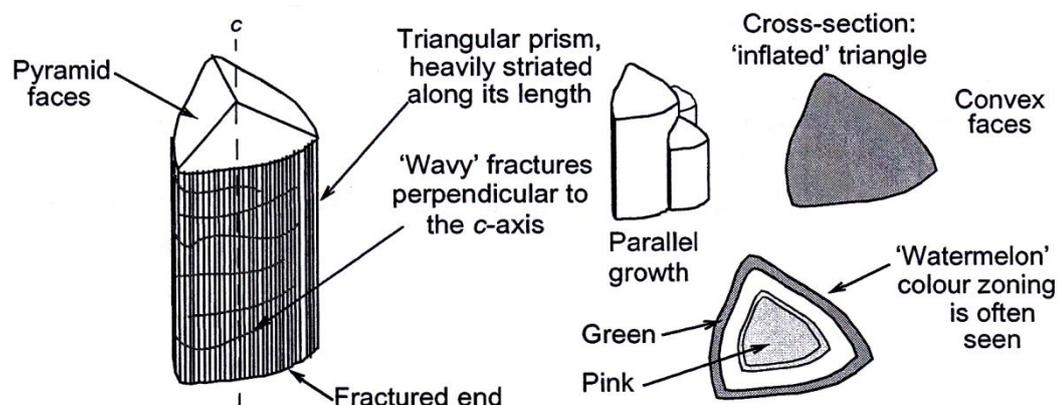


Figura 2 Abito cristallino della tormalina, forme e fratture (GEM-A 2003).

Per quanto concerne le proprietà delle tormaline, esse presentano una certa variabilità dipendente dalla composizione chimica.

**Durezza:** compresa tra 7 e 7,5, a seconda della specie.

**Densità:** comunemente varia da 3,02 a 3,26 g/cm<sup>3</sup> (Cipriani & Borelli 1993, Webster 1994, IGI 1994), ma si sono registrati casi eccezionali in cui la densità è risultata essere di 2,98 e di 3,30 (Cavenago-Bignami 1980). Normalmente, a seconda della colorazione, si hanno i seguenti valori medi: rosa 3,03; rossa 3,05; verde pallido 3,05; bruno 3,06; verde scuro 3,08; blu e giallo 3,10; nero da 3,15 a 3,20 e oltre (Anderson 1990, Webster 1994, GEM-A 2003).

**Indice di rifrazione e birifrangenza:** i cristalli sono birifrangenti uniassici negativi, con indici di rifrazione, anch'essi differenti a seconda del chimismo, mediamente pari a  $\epsilon=1,620$  e  $\omega=1,640$ , e una birifrangenza di 0,020 (Anderson 1990, Cipriani & Borelli 1993, IGI 1994). I valori possono però variare in questo modo:  $1,618 < \epsilon < 1,640$  e  $1,635 < \omega < 1,660$ , con birifrangenza da 0,014

a 0,032. Tipicamente i valori maggiori si riscontrano nelle pietre molto scure (Cavenago & Bignami 1980, IGI 1994). La birifrangenza è sufficiente a far vedere un chiaro sdoppiamento degli spigoli delle faccette inferiori guardando il padiglione dalla tavola con una lente 10x (Anderson 1994).

**Lucentezza:** vitrea.

**Trasparenza:** da diafana (perfettamente trasparente) a opaca.

**Colore:** la gamma di colori esistente è estremamente ampia (figg. 3, 4), si passa dal nero fino ad arrivare all'incolore, passando per il marrone, il verde, il blu, il rosso, il rosa e il giallo. Poiché il chimismo può variare all'interno dello stesso cristallo, esso può risultare policromo nel senso della lunghezza o dall'interno verso l'esterno (zonazione, figg. 5, 6).

**Pleocroismo:** forte in molte tormaline, soprattutto nelle gemme con colore più saturo e/o scuro. I colori dicroici possono essere di due differenti tonalità del colore del cristallo o di due colori leggermente diversi. Le pietre gialle tendono a essere debolmente pleocroiche, molte pietre verdi mostrano pleocroismo verde e marrone (fig. 7), nelle pietre scure c'è maggiore assorbimento del raggio ordinario rispetto a quello straordinario, fino ad essere anche completamente assorbito (IGI 1994, GEM-A 2003).

**Altre proprietà fisiche:** la piroelettricità, ossia il fenomeno per il quale un cristallo, se riscaldato o raffreddato, acquista delle proprietà elettriche, caricandosi positivamente a un estremo e negativamente all'estremo opposto; e la piezoelettricità, fenomeno analogo al precedente, per il quale un minerale si carica positivamente e negativamente ai due estremi se sottoposto a compressione o trazione in direzione dell'asse verticale. Entrambe queste caratteristiche sono dovute alla polarità tipica delle tormaline.



**Figura 3** Esempio della varietà cromatica delle Tormaline, pietre facettate.



**Figura 4** Esempio della varietà cromatica delle Tormaline, pietre grezze.



**Figura 5** Esempio di Tormalina policroma con zonazione lungo la lunghezza del cristallo.



**Figura 6** Esempio di Tormalina policroma con zonazione dall'interno verso l'esterno.



**Figura 7** L'effetto del pleocroismo è visibile in questa Tormalina verde: il colore varia lungo l'asse orizzontale.

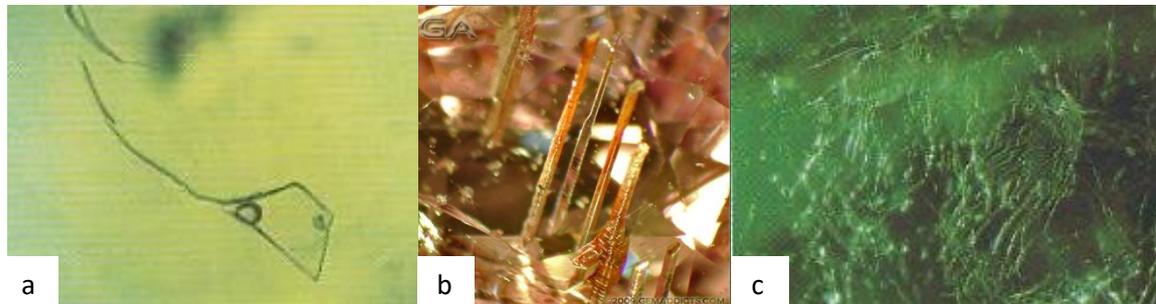
**Inclusioni:** tubi o canali di crescita isorientati (parallelamente alla lunghezza del cristallo, fig. 8), creati dalla presenza di elementi che disturbano la crescita del cristallo o da dislocazioni, all'interno dei quali possono essere presenti liquido, bifasi o minerali ferrosi (epigenetici); questo tipo di inclusioni si riscontrano prevalentemente in tormaline blu, verdi e rosa e quando sono molto fitte creano una sorta di effetto scintillante detto a occhio di gatto (chatoyancy).

Trichiti, ossia inclusioni fluide canaliformi (a forma di capelli o fibre) non orientate e disposte in modo da formare una specie di reticolo. Nella maggior parte dei casi appaiono come tubi ultrafini con andamento irregolare, comunemente riempiti di una soluzione acquosa con la sua bolla di vapore, in cui occasionalmente è presente materiale solido. Sono considerate fortemente diagnostiche nelle tormaline (Gubelin & Koivula 2005).

Raramente sono presenti delle trifasi (fig. 8), a volte in cristalli negativi.

Cavità appiattite che hanno l'aspetto di macchie nere quando sono osservate con una certa angolazione per cui si ha riflessione totale.

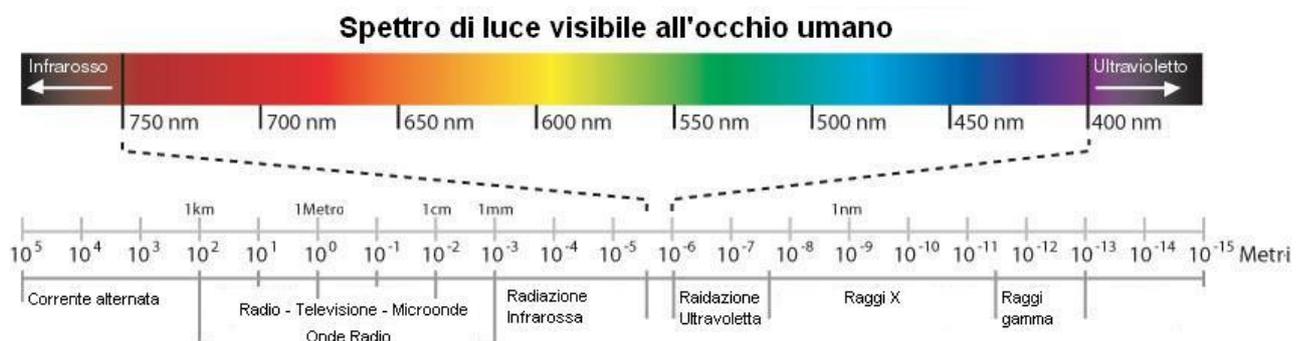
Possono esserci fratture riempite di gas, bifasi (fig. 8) e cristalli di altri minerali e inclusioni cristalline di tormalina, anfibolo, apatite e quarzo (GIA 1980, Webster 1994, IGI 1994, GEM-A 2003).



**Figura 8** Inclusioni tipiche delle tormaline: a. inclusioni bifasi (solido-gas) (Gubelin & Koivula 2005); b. tubi di crescita orientati parallelamente all’asse ottico in una tormalina rosa (<http://gemologyproject.com>); c. trichiti in una tormalina verde (Gubelin & Koivula 2005).

### 1.1.1 Cause del colore e trattamenti

Il colore è la risposta dell’occhio alla parte visibile dello spettro elettromagnetico. L’intervallo di lunghezze d’onda coperto dalla luce visibile va da 350 a 750 nm (dove  $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 1 \text{ \AA}$ ). Ad ogni lunghezza d’onda corrisponde una particolare quantità di energia (il viola ha l’energia maggiore mentre il rosso la minore) e un particolare colore (fig. 9).



**Figura 9** Spettro elettromagnetico

Quando la luce colpisce un corpo, nel nostro caso un minerale, può subire diversi fenomeni: trasmissione, diffusione, riflessione, rifrazione e assorbimento. La diffusione e la riflessione

vengono percepite come lucentezza del materiale. Se la luce non viene assorbita il minerale risulta incolore, quando invece determinate lunghezze d'onda vengono assorbite, la combinazione di quelle rimanenti che giungono fino all'occhio produce il colore.

Ma per quale motivo i minerali assorbono alcuni intervalli dello spettro visibile? Questo deriva direttamente dalla struttura atomica dei minerali. In un atomo l'energia degli elettroni è distribuita in livelli discreti (quantizzati), ognuno dei quali ha delle differenze energetiche rispetto agli altri. Nel momento in cui la radiazione visibile interagisce con un materiale, le lunghezze d'onda che corrispondono alle differenze energetiche tra i vari orbitali verranno assorbite e questo provocherà l'eccitazione degli elettroni che, avendo acquisito una maggiore energia, "salteranno" a un livello energetico superiore. Nei minerali colorati queste differenze di energia ricadono nell'intervallo della luce visibile.

I processi elettronici che sono responsabili del colore nei minerali sono:

- transizioni del campo cristallino: si tratta di transizioni elettroniche che hanno luogo negli orbitali  $3d$  parzialmente riempiti degli elementi di transizione, e che sono maggiormente frequenti nei minerali contenenti Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu. Questi metalli di transizione hanno la seguente configurazione elettronica:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10-n} 4s^2$ .

L'orbitale  $3d$  può essere eccitato da quanti di energia che ricadono nello spettro visibile, andando in questo modo a generare il colore (nei composti ionici, a causa di una configurazione come quella dei gas nobili, questo fenomeno non si verifica e sono, infatti, generalmente incolore).

Le transizioni elettroniche di questi orbitali sono spiegate dalla "teoria del campo cristallino", per la quale le cariche negative degli anioni coordinati generano un campo elettrico, chiamato campo cristallino, intorno allo ione centrale del metallo di transizione. Questo campo è caratterizzato da specifiche forma e simmetria che sono determinate dal numero di anioni, dalla loro distanza dal catione e dalla loro carica.

Il colore è determinato da vari fattori: l'elemento di transizione e il suo stato di ossidazione; la geometria e la forza del campo cristallino; la modalità con cui l'occhio interpreta le lunghezze d'onda.

Alcuni minerali che devono il loro colore a questo processo sono: berillo (smeraldo, morganite), corindone (rubino), tormalina, granato (spessartina, andradite, almandino), crisoberillo, olivina (peridoto) e turchese (Klein 2004).

- transizioni degli orbitali molecolari (trasferimenti di carica): hanno luogo nei minerali nel momento in cui gli elettroni di valenza (che sono quelli che occupano il livello energetico più esterno, quelli che rendono possibili i legami tra gli atomi) si trasferiscono avanti e indietro tra ioni adiacenti. Questi elettroni provengono da orbitali molecolari condivisi, risultando essere delocalizzati (ossia non si trovano su un orbitale atomico centrato sull'atomo). In molti minerali avvengono questi trasferimenti di carica; i più frequenti coinvolgono transizioni metallo-metallo tra  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  e tra  $Fe^{2+}$  e  $Ti^{4+}$ . Il primo esempio prevede il trasferimento di un elettrone dal  $Fe^{2+}$  (che diventa  $Fe^{3+}$ ) al  $Fe^{3+}$  (che diventa  $Fe^{2+}$ ). Il processo è reversibile e l'energia che viene messa in gioco generalmente corrisponde a lunghezze d'onda della luce visibile. Numerosi minerali devono il loro colore blu intenso a una transizione di questo tipo.

Alcuni minerali che devono il loro colore a questo processo sono: berillo (acquamarina, eliodoro), cordierite, corindone (zaffiro), cianite e crocoite (Klein 2004);

- centri di colore: difetti all'interno della struttura atomica possono causare il colore. Questi difetti sono normalmente puntuali, e possono corrispondere alla presenza di un elettrone in eccesso, non legato ad un atomo in particolare ed intrappolato in un difetto strutturale (come uno ione mancante o un'impurezza interstiziale), o a un elettrone mancante. Questi tipi prendono il nome di centri di colore o centri F (dalla parola tedesca *farbe* che vuol dire colore).

Alcuni minerali che devono il loro colore a questi difetti sono: ametista, fluorite, quarzo affumicato, diamante, topazio naturale e irraggiato, salgemma (Klein 2004).

Oltre a questi tre processi il colore può derivare anche dalla presenza, all'interno di un minerale, di impurità che possono dare colore ad un minerale che normalmente sarebbe incolore. Ad esempio la clorite all'interno del quarzo lo rende verde; l'ematite, quando finemente dispersa all'interno di alcuni minerali (alcuni feldspati, la calcite e il diaspro; Klein 2004), impartisce una colorazione rosa.

Per migliorare il colore dei minerali e renderlo più apprezzabile spesso vengono eseguiti dei trattamenti, i più comuni sono:

- termici: la pietra subisce un riscaldamento che può generare un cambiamento del suo colore (fig. 10). Si tratta di un processo complesso che provoca modificazioni di tipo chimico e strutturale. Le temperature e la durata del trattamento sono dipendenti dal tipo di materiale trattato. Non tutte le gemme rispondono in modo positivo al

riscaldamento, quelle principali sono: l'acquamarina, che spesso assume una colorazione dal blu al verde; lo zaffiro, che può diventare di un blu più o meno intenso; il rubino, che può assumere una colorazione da porpora o brunastro a rossa; l'ametista, che può divenire incolore, verde, gialla, bruna o lattiginosa; ecc. (minerali.it)

- per irraggiamento: questo trattamento prevede l'esposizione delle gemme a diversi tipi di radiazione (naturale o artificiale), che vanno a generare cambiamenti nella struttura che modificano il colore. Un esempio tipico di materiale irraggiato è il diamante, che può assumere tutte le colorazioni o le sfumature di colore che questa pietra può presentare in natura. Molti di questi cambiamenti possono essere annullati tramite riscaldamento;
- per impregnazione: è un trattamento che prevede il riempimento di fratture o porosità, eventualmente presenti nelle gemme, con diverse tipologie di sostanze, ad esempio diversi tipi di olio, cere, paraffina, sostanze plastiche, ecc.

Per quanto concerne le tormaline, esse possono subire tutti e tre questi tipi di trattamento, anche se quello per impregnazione non è molto comune (Webster 1994, IGI 1994, GEM-A 2003, Newmann 2007). Il trattamento termico rimuove la componente rosa o rossa, facendo passare una tormalina da rosa o rossa ad incolore, da marrone o rossa a blu, da arancio a giallo, da blu scuro o verde scuro (o comunque da colori molto scuri) a colori più chiari (fig. 10). Le temperature normalmente variano dai 400 ai 750°C.

La maggior parte delle tormaline Paraiba proveniente dal Brasile, circa l'80%, e alcune di quelle nigeriane non mostrano i caratteristici colori brillanti, "neon", finché non vengono sottoposte a trattamento termico con moderate temperature (300-350°C). Ruolo importante in questi cambiamenti è giocato dal Cu e dal Mn, che sono gli elementi cromofori di questa varietà di tormalina. Abduriyim et al. (2006) hanno eseguito dei trattamenti termici su dei campioni di Paraiba provenienti dal Mozambico e hanno notato che a seconda del colore di partenza si ottengono differenti risultati: la colorazione rosa legata al  $Mn^{3+}$  scompare durante il trattamento, poiché si ha la riduzione a  $Mn^{2+}$ ; anche nei campioni viola-blu, la banda di assorbimento relativa al  $Mn^{3+}$  viene rimossa con il riscaldamento; il colore verde pallido di alcuni campioni viene leggermente intensificato; le tormaline gialle non subiscono variazioni. Questi esperimenti hanno evidenziato il fatto che non tutti i colori delle tormaline Paraiba possono essere migliorati con trattamenti termici a

temperature moderate, ma temperature maggiori possono provocare danni nelle pietre, specialmente in quelle che presentano fratture e inclusioni liquide.

L'irraggiamento può:

- generare o intensificare la componente rossa → tormaline molto chiare, verdi, blu o rosa, diventano di un rosa più intenso fino ad arrivare al blu; cristalli blu o verdi diventano di colore porpora; pietre gialle assumono il colore arancione. Per la maggior parte tali colorazioni sono stabili se sottoposte a riscaldamento di media temperatura;
- generare o intensificare la componente gialla → le tormaline rosse o rosa diventano arancioni; le pietre blu o verdi diventano verde bluastro o anche giallo.

Le tormaline che più frequentemente vengono impregnate sono quelle che esibiscono il fenomeno del gatteggiamento. I tubi di crescita responsabili dell'effetto occhio di gatto vengono riempiti con sostanze epossidiche in modo da essere sigillati (per evitare che vi penetrino impurità) e da aumentare la trasparenza della pietra. Generalmente si formano numerose bolle d'aria all'interno del riempimento che rendono facilmente individuabile questo tipo di trattamento al microscopio.



**Figura 10** Tormalina rubellite africana di 3,11 ct. Prima (sinistra) e dopo (destra) il trattamento termico. Il campione è stato tagliato e fotografato da Peter Torraca® ([www.torraca.net](http://www.torraca.net)). (Minieri, 2011)

## 1.2 Principali specie di tormalina

Vengono distinti diversi membri all'interno del gruppo delle Tormaline:

- **Sciorlo o sciorlite** (fig. 11a): borosilicato idrossido di sodio e ferro -  $\text{NaFe}^{2+}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$  ([www.palagems.com](http://www.palagems.com)). Il nome deriva dal paese "Schorl", situato in Bassa Sassonia in Germania, dove è presente una miniera di stagno in cui furono trovate numerose tormaline nere. Di colore da nero-bluastro a nero, a volte nero-marrone e raramente nero-verdastro. Si rinviene in graniti e pegmatiti granitiche, vene idrotermali di alta temperatura e rocce metamorfiche.

Si trova in Brasile, alcune località degli Stati Uniti, Europa, alcune località africane, Australia, India, Burma e Cina meridionale.

- **Elbaite** (fig.11b): borosilicato idrossido di sodio e litio -  $\text{Na}(\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5})\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$ . Il nome deriva dall'isola d'Elba in Italia, località tipo di questa gemma. Di colore verde, da rosso a rosa, blu, arancio, giallo, incolore e policroma, per questa estrema varietà cromatica rappresenta il membro di maggiore interesse gemmologico. Si rinviene in pegmatiti granitiche ricche di litio, rocce metamorfiche e vene idrotermali di alta temperatura.

Si trova in Stati Uniti, Canada, Brasile, Cile, Europa, Ruanda, Madagascar, Tanzania, Namibia, Nigeria, Mozambico, Australia, Afghanistan, Burma, Antartide.

- **Dravite** (fig. 11c): borosilicato idrossido di sodio, magnesio e alluminio -  $\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$  ([www.palagems.com](http://www.palagems.com)). Il nome deriva dal fiume Drau, in latino Drave, dove è situata la località tipo. Di colore da marrone pallido a scuro a nero marrone, anche giallo scuro e blu, attribuito alla presenza di magnesio. Presenta forte pleocroismo. Si rinviene in calcari metamorfosati o in rocce mafiche, raramente in pegmatiti.

Si trova in Canada, Stati Uniti, Brasile, Perù, Bolivia, Cile, Europa, Madagascar, Kenya, Tanzania, Sud Africa, India, Burma, Cina, Giappone, Russia, Australia;

- **Uvite** (fig. 11d): borosilicato idrossi-fluoruro di calcio, sodio, magnesio e ferro -  $\text{Ca}(\text{Mg}_3)\text{MgAl}_5(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$

Il nome deriva dalla località dove è stata scoperta, la provincia di Uva in Sri Lanka. Può essere nera, nero-verdastro, nero-marroncino, marrone, verde e incolore. Si rinviene in rocce ricche di calcio che hanno subito metamorfismo di contatto e aggiunta di boro.

Si trova in Afghanistan, Argentina, Australia, Brasile, Burma, Canada, Europa, Stati Uniti, in numerose località africane e asiatiche.

- **Buergerite** (fig. 11e): borosilicato idrossi-fluoruro di sodio, ferro e alluminio –  $\text{Na}(\text{Fe}^{3+}_3)\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3\text{O}_3\text{F}$ . Il nome deriva da Martin J. Buerger, pioniere dell'analisi sulla struttura cristallina. Colore da marrone-bronzo a marrone scuro. Si trova in Brasile, Europa dell'Est, Messico e Sri Lanka.

- **Foitite** (fig. 11f): borosilicato idrossido di ferro e alluminio –  $(\square\text{Na})(\text{Fe}^{2+}_2\text{Al})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$ . Il nome deriva dal mineralogista statunitense Franklin F. Foit Jr. Di colore dall'indaco molto scuro con tinte di porpora al nero bluastrò. Si rinviene in pegmatiti granitiche tardive.

Si trova in Afghanistan, Antartide, Australia, Argentina, Brasile, Burma, Canada, Cina, Europa, Giappone, Namibia, Stati Uniti.

- **Liddicoatite** (fig. 11h): borosilicato ossi-idrossi-fluoruro di sodio, litio e alluminio –  $\text{Ca}(\text{Li}_2\text{Al})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$ . Il nome deriva dal gemmologo e presidente del GIA Richard T. Liddicoat. Di colore marrone chiaro, da rosa a rosso, verde, blu, raramente bianca. Si rinviene nelle pegmatiti.

Si trova in Brasile, Canada, Europa, Madagascar, Nigeria, Sri Lanka, Tanzania e Vietnam.

**Olenite** (fig. 11g): borosilicato ossi-idrossidato di sodio e alluminio –  $\text{Na}(\text{Al}_3)\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$ . Il nome deriva dalla località tipo, una pegmatite granitica sul piccolo Olenii Ridge, nella penisola di Kola in Russia. Di colore rosa pallido e blu.

Si trova in Australia, Europa, Burma, Russia e Stati Uniti.

- **Povondraite** (fig. 11i): borosilicato ossi-idrossidato di sodio e ferro –  $\text{Na}(\text{Fe}^{3+}_3)\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}_4(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$ . Il nome deriva del mineralogista ceco Pavel Povondra. Di colore dal marrone scuro al nero marrone. Si rinviene nei *caprock* dei duomi salini.

Si trova in Australia, Bolivia, Brasile ed Europa.

- **Rossmannite** (fig. 11l): borosilicato idrossido di litio e alluminio –  $(\square\text{LiAl}_2)\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$ . Il nome deriva dallo statunitense George R. Rossman, come riconoscimento per il suo lavoro sulla spettroscopia sui minerali del gruppo delle tormaline. Di colore da rosa pallido a incolore.

Si trova in Brasile, Canada, Cina, Europa, Madagascar, Mozambico, Namibia, Nigeria, Tanzania, Russia, Stati Uniti, Vietnam.

- **Tsilaisite** (fig. 11m): borosilicato idrossido di sodio e manganese –  $\text{Na}(\text{Mn}^{2+})_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$ . Il nome deriva dalla località originaria, Tsilaizina in Madagascar. Di colore giallo verdognolo. Si rinviene in dicchi aplitici di corpi pegmatitici tipo LCT (arricchiti in litio, cesio e tantalio).

Si trova in Italia e in Russia.



**Figura 11** a. Cristallo di sciorlo (<http://tiganusionutz.wordpress.com>); b. cristalli elbaite policroma (<http://www.crystalclassicsminerali.it>); c. cristalli di dravite (<http://tiganusionutz.wordpress.com>); d. cristallo di uvite (<http://www.mindat.org>); e. cristalli di buergerite (<http://www.mindat.org>); f. cristalli di foitite (<http://www.minfind.com>); g. cristallo di di olenite (<http://maurice.strahlen.org>); h. cristallo liddicoatite (<http://inlovewithgeosciences.tumblr.com>); i. cristalli di povondraite (<http://www.mindat.org>); l. cristallo policromo di rossmanite (<http://www.mindat.org>); m. piccolo cristallo di tsilaisite (<http://www.mindat.org>).

Poiché l'elbaite è il membro di maggiore interesse gemmologico verranno di seguito indicate alcune delle principali varietà (i nomi sono quelli commerciali):

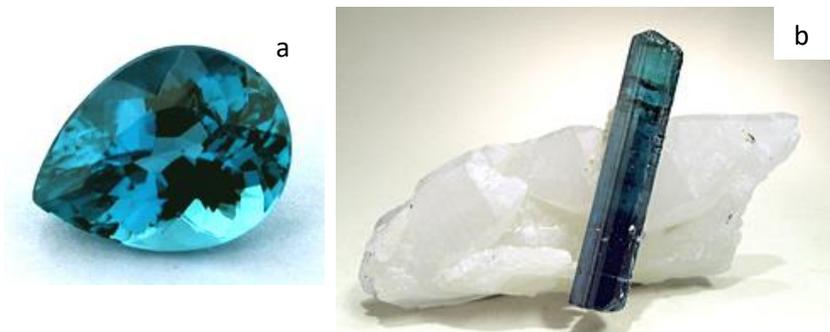
- **Acroite** (fig. 12): la varietà incolore, molto rara e generalmente proveniente dall'isola d'Elba, dalla Svizzera, dalla Siberia e dall'America del Nord. Caratterizzata da assenza totale di ferro e da una bassa percentuale di



**Figura 12** a. Acroite facettata (<http://www.gemmologiaitaliana.it>); b. cristallo grezzo di acroite (<http://tiganusionutz.wordpress.com>).

manganese, è la tormalina con il peso specifico minore. Di scarso interesse gemmologico;

- **Indicolite** (fig. 13): la varietà blu, molto rara quella caratterizzata da un tono intenso, più frequentemente si presenta con sfumature tendenti al blu viola o al blu verde. Presenta una forte percentuale di



**Figura 13** a. Indicolite facettata (<http://www.tairona.com>); b. cristallo grezzo di indicolite (<http://www.fabreminerals.com>).

ossido di ferro. Generalmente si presenta pura. Proviene per la maggior parte dallo stato di Minas Gerais in Brasile e dal Sud Africa, ma anche dalla Russia, da alcuni stati degli USA, dal Madagascar e dal Bengala.

- **Rubellite** (fig. 14): la varietà rossa e rosata, la cui colorazione sembra essere legata alla presenza del manganese, anche se alcuni sostengono che sia dovuta al litio. Quando



**Figura 14** a. Rubellite facettata (<http://www.semipreciousking.com>); b. cristallo grezzo di acroite (<http://www.buenavistagemworks.com>).

non è pura al suo interno sono presenti inclusioni bifasiche, solide (lamelle micacee, masse carboniose). Il pleocroismo è evidente soprattutto nelle gemme più intensamente colorate. Proviene principalmente dalla Russia, dagli Stati Uniti, dallo Sri Lanka, dalla Birmania, dal Kenya, dal Madagascar, dal Brasile e dalla Cina.

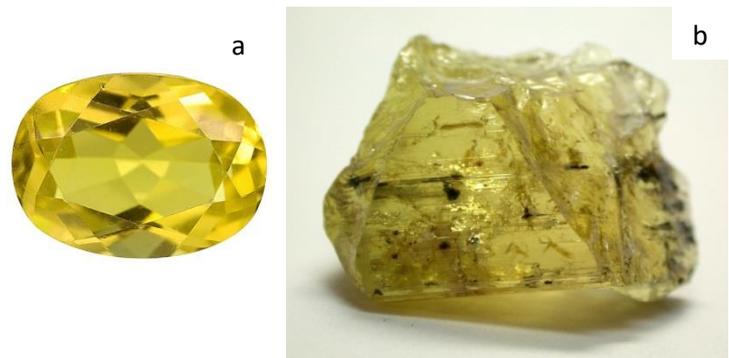
- **Tormalina verde o verdelite** (fig. 15): il colore verde si ritiene sia dovuto all'ossido di ferro e nelle varietà verde scuro all'ossido di cromo (che non è presente nelle tonalità chiare). Il pleocroismo è molto forte e i cristalli



**Figura 15** a. Tormalina verde faccettata (<http://www.gemmologiaitaliana.it>); b. cristallo grezzo di tormalina verde (<http://tiganusionutz.wordpress.com>).

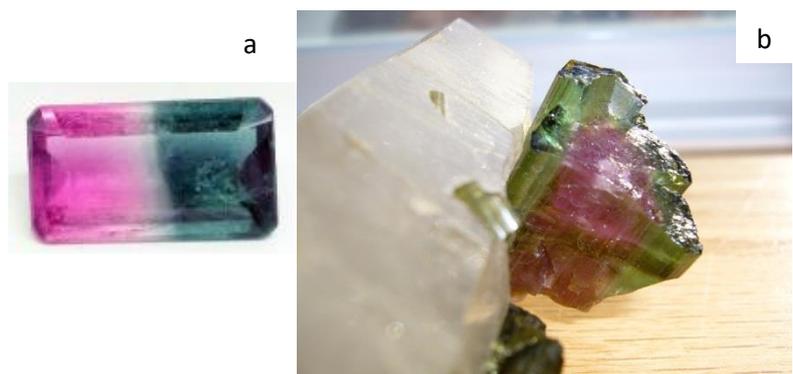
sono generalmente puri. Provengono principalmente dalle miniere dello stato di Minas Gerais in Brasile, in Africa sud-occidentale, in Russia (negli Urali), dallo Sri Lanka, dagli Stati Uniti.

- **Tormalina gialla** (fig. 16): questa varietà presenta colorazioni che vanno dal giallo chiaro al giallo-arancio intenso, probabilmente dovute al magnesio. Sono generalmente pure. Si rinvencono principalmente in Brasile, Madagascar e Sri Lanka.



**Figura 16** a. Tormalina gialla faccettata; b. cristallo grezzo di tormalina gialla (<http://minerals.gps.caltech.edu>).

- **Tormalina policroma** (fig. 17): questa varietà di tormalina normalmente presenta tre diversi colori che cambiano spostandosi dall'esterno verso l'interno della gemma: verde nella parte esterna, incolore nella zona intermedia e rosa o rosso nel cuore del cristallo.



**Figura 17** a. Tormalina policroma faccettata (<http://www.thebeautyintherocks.com>); b. cristallo grezzo di tormalina policroma (wikipedia.org).

Si trovano in Brasile, Nigeria, Madagascar, Afghanistan e Stati Uniti;

- **Tormalina Paraiba:** vedi par. 1.6.

### 1.3 Il taglio

Le tormaline possono essere tagliate con tutte le tipologie di taglio possibili, per quelle trasparenti normalmente si utilizzano quello a gradini (prevalentemente di forma rettangolare), brillante, composito (per lo più con corona a brillante e padiglione a gradini) e cabochon (fig. 18). Le pietre opache o traslucide, quindi meno interessanti dal punto di vista gemmologico, vengono spesso incise (fig. 18c) o tagliate in modo da ottenere delle perline (GIA 1980, IGI 1994, GEM-A 2003).

Particolare attenzione deve essere fatta quando si tagliano le tormaline, questo perché, come precedentemente accennato, il raggio ordinario viene assorbito molto di più rispetto a quello straordinario. Questo aspetto fa sì che se la pietra viene tagliata con la tavola parallela all'asse c (quindi parallelamente all'allungamento) risulterà più chiara (situazione maggiormente idonea nelle pietre scure), mentre se viene tagliata perpendicolarmente ad esso risulterà più scura (da preferirsi nelle pietre chiare) (GIA 1980, Webster 1994, IGI 1994, GEM-A 2003).

Inoltre, nelle pietre di colore verde scuro rettangolari a gradini, i gradini devono essere preferibilmente molto ripidi in modo da minimizzare la trasmissione del marrone dicroico (GIA 1980).

Il taglio cabochon è riservato alle tormaline che presentano il fenomeno del gatteggiamento, poiché lo rende più evidente ed interessante (fig. 18b).

Le tormaline policrome, oltre che dal punto di vista gemmologico, sono molto apprezzate nel campo dell'oggettistica e i contrasti di colore vengono sfruttati per creare delle figure policromatiche (IGI 1994).



**Figura 18** Tagli delle tormaline: a. facettate; b. cabochon con gatteggiamento; c. incisioni.

## 1.4 Origine delle tormaline

Il campo di stabilità delle tormaline è molto ampio per quanto riguarda le condizioni di pressione e temperatura: si va dalle pressioni e temperature molto alte tipiche del mantello a quelle relativamente basse che caratterizzano la diagenesi delle rocce sedimentarie. Questo, unito alla grande stabilità meccanica e chimica, fa sì che tali minerali possano trovarsi in un ampio spettro di rocce e depositi minerari e che si originino in differenti processi e ambientazioni geologici.

I minerali del gruppo delle tormaline possono formarsi in diversi modi distinti, essi possono precipitare da magmi granitici altamente evoluti, fluidi supercritici, soluzioni idrotermali di alta e bassa temperatura o formarsi grazie all'azione di vari processi metamorfici di alto e basso grado (Zang et al. 2000).

Riuscire a comprendere da quali di questi processi si è generato il minerale è molto complicato, solo lo studio dettagliato delle inclusioni fluide e l'associazione minerale possono consentire di capire da quale mezzo una tormalina è precipitata.

Di seguito saranno elencati i principali tipi di rocce in cui si originano le tormaline (Zang et al. 2000):

- Rocce granitiche e pegmatiti granitiche semplici → tormalina nera o nero-marrone, comunemente sciorlo, più raramente dravite e foitite, eccezionalmente buerguerite, si trovano in alcuni graniti micacei e nelle associate pegmatiti granitiche semplici (London et al. 1996). Si rinvencono tormaline anche all'interno di fessure e molto raramente in piccoli cristalli in cavità sviluppatasi all'interno di alcuni graniti, pegmatiti e anche rioliti (buerguerite). La tormalina rinvenuta in rocce granitiche massive cristallizza in larga misura da fusi granitici o da fluidi supercritici mentre gli aggregati formati nelle fratture e i cristalli all'interno delle cavità possono avere anche origine idrotermale. L'associazione mineralogica tipica è composta da muscovite, feldspati, quarzo, biotite, apatite, cordierite e granato.
- Pegmatiti complesse → la maggior parte delle tormaline di interesse gemmologico si forma in pegmatiti granitiche in cui è abbondantemente presente litio. Queste rocce vengono suddivise in vari sottotipi in base al minerale di litio dominante all'interno della pegmatite: spodumene, petalite, ambligonite, lepidolite ed elbaite. In tutti questi

sottotipi è presente la tormalina, anche se il materiale di qualità gemma proviene prevalentemente dagli ultimi due e meno frequentemente dalle pegmatiti a petalite (Cerny 1991, Novak & Povondra 1995).

I cristalli vengono estratti soprattutto da cavità, mentre solo una piccola parte si trova in rocce pegmatitiche massive, tipicamente nel quarzo massivo dei nuclei di quarzo.

- Pegmatiti a lepidolite: la gemma tipica in questo sottotipo è l'elbaite, solo eccezionalmente si rinvencono rossmanite, olenite e foitite. L'elbaite che si rinviene in queste rocce è normalmente povera di manganese, localmente ricca in ferro e mostra un'ampia variazione di colori: dal rosa al rosso, dal verde chiaro al verde intenso, blu intenso, incolore, viola scuro e cristalli policromi. La composizione chimica varia da sciorlo e foitite-sciorlo nelle unità più esterne, passando a elbaite verde o blu ricca di ferro, e ad elbaite rosa, rosso e incolore, comunemente povera in ferro e manganese, nella parte centrale del dicco (Selway et al. 1999).

Si rinviene in cristalli colonnari che possono raggiungere il metro di lunghezza. L'associazione mineralogica tipica è costituita da albite, quarzo, spodumene, muscovite, berillo, cookeite e lepidolite.

- Pegmatiti ad elbaite: la tormalina più comune in questo sottotipo è l'elbaite, mentre è abbastanza rara la liddicoatite e solo eccezionalmente si rinvencono rossmanite e foitite. Il colore varia da rosso intenso a rosso-marrone, rosa, da verde scuro a giallo e giallo-marroncino, il colore blu è molto raro mentre cristalli policromi sono tipici. La composizione chimica varia da sciorlo nelle unità esterne, passando per elbaite verde scuro e marrone ricca in ferro, elbaite rossa, rosa e gialla ricca in manganese, raramente liddicoatite ed elbaite rosa povera in manganese, nella parte centrale del dicco (Novak & Povondra 1995).

I cristalli che si rinvencono sono colonnari e possono raggiungere diverse decine di centimetri di lunghezza. L'associazione mineralogica tipica comprende albite, quarzo, k-feldspato, spodumene, lepidolite, topazio, berillo e minerali ricchi in boro.

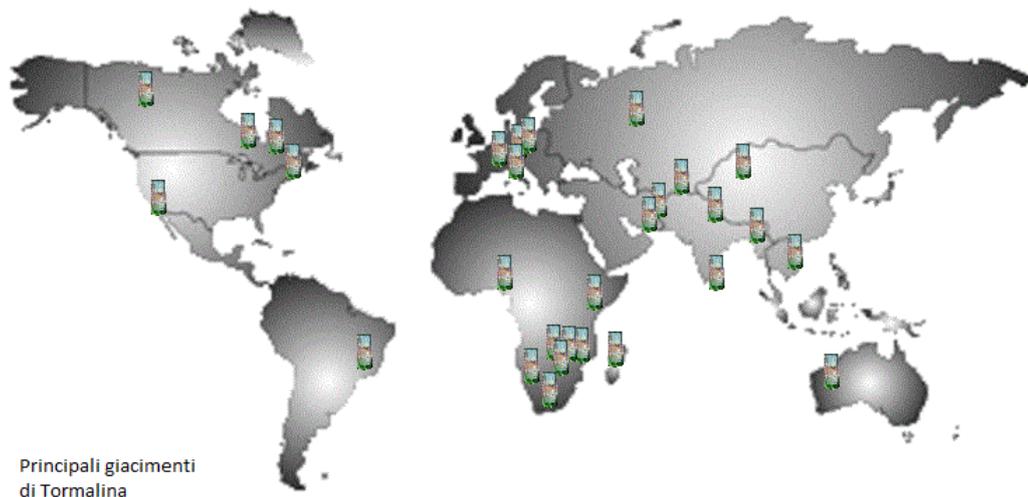
- Pegmatiti a petalite: la pegmatite Urubu, situata nello stato di Minas Gerais in Brasile, è una dei pochi rappresentanti di questo sottotipo che fornisce tormaline di qualità gemma. All'interno di cavità e nel quarzo massivo dei nuclei di quarzo

di trovano grandi cristalli di elbaite incolori e verdi che raggiungono i 60 centimetri di lunghezza. La composizione chimica varia da sciorlo-elbaite, passando per elbaite ricca in ferro fino a elbaite povera di ferro e manganese e rossmanite-elbaite.

- Depositi minerali → la tormalina è abbastanza diffusa in depositi minerali di origine idrotermale. Tormaline nere, marrone scuro e grigio scuro (sciorlo, dravite, uvite, feruvite) sono generalmente massive e associate con quarzo, carbonati, clorite e diversi minerali come pirrotite, calcopirite, sfalerite, cassiterite e anche oro nativo (Slack 1996). Le tormaline precipitano da soluzioni idrotermali di temperatura da alta a bassa ma possono anche avere origine metamorfica. Il materiale normalmente non è di qualità gemma.
- Rocce metamorfiche → tormaline nere e marrone scuro (generalmente dravite, sciorlo, uvite, raramente cromodravite e povondraite) sono minerali accessori piuttosto abbondanti in varie rocce metamorfiche come: micascisti, gneiss, migmatiti, marmi, calcosilicati, quarziti, metaevaporiti, rocce mafiche e ultramafiche. In ognuna di queste rocce le tormaline presentano composizione chimica un po' differente e anche un'associazione mineralogica leggermente diversa (tipicamente però si trovano quarzo, muscovite, carbonati, biotite, ecc.; Henry & Dutrow 1996). Il materiale raramente è di qualità gemma.
- Rocce sedimentarie e depositi alluvionali → poiché le tormaline possiedono grande stabilità meccanica e chimica esse sono considerate minerali pesanti tipici e molto diffusi. Esse si rinvencono in sedimenti detritici come grani microscopici, i frammenti di dimensioni maggiori provengono da alcuni depositi alluvionali, i più noti dei quali si trovano in Sri Lanka.

## 1.5 Giacimenti di tormalina

Poiché le pegmatiti sono presenti in tutto il mondo come conseguenza le tormaline sono minerali estremamente diffusi. In riferimento alle tormaline di qualità gemma verranno di seguito indicati i principali paesi di provenienza (Zang et al. 2000; fig. 19).



**Figura 19** Principali paesi di provenienza delle tormaline qualità gemma.

### **America Settentrionale**

- Canada: tormaline di vari colori e differenti composizioni chimiche si trovano nei North West Territories (tormaline blu-verdi e rosse), in Ontario e in Quebec.
- Stati Uniti: una delle principali località è nella regione di Pala in California, dove in pegmatiti ricche di litio si rinvencono grandi cristalli prismatici principalmente rossi. Nella contea di Oxford nel Maine si producono tormaline principalmente verdi e rosse.

### **America meridionale – Brasile**

Alcune delle tormaline più importanti dal punto di vista commerciale provengono dallo stato di Minas Gerais. Sono diverse le località in cui si rinvencono tormaline:

- L'area di Araçuaí-Itinga, in cui sono presenti due distretti pegmatitici dai quali provengono pietre di colore verde scuro, verde, blu rosso e policrome;
- L'area Araçuaí-Salinas, in cui sono ampiamente diffuse le pegmatiti da cui provengono tormaline rosse (nella miniera di "Uoro Fino Rubellite" vengono prodotte delle rubelliti

eccezionali), policrome, verdi e anche materiale con gatteggiamento;

- La regione di Governador Valadares, in cui sono presenti cinque importanti aree di produzione. Da queste zone, in cui l'attività mineraria è sia sotterranea che superficiale, si estraggono belle tormaline verdi, blu, rosse e policrome (verdi nella parte esterna e rosse nel nucleo). Il principale distretto pegmatitico è ad Itatiaia e da esso provengono tonnellate di tormaline verdi.

Negli anni '80 nello stato di Paraíba sono state scoperte le tormaline omonime (par. 1.6).

### **Europa**

I depositi europei non sono di grande importanza commerciale ma solamente storica: le pegmatiti del massiccio granulitico in Sassonia, Germania (tormaline rosse e verdi); quelle del dipartimento di Lozère in Francia; quelle dell'isola d'Elba in Italia, dalle quali sono state estratte le tormaline che hanno dato il nome alla specie elbaite; quelle dell'area di Campolungo in Svizzera (tormaline verdi); quelle Slovene, dalle quali provengono le tormaline che hanno dato il nome alla specie dravite e infine quella situata nella Boemia in Repubblica Ceca (tormaline rosse, blu, verdi e incolore).

### **Africa**

- Kenya: tormaline verdi colorate dal cromo, che formano una soluzione solida dravite-uvite, e tormaline rosso scuro (draviti);
- Madagascar: le tormaline sono tipiche di questa isola e provengono da formazioni di pegmatiti complesse. Si producono prevalentemente pietre di colore rosso, ma vengono anche estratti cristalli dal rosa, al viola intenso, dal giallo al giallo oro e policromi, principalmente delle specie elbaite e liddicoatite.
- Malawi;
- Mozambico: vengono prodotte tormaline di tutti i colori: da rosso a rosa, verdi, giallo-verdi, verde-blu, policrome, e recentemente si è scoperta la presenza di tormaline Paraíba.
- Namibia: sono prodotte belle tormaline verdi, blu e blu-verdi;
- Nigeria: si trovano pietre di numerosi colori: verdi, rosse, rosa, viola, gialle e policrome;
- Zambia: si rinvenivano cristalli di numerosi colori, principalmente: verde, giallo, rosa, rosso, rosso-marrone e policrome;
- Zimbabwe;
- Repubblica Sudafricana: tormaline verde scuro colorate dal cromo, verde pallido, blu,

rosa;

- Tanzania: si trovano cristalli verdi colorati dal cromo, verde smeraldo colorati da vanadio e/o cromo (draviti), arancio, marroni, rosa, rossi e policromi.

### **Asia**

- Afghanistan: dalle principali pegmatiti provengono tormaline policrome, incolori, verdi, blu e rosse;
- Cina;
- Myanmar: produzione di tormaline incolori, gialle, verdi, marroni, rosa e rosse;
- Nepal: cristalli rosa, verdi, marroni, arancio-marrone e gialle;
- Pakistan;
- Russia: dai monti Urali provengono cristalli viola-blu, verdi, marroni e neri;
- Sri Lanka: probabilmente è la fonte originale delle tormaline come gemme, il nome della pietra deriva infatti da una parola singalese. In questo paese la produzione è molto limitata e si tratta di cristalli gialli, marroni, raramente verdi trasparenti e con gatteggiamento;
- Tajikistan: si rinvencono principalmente draviti ed elbaiti;
- Vietnam: nella parte settentrionale del paese vengono prodotte belle tormaline rosse, rosa, verdi, gialle e policrome.

### **Australia**

Dalla parte occidentale del paese provengono cristalli di dravite, oltre a tormaline incolori, blu, verdi, verde bottiglia e rosa.

## 1.6 Tormalina Paraiba

La specie elbaite in questi anni ha ottenuto grande interesse dal punto di vista gemmologico grazie alla scoperta di una nuova varietà, chiamata, dopo numerose diatribe (par. 1.8), tormalina Paraiba. Questa pietra è attualmente estremamente apprezzata a causa di una particolare colorazione detta “blu neon” (fig. 20).

Questo tipo di colore è molto probabilmente dovuto alla forte presenza di rame e manganese nella composizione chimica del minerale. Le possibili colorazioni sono diverse e dipendono dalla quantità di rame e manganese presente, in linea generale sono: blu scuro, blu chiaro, blu-viola, blu-verde, verde, verde smeraldo e policrome.



**Figura 20** Tormalina Paraiba di colore “blu neon” (<http://www.capriotti.artforjob.it>).

Le proprietà fisiche e la struttura cristallina della tormalina Paraiba sono le stesse elencate per il gruppo delle tormaline (par. 1.1). Queste pietre possono contenere numerose inclusioni (fig. 21), tipiche delle tormaline in generale: tubi di crescita paralleli all’asse ottico a volte di colore marrone giallognolo probabilmente causata dall’ossidazione del ferro (spesso queste inclusioni si trovano vicino alla superficie nelle pietre provenienti da Brasile e Mozambico, quindi le pietre facettate che presentano questi tubi di crescita probabilmente provengono dalla Nigeria); le gemme nigeriane possono anche contenere inclusioni di rame nativo; sono presenti inoltre inclusioni fluide, fratture e inclusioni minerali.



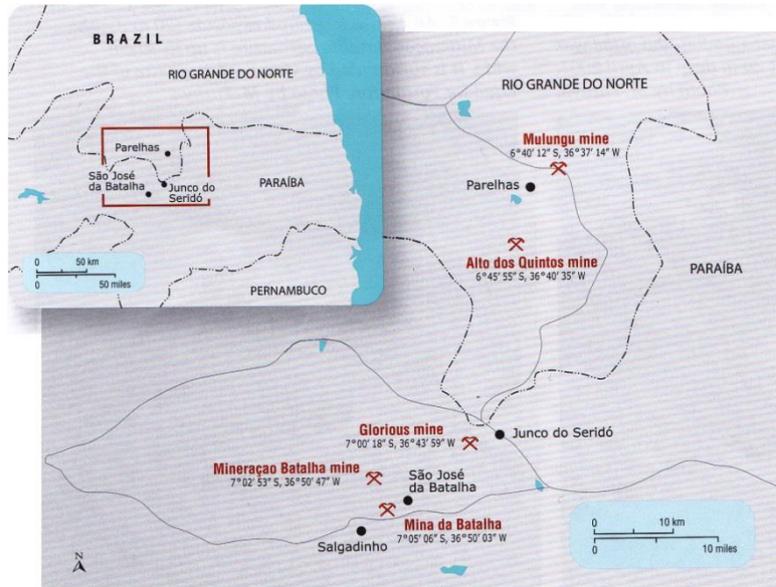
**Figura 21** Tubi di crescita all’interno di tormaline Paraiba provenienti da: a. Brasile, b. e c. Mozambico (Furuya 2007).

La definizione della provenienza delle tormaline Paraiba non è affatto banale e non è ottenibile con le strumentazioni standard di un laboratorio gemmologico, occorre ricorrere all’utilizzo di tecnologie particolari (cap. 2) che non danno però risultati univoci.

### 1.6.1 Storia della tormalina Paraiba e località di provenienza

All'inizio degli anni '80 un prosettore brasiliano, Heitor Dimas Barbosa, tra le pietre collezionate da un suo collega del posto, trovò una gemma di un blu brillante che lo affascino con la sua brillantezza. Egli allora diede il via ad un'attività di estrazione nei depositi pegmatitici della zona, cercando per anni quella pietra. Nell'agosto del 1987, cinque anni dopo l'inizio della ricerca, nell'area mineraria di Mina da Batalha, nello stato di Paraiba (fig. 22), fu finalmente trovata una tormalina blu turchese molto brillante che pesava 10,5 gr, che venne chiamata tormalina Paraiba. Nel 1988 iniziò una campagna mineraria a grande scala e nel febbraio 1989 questa gemma fu presentata al *Gem & Mineral Show* di Tucson. Il prezzo di partenza era di 80 dollari al carato ma alla fine della manifestazione toccò i 2000 dollari al carato.

Successivamente anche in altre località brasiliane, non lontane dal luogo di scoperta, furono individuate nuove aree in cui era presente questa pietra: durante gli anni '90 nello stato di Rio Grande do Norte, nelle miniere di Mulungu e Alto dos Quintos (fig. 22); nel 2006 nuovamente nello stato di Paraiba nelle miniere Glorious e Mineração Batalha (fig. 22). Le tormaline Paraiba provenienti da queste località hanno molte somiglianze, quello che differisce in modo notevole è la produzione in ognuna delle miniere. A Mina da Batalha si ritrovano tormaline verde-blu e verdi, con una piccola percentuale di materiale che mostra una distinta colorazione blu "neon", raramente si trovano cristalli policromi (fig. 23a); la produzione è abbastanza limitata. La miniera di Mulungu ha prodotto maggiori quantità di tormaline di buona qualità blu chiaro e piccole quantità di materiale blu-verde e verde smeraldo. La miniera di Alto dos Quintos è un'altra fonte di tormaline blu chiaro e di minori quantità di pietre verdi. Nelle altre due miniere la produzione è più limitata e si trovano prevalentemente cristalli di piccole dimensioni e di colorazioni variabili (fig. 23b).



**Figura 22** Posizione delle località di provenienza delle tormaline Paraíba Brasiliane (Furuya 2007).

Nel 2001, è stata scoperta una nuova fonte di tormaline Paraíba nel sud-ovest della Nigeria, in una miniera nell'area di Edeko. Queste tormaline mostrano una vasta gamma di colori, dall'azzurro al blu violetto, al blu "neon", dal verde bluastrò al verde smeraldo (fig. 23c). La produzione è stata sporadica. Il materiale che deriva da questa miniera si sovrappone, per quanto riguarda la composizione chimica e le proprietà gemmologiche, a quello brasiliano, così che il riconoscimento dell'origine risulta alquanto problematico.

Intorno alla metà del 2005 anche in Mozambico sono state trovate tormaline Paraíba, l'area mineraria si trova nella regione di Alto Ligonha. Il materiale prodotto ha colori molto diversi, dal blu al verde e dal viola al rosa (fig. 23d). Studi fatti su campioni di queste gemme hanno mostrato che anche in questo caso la composizione chimica e le proprietà gemmologiche sono simili alle pietre di Brasile e Nigeria.



**Figura 23** a. Tormaline Paraíba policrome facettate provenienti da Mina da Batalha (Furuya 2007); b. tormaline Paraíba facettate provenienti dalle miniere di Alto dos Quintos e Mulungu (FLaurs et al. 2007); pietre provenienti dalla miniera di Edeko in Nigeria (Chaudhanary & Golecha 2007); Gemme facettate provenienti dalla miniera di Alto Ligonha in Mozambico (Furuya 2007).

## 1.7 Apertura dell'Atlantico meridionale

Uno dei principali input della teoria della deriva dei continenti è la forma dei margini occidentale e orientale rispettivamente di Africa e Sud America, che combacerebbero quasi alla perfezione se non fosse presente l'oceano Atlantico. Esistono numerose evidenze del fatto che questi due continenti un tempo fossero uniti: anomalie magnetiche del fondale oceanico, dati altimetrici, sismici, geologici e paleontologici.

Numerosi studi hanno evidenziato che probabilmente l'apertura dell'oceano Atlantico ha avuto inizio a metà del Cretacico inferiore (tra i 125 e i 130 milioni di anni fa; fig. 24) (Creer et al. 1972; Larson & Ladd 1973; Deckart et al., 1998; Pimentel Mizusaki et al. 1998, Torsvik et al. 2009, Aslanian & Moulin 2010).

È possibile che un grosso input alla separazione continentale siano state due grandi risalite mantelliche, che attualmente sono situate nelle vicinanze delle due isole oceaniche Tristan da Cunha e St. Helena. Esse potrebbero rappresentare la manifestazione iniziale di un evento di risalita magmatica di dimensioni considerevoli, che avrebbe generato anche estensione negli oceani Pacifico e Indiano (Wilson 1992).

La dinamica di apertura continentale è abbastanza semplice, ma i primi stadi di separazione continentale e le posizioni pre-apertura dei principali blocchi tettonici non sono ancora certi: in letteratura la posizione e l'entità dei vuoti e delle sovrapposizioni tra i blocchi continentali ricostruiti differisce molto. Per

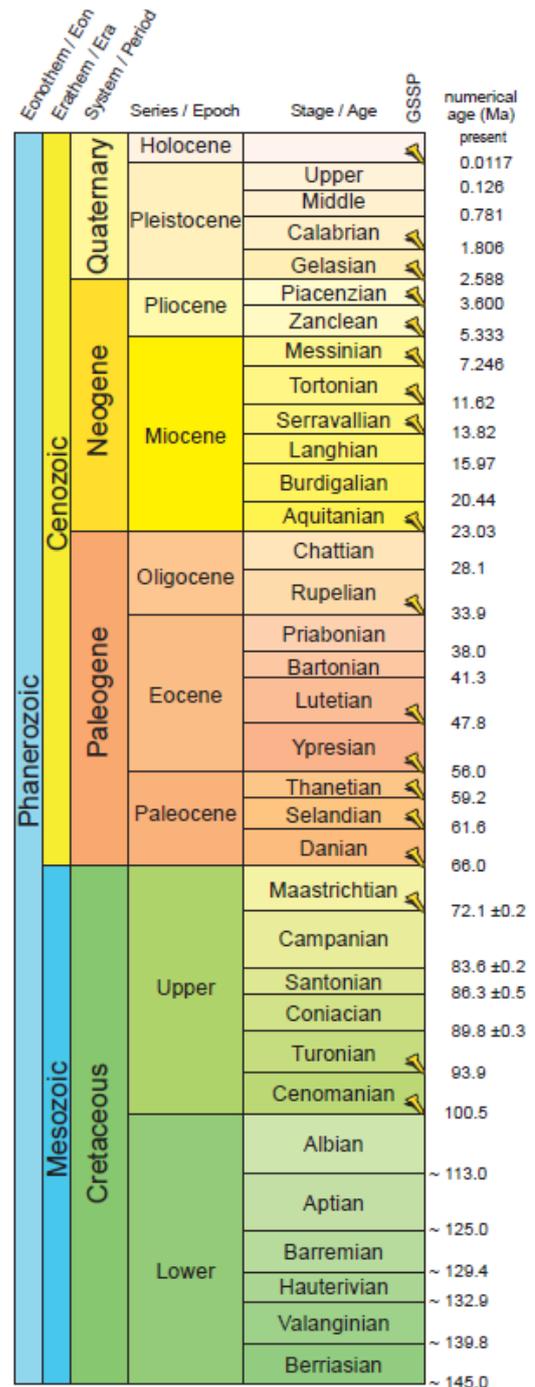


Figura 24 Dettaglio della scala cronostratigrafica internazionale.

avere una buona coincidenza tra i margini è necessario ipotizzare che uno dei due continenti, o entrambi, abbia subito deformazione interna, probabilmente localizzata su un ridotto numero di lineamenti tettonici (Unternehrl et al. 1988); questi movimenti interni relativi consentono di eliminare sovrapposizioni continentali poco realistiche, che implicherebbero una tettonica estensionale precedente alla separazione estremamente intensa, e vuoti tra i margini che implicherebbero invece una importante fase di compressione.

Le storie di sedimentazione regionale tra il Giurassico superiore e il presente sono estremamente simili su entrambi i margini: la sedimentazione si è evoluta da deposizione continentale, con facies *pre-rift* e *sin-rift*, passando per depositi *sin-rift* prima lacustri, poi torbidity e trasgressivi, per unità carbonatiche di acqua bassa ed evaporitiche fino ad arrivare a sequenze *post-rift* marine trasgressive (carbonati) e regressive (silicoclastiche) (Katz & Mello 2000).

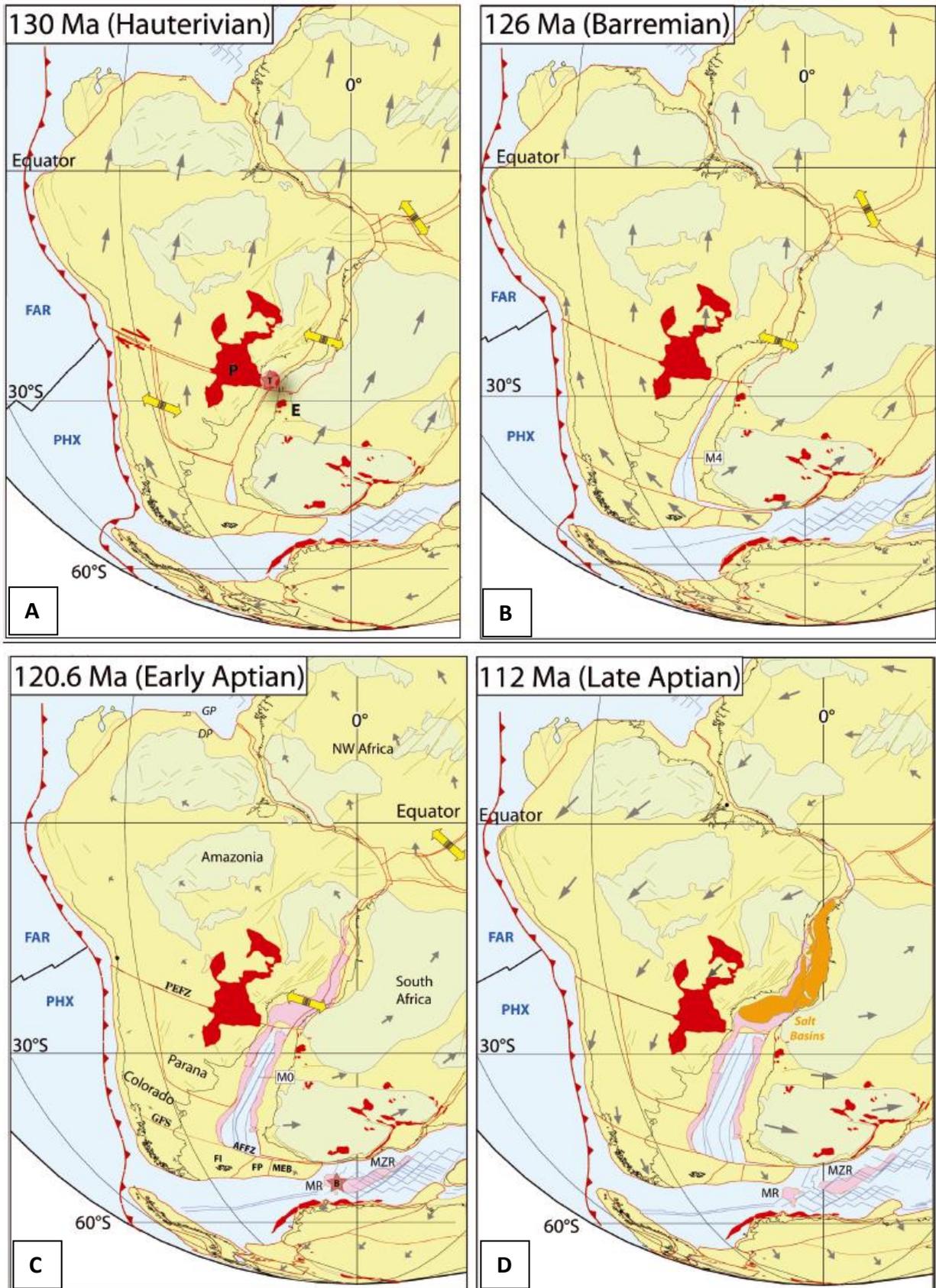
Secondo uno studio effettuato da Torsvik et al. nel 2009, la ricostruzione dell'apertura dell'oceano Atlantico potrebbe essere la seguente (fig. 25a-g): 132 milioni di anni fa (Hauteriviano), nella parte più a sud dell'Atlantico meridionale, inizia la separazione continentale, in concomitanza con la massima manifestazione di un evento magmatico chiamato Paranà-Etendeka (dai nomi delle due località, rispettivamente sudamericana e africana, in cui è stato individuato) che si propaga verso nord a partire da 130 milioni di anni fa. La provincia ignea di Paranà risulta molto più estesa di quella di Etendeka, facendo supporre che la risalita mantellica rilevata nell'isola Tristan fosse situata più in prossimità del Paranà. Dall'inizio della separazione molti dei margini dell'Atlantico meridionale subiscono estensione con relativo assottigliamento crostale.

A partire dall'Aptiano inferiore (circa 121 Ma) nella parte sud dell'Atlantico meridionale la separazione è ben assestata e ha inizio l'espansione del fondo oceanico; sui margini l'apertura viene compensata da una serie di *rifting*, la deformazione intraplacca, in Africa e in Sudamerica, avviene principalmente riattivando vecchie zone di sutura generate con la formazione di Gondwana.

Nell'Aptiano si ha la formazione di bacini salini che vengono successivamente divisi in due dalla propagazione verso nord del *rift* Atlantico (limite Aptiano/Albiano).

Dalla metà dell'Albiano la progressiva propagazione del *rift* verso nord porta a stabilire una connessione con l'Atlantico centrale. In questa fase la deformazione intraplacca in Africa

diventa meno attiva, sebbene non cessa fino all'inizio del Campaniano (circa 83 Ma). È in questa età che la connessione tra i due settori dell'Atlantico si stabilizza.



**Figura 25** Ricostruzioni paleogeografiche dall'Hauteriviano (130 Ma, a.) alla prima parte del Campaniano (83 Ma, f.) (Torsvik et al. 2009).

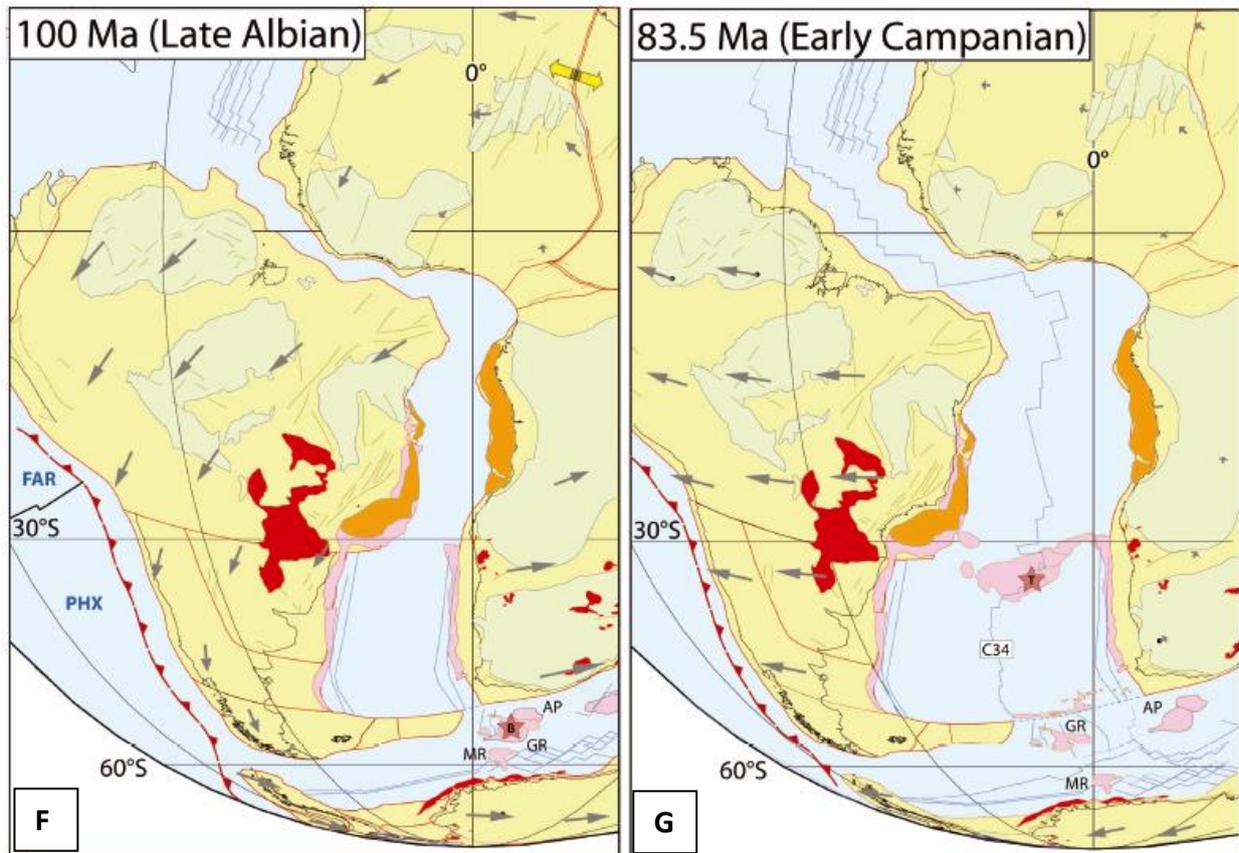


Figura 25 Continua.

Da questa breve discussione si può vedere che il Brasile e la Nigeria, da cui provengono le tormaline Paraiba, sono stati uniti fino alla fine dell'Aptiano inizio Albiano, fino quindi a circa 113 milioni di anni fa. Questo vuol dire che è possibile che vi sia una comune origine di questa varietà di tormalina proveniente dai due paesi. Facendo un attento studio delle rocce da cui vengono estratti i grezzi, graniti pegmatitici, si può comprendere se si tratta di un singolo evento magmatico, e quindi di un corpo intrusivo generatosi prima della separazione continentale, o di due eventi distinti, che potrebbero essersi originati prima della separazione o successivamente ad essa.

## 1.8 Nomenclatura

Tormalina Paraiba è un nome commerciale che originariamente veniva utilizzato per indicare le elbaiti di colore da blu a verde, contenenti rame e manganese e provenienti dalla miniera di Mina da Batalha, nello stato di Paraiba in Brasile. Dopo che tormaline simili furono trovate in altre località brasiliane, in Nigeria e in Mozambico, ai laboratori gemmologici fu chiesto di identificare la provenienza di tali pietre.

All'inizio i vari laboratori non furono in grado, usando l'analisi chimica semiquantitativa ottenuta con l'EDXRF (*Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence*), di distinguere tra le varie località. Solo con l'utilizzo della tecnica LA-ICP-MS (*Laser Ablation – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry*), che permette di quantificare gli elementi in traccia, è stato possibile ottenere una distinzione affidabile di quasi tutte le tormaline provenienti dai tre paesi (Abduriyim et al. 2006, Rondeau & Delauny 2007, Laurs et al. 2008).

Questo nome era, però, ormai entrato nel linguaggio commerciale per indicare le tormaline neon da blu a verdi, senza una distinzione sull'origine. Per questo motivo, nel gennaio 2007, l'LMHC (*Laboratory Manual Harmonization Committee*), che unisce i rappresentanti di varie istituzioni gemmologiche mondiali (AGTA-Gemological Testing Center: US; CISGEM: Italia; GAAJ: Giappone; GIA Laboratory: USA; GIT-Gem Testing Laboratory: Thailandia; Gübelin Gem Lab: Svizzera; SSEF Swiss Gemological Institute: Svizzera), ha deciso di definire nel seguente modo la tormalina Paraiba:

*“A blue (electric blue, neon blue, violet blue), bluish green to greenish blue or green elbaite tourmaline, of medium to high saturation and tone, mainly due to the presence of Cu and Mn of whatever geographical origin. The name of the tourmaline variety ‘Paraiba’ is derived from the Brazilian locality where this gemstone was first mined”.*

Sono state fornite due possibili formulazioni, una in cui il report usa il nome “Paraiba” come denominazione di varietà e una in cui è utilizzato come nome commerciale. Molti dei laboratori membri dell'LMHC hanno optato per il secondo caso.

Una delle conseguenze di questa decisione, che differisce da quella presa nel 2006 che non prendeva in considerazione la saturazione e il tono ma semplicemente includeva nel termine tutte le tormaline colorate dal rame (Abduriyim et al. 2006), è che alcuni colori, dal viola al

rosso porpora e il verde giallino, che in precedenza rientravano nella terminologia, adesso risultano esclusi (Laurs et al. 2008).

Un'ulteriore problematica riguarda la saturazione e il tono necessari a considerare una tormalina, di colore da blu a verde, come Paraiba. Per quanto riguarda la saturazione non si è ancora trovato un consenso generale. Alcuni compratori hanno quindi deciso di eliminare il problema parlando di tormalina "cuprifera", senza quindi riferimenti né alla colorazione né all'origine (Laurs et al. 2008).

Nei casi in cui una pietra non abbia sufficiente saturazione, sia troppo chiara, o non abbia la giusta tinta per essere chiamata "Paraiba", alcuni laboratori potranno emettere dei *report* indicando le pietre come tormaline ricche in rame e manganese (*Cu- and Mn-bearing*). Non ci sono ancora accordi universali sul livello di rame e manganese necessario per considerare tali queste tormaline.

## **1.9 Il mercato delle tormaline**

Il mercato delle gemme ha come principali protagoniste pietre come il durissimo ed "eterno" Diamante, il Rubino e lo Zaffiro, principali rappresentanti della famiglia dei corindoni, e lo Smeraldo. Queste sono le cosiddette "gemme preziose". Per quanto riguarda le tormaline il mercato per lungo tempo non le ha considerate pietre di alto valore, nonostante esse offrano una vastissima gamma di colori, molto apprezzabili a livello gemmologico. Anche se le varietà blu e rossa sono sempre state ritenute molto interessanti, solo negli ultimi anni, grazie al ritrovamento di pietre dai colori eccezionali, le tormaline Paraiba, questo gruppo di minerali, in particolar modo il membro dell'elbaite a cui appartiene questa pietra, ha acquisito una notevole importanza sul mercato (dal 1990 tali tormaline sono presenti sul mercato).

Il prezzo di una pietra è influenzato da numerosi fattori. Per quanto concerne il diamante è presente una precisa codificazione che permette di assegnare ad esso un valore preciso in base a dei parametri standard (si tratta infatti dell'unica gemma che ha un vero e proprio report); per le pietre di colore la situazione è molto più complessa, spesso infatti la valutazione è affidata a giudizi soggettivi che possono non essere universalmente condivisi (ad esempio un certo colore può essere ritenuto più o meno gradevole a seconda di chi la osserva). Ad ogni modo le caratteristiche che maggiormente conferiscono valore a una pietra sono: peso, colore, purezza, taglio e soprattutto la rarità. Anche la provenienza ha una certa influenza sul prezzo

finale, in quanto le pietre provenienti da alcune località sono ritenute più pregiate. Gli eventuali trattamenti eseguiti sulle gemme possono modificare il loro prezzo.

I prezzi di mercato variano molto negli anni, di seguito saranno riportati quelli indicati da Newmann nel 2007, per le varietà di tormalina più importanti:

- Tormalina verde: le più apprezzate sono quelle verde smeraldo. Le pietre di più alta qualità, ossia quelle con elevata trasparenza, possono arrivare ai 2.000\$ per carato; quelle di qualità media arrivano fino ai 500\$ per carato, mentre la qualità peggiore ha un prezzo che si aggira intorno ai 20\$ per carato;
- Tormalina rossa: il nome commerciale è Rubellite. Le pietre di più alta qualità (che sono quelle che non cambiano il colore se esposte a luce incandescente) vengono vendute ad un prezzo che varia dai 300 agli 800\$ per carato, quando il loro peso è compreso tra 1 e 10 ct;
- Tormalina blu: il nome commerciale è Indicolite. A seconda della qualità della pietra il prezzo può variare in modo notevole, si va da 50\$ per carato per quelle di qualità minore a 1.000\$ per carato per quelle di ottima qualità, sempre considerando pesi superiori a 1ct;
- Tormaline giallo, arancio, marroni o oro: quelle di colore giallo e arancio hanno prezzi che possono variare molto in base alla qualità, dai 30\$ per carato per quelle peggiori agli 800\$ per carato per quelle più belle. Le pietre marroni sono considerate meno interessanti e di conseguenza viene loro attribuito un valore inferiore;
- Tormaline policrome: quelle ritenute maggiormente interessanti sono quelle che presentano dei colori saturati ben distinti, in cui il passaggio tra i vari colori è netto (tanto più è netto tanto più è apprezzata e ricercata la pietra) e che non presentano fratture all'interno. Il prezzo può variare dai 30 agli 800\$ per carato;
- Tormaline occhio di gatto: il prezzo oscilla da un minimo di 30\$ per carato per la qualità più scadente a un massimo di 700\$ per carato per quelle più belle.

Discorso a parte viene fatto per la tormalina Paraiba. L'impatto iniziale di questa gemma sul mercato fu abbastanza forte, anche se non incredibile poiché molti ritenevano che l'affascinante colore fosse dovuto a trattamenti di irraggiamento; quando fu appurato dai maggiori laboratori di analisi che l'unico trattamento eseguito era quello termico, i prezzi salirono vertiginosamente, passando in pochi anni da 100\$ a 1.000\$, ad addirittura 50.000\$ per carato (Rondeau & Delaunay 2007). Da questo momento le tormaline Paraiba divennero

la varietà più costosa e ricercata, arrivando a prezzi normalmente raggiunti solo dalle gemme preziose.

Sono vari i motivi per cui queste tormaline hanno ottenuto un successo così grande: il colore blu “neon”, che non si riscontra in nessun'altra gemma naturale; la difficoltà nel rinvenire pietre grandi, sufficientemente pure e che presentino il colore caratteristico; un interesse straordinario da parte del mercato giapponese.

L'introduzione sul mercato delle tormaline provenienti dalla Nigeria nel 2001 non ha influenzato il valore commerciale di questa gemma. Nel 2006 sono entrate sul mercato le tormaline Paraiba provenienti dal Mozambico e anche in questo caso l'impatto commerciale non è stato rilevante anche se l'attenzione dei grossi commercianti è stata catturata da queste gemme. Nel 2007 a Tucson sono state vendute numerose tormaline Paraiba provenienti dal Mozambico i cui prezzi variavano dai 500 ai 5.000\$ al carato, mentre per una stessa pietra proveniente dal Brasile si è raggiunta la cifra record di 150.000\$ al carato.

Le tormaline brasiliane hanno un blu elettrico che ancora non è stato eguagliato da quelle provenienti dalle due località africane, quindi sono quelle più ricercate e con i prezzi maggiori. Per il momento sembra che la tendenza sia quella di veder rimanere stabile il prezzo delle tormaline Paraiba brasiliane e di veder aumentare il prezzo di quelle mozambicane.

## **CAPITOLO 2 - METODOLOGIE**

### **2.1 Introduzione**

Come precedentemente accennato, poiché lo scopo del presente lavoro di tesi concerne la caratterizzazione delle tormaline Paraiba, al fine di comprendere se è possibile con la strumentazione di un laboratorio standard distinguere in modo univoco i vari tipi di tormalina, sono state in primo luogo effettuate le analisi classiche e successivamente, poiché effettivamente tale distinzione non è possibile con questi soli strumenti, sono state utilizzate tecnologie più avanzate quali l'analisi chimica qualitativa con la fluorescenza ai raggi X, la spettrofotometria al visibile e all'infrarosso e per alcune pietre anche l'analisi chimica qualitativa al SEM.

Qui di seguito saranno descritte la strumentazione e le tecniche standard e quelle più avanzate.

### **2.2 Strumentazione standard**

Un laboratorio gemmologico standard possiede necessariamente determinati strumenti che consentono di rilevare le caratteristiche distintive delle varie gemme e di poterle, quindi, identificare in modo univoco, definendo anche se sono naturali o sintetiche o se hanno subito dei trattamenti per migliorarle. Questi strumenti permettono di trovare la densità, gli indici di rifrazione, lo spettro di assorbimento, di determinare il segno ottico, di analizzare le caratteristiche interne e superficiali della pietra, ecc. Ogni minerale ha delle sue caratteristiche fisiche e chimiche peculiari, alcune delle quali possono essere coincidenti con quelle di altre gemme, ma l'insieme delle quali dà una sorta di identikit della pietra.

#### **2.2.1 Misura della densità**

Può essere effettuata in due modi: con la bilancia idrostatica o con il metodo dei liquidi pesanti. Nel primo caso con una bilancia (elettronica o analogica) si pesa prima il campione in aria ( $P_1$ ) e poi in acqua ( $P_2$ ), facendo il rapporto tra la prima misura ( $P_1$ ) e la differenza tra le due misure ( $P_1 - P_2$ ) si ottiene la densità:  $P_1 / (P_1 - P_2)$ , misurata in  $\text{g/cm}^3$ .

Nel secondo metodo, a cui si ricorre nei casi in cui si abbia bisogno solamente di valori approssimativi o quando una pietra è di dimensioni troppo ridotte per essere misurata con precisione dalla bilancia, si utilizzano una serie di bottigliette di vetro che contengono dei liquidi a densità nota e crescente, in modo da formare una scala. Ogni bottiglia normalmente contiene due liquidi miscelati tra loro in proporzioni precise in modo da ottenere la giusta densità. Generalmente come primo liquido si utilizza: il bromoformio (liquido fluido di colore paglierino) per le densità minori, lo ioduro di metilene (fluido e di colore giallo quando è appena preparato) per densità intermedie e il liquido di Clerici (abbastanza viscoso e incolore) per le densità maggiori (Anderson 1973, Anderson 1990, Cipriani & Borelli 1993). I primi due liquidi sono organici e possono venire mescolati in tutte le proporzioni con il monobromonaftalene, che ha densità  $1,49 \text{ g/cm}^3$ ; miscelando questo liquido con gli altri due si può variare la densità. Per quanto riguarda il liquido di Clerici, esso è formato da una soluzione acquosa di sali di tallio, il malonato e il formiato, che può raggiungere la densità massima di  $4,15 \text{ g/cm}^3$ ; aggiungendo acqua distillata si abbassa il valore.

La giusta densità si ottiene immergendo all'interno del liquido pesante un indicatore, che può essere un piccolo peso di vetro o un minerale che abbia la densità desiderata; se l'indicatore sprofonda rapidamente vuol dire che ha densità maggiore del liquido e che va quindi aumentata la densità di quest'ultimo, se invece l'indicatore galleggia significa che è meno denso del liquido e quindi quest'ultimo va diluito. La densità giusta si raggiunge quando l'indicatore si muove lentamente all'interno del liquido, spostandosi o verso la superficie o verso il fondo.

Di seguito sono riportati alcuni esempi: il bromoformio diluito con monobromonaftalene a  $2,65 \text{ g/cm}^3$  ha come indicatore il quarzo; lo ioduro di metilene diluito a  $3,06 \text{ g/cm}^3$  ha come indicatore la tormalina verde; il liquido di Clerici diluito a  $3,52 \text{ g/cm}^3$  ha come indicatore il diamante (Anderson 1973, Anderson 1990, Cipriani & Borelli 1993).

Nella bottiglietta può essere inserita una laminetta di rame che impedisce al liquido di scuirsi (Anderson 1973).

Per ottenere il peso specifico della pietra che si sta esaminando la si immerge all'interno dei vari liquidi. Quando fluttua all'interno del liquido senza andare distintamente né a fondo né verso la superficie essa avrà la stessa densità del liquido e la misura sarà precisa, altrimenti si potrà dire che essa ha una densità compresa tra due valori, dato approssimativo ma comunque molto utile e indicativo.

## 2.2.2 Misura dell'indice di rifrazione

L'indice di rifrazione, o potere rifrangente, è considerato come il rapporto tra la velocità della luce nell'aria e la velocità della luce all'interno del mezzo preso in considerazione; esso condiziona il grado di deviazione di un raggio luminoso quando questo passa dall'aria a un altro mezzo.

La velocità della luce nell'aria è pari a circa  $3 \times 10^8$  km/sec, all'interno delle diverse gemme la velocità della luce diminuisce notevolmente: per esempio nel diamante (che è la pietra in cui la velocità della luce è minore) raggiunge il valore di  $1,24 \times 10^8$  km/sec. Questo significa che l'indice di rifrazione del diamante è pari a 2,42 ( $\rightarrow 3/1,24$ ), che è il valore più alto tra le gemme naturali utilizzate in gioielleria (Anderson 1973, Anderson 1990).

L'indice di rifrazione è una proprietà ottica che è caratteristica per ogni gemma, anche se non è sempre determinante nello stabilire con

quale pietra si sta avendo a che fare. Esso viene misurato con il rifrattometro (fig. 26a). La lettura avviene ponendo lo strumento di fronte ad una fonte luminosa (una lampada forte), con un filtro giallo posto davanti l'oculare. Sul prisma del rifrattometro si dispone una piccola goccia di un liquido ad alto indice di rifrazione, si pulisce pietra e la si dispone con la tavola

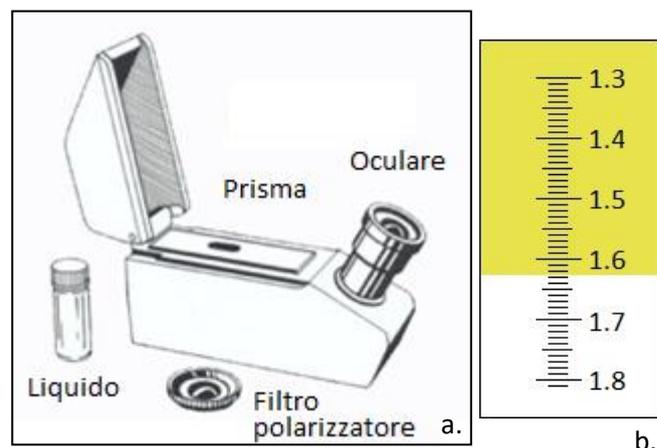


Figura 26 a. Refrattometro; b. scala graduata visibile nell'oculare del refrattometro

poggiata sopra questa goccia (è necessario che il cristallo presenti almeno una faccia patta, altrimenti non è possibile effettuare la misura), facendo in modo che il liquido formi una sottile pellicola che serve ad eliminare lo strato d'aria tra la pietra e il vetro, favorendo l'adesione completa. Attraverso l'oculare è visibile una scala graduata (fig. 26b), il punto in cui cade la linea di separazione tra area illuminata ed area in ombra indica l'indice di rifrazione, o gli indici nel caso in cui siano visibili due linee. Si ruota la pietra sul prisma e si leggono nuovamente i valori. La massima distanza tra le due linee che viene letta in tutte le misurazioni rappresenta la birifrangenza. Se si sta analizzando una pietra birifrangente uniaassica, durante la rotazione una delle due ombre, quella corrispondente al raggio ordinario, rimarrà fissa mentre l'altra si fermerà su valori differenti; il cristallo è otticamente negativo quando il raggio straordinario è

minore di quello ordinario e positivo quando si presenta la situazione opposta. Se il cristallo è biassico birfrangente entrambe le ombre si muoveranno ruotando la pietra e la lettura sarà data dalla massima e dalla minima lettura ottenute. Per una pietra monorifrangente è visibile una sola ombra che rimane stazionaria al ruotare della pietra (Cipriani & Borelli 1993).

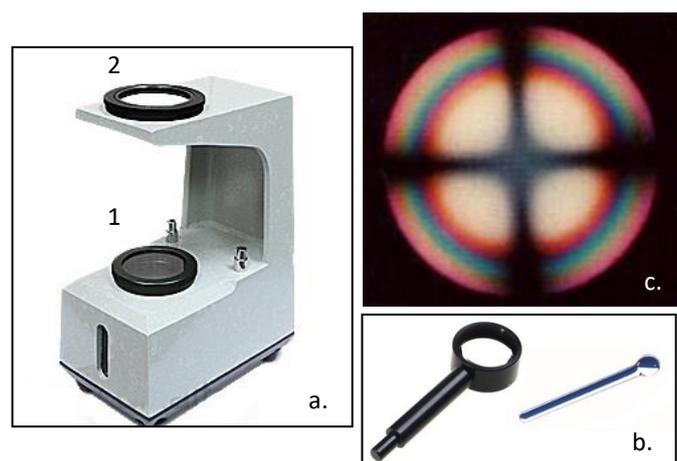
Con il rifrattometro è possibile misurare solamente indici di rifrazione compresi tra 1,40 e 1,80, intervallo nel quale ricadono la maggior parte delle pietre, facendo eccezione il diamante, lo zirconio, alcuni granati, il rutilo e alcune imitazioni del diamante. Per queste pietre si utilizzano altri metodi che non necessitano di strumentazioni particolari.

Esistono delle apposite tabelle che indicano quali sono gli indici di rifrazione tipici delle diverse gemme.

Per capire in modo immediato se una pietra è mono o birfrangente si utilizza il polariscopio (fig. 27a), che consiste in una sorgente di luce schermata situata all'interno di un contenitore che fa passare la luce attraverso un filtro polarizzatore; è presente poi un secondo filtro,

coassiale al primo ma posto ad una certa distanza da esso, in grado di ruotare per consentire di fare esami in luce polarizzata a filtri incrociati. Con questo strumento si analizzano le pietre trasparenti, che vengono poste sul primo filtro, e si individua rapidamente se esse sono monorifrangenti, birfrangenti anomale o birfrangenti. Se al polariscopio si aggiunge una piccola sfera di vetro o una lente (fig. 27b) si ottiene

un conoscopio, che, mostrando le figure caratteristiche (fig. 27c), permette di determinare se le gemme birfrangenti sono uniassiche o biassiche.



**Figura 27** a. Polariscopio: 1. filtro polarizzatore fisso, 2. filtro polarizzatore ruotabile; b. lente e sfera di vetro per ottenere il conoscopio; c. figura caratteristica di un cristallo birfrangente uniassico.

### 2.2.3 Valutazioni sul colore

Poiché esistono numerose pietre che hanno colorazioni simili, non è sempre facile fare una prima distinzione in base alla semplice osservazione del colore. Esistono vari modi per rilevare le differenze esistenti tra gemme che presentano lo stesso colore (che permettono ad esempio di individuare quali elementi contribuiscono a determinare quella colorazione).



Figura 28 Filtro Chelsea.

Si possono utilizzare filtri colorati, che permettono di avere un primo orientamento sulle differenze fondamentali tra gemme di colore comune. Il più diffuso è il *filtro Chelsea* (fig. 28), un filtro gelatinoso che permette il passaggio solo alle lunghezze d'onda del rosso-scuro e del giallo-verde, assorbendo le altre; illuminando bene determinate pietre e osservandole con il filtro il colore cambia rispetto a quello visibile ad occhio nudo. Esempi tipici di pietre che cambiano colore quando osservate con il filtro Chelsea sono gli smeraldi (che diventano da rosso rubino, quando il loro colore è molto intenso, a rosa tenue, quando il colore è più pallido), anche se alcuni non danno variazioni.

Il *dicroscopio* (fig. 29) è uno strumento semplice che consente di individuare in modo immediato le pietre birifrangenti, individuando il loro eventuale pleocroismo<sup>1</sup> e distinguendo i due o più colori che vanno a formare il colore finale. Il dicroscopio è costituito da un tubo dotato di una finestrella e di una lente posizionate alle due estremità; all'interno è presente un cristallo di calcite, altamente birifrangente,



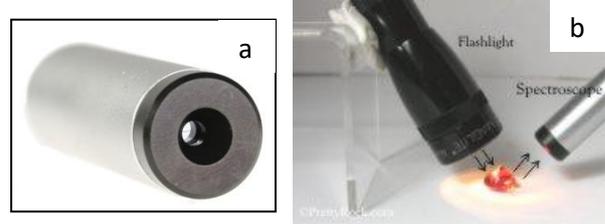
Figura 29 Dicroscopio.

che fa in modo che appaiano due immagini affiancate della finestrella a chi osserva all'interno. La luce che proviene da ciascuna di queste immagini vibra secondo due piani che formano un angolo retto tra di loro (per ogni immagine c'è un piano). Facendo passare la luce attraverso una pietra e guardando quest'ultima con il dicroscopio è possibile vedere i due colori dicroici.

Lo *spettroscopio* è uno strumento che scompone la luce bianca nei colori relativi alle varie lunghezze d'onda della luce visibile, sfruttando il diverso grado di rifrazione che subiscono i

1. Quando una pietra è birifrangente i raggi che la attraversano in una determinata direzione sono di due tipi, ognuno di essi vibra in un piano, perpendicolari tra loro. Queste differenti direzioni di vibrazione fanno sì che i due raggi viaggino a velocità differenti (per questo si ha la doppia rifrazione) e che, spesso, subiscano un diverso assorbimento di colore da parte del cristallo. Questo effetto è noto come dicroismo o pleocroismo; esso non è visibile ad occhio nudo a meno che non si ruoti la pietra (Anderson 1973, Anderson 1990).

raggi dei vari colori quando passano attraverso un prisma di vetro o di un'altra sostanza trasparente o attraverso un reticolo di diffrazione. Spesso, per fare delle osservazioni rapide, si utilizza un piccolo spettroscopio a prisma (fig. 30a-b) che consiste in un tubo metallico con una fessura regolabile a un estremo, attraverso la quale passa la luce proveniente dalla pietra; all'interno sono presenti: una lente che serve a parallelizzare i raggi che escono dalla fessura e una serie di prismi di vetro posti a contatto tra loro e con i lati rifrangenti disposti in direzioni opposte. Puntando lo spettroscopio su una lampadina accesa si osserva lo spettro della

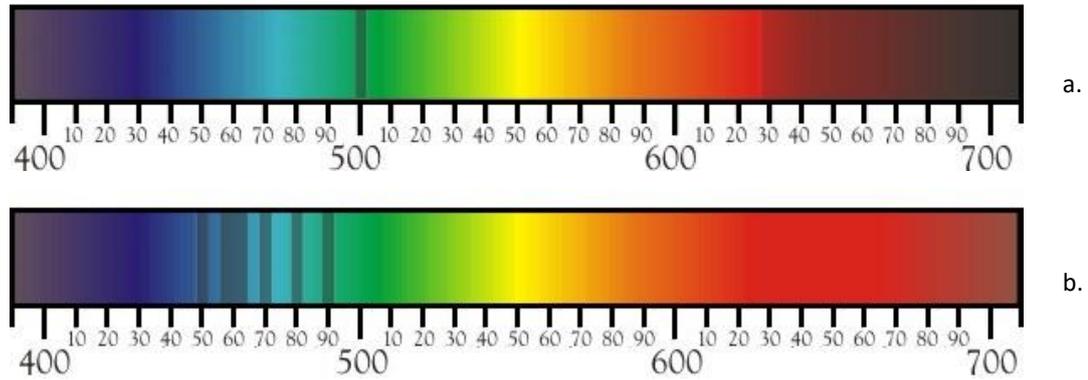


**Figura 30** a. spettroscopio tascabile a prisma; b. immagine che illustra come la pietra viene illuminata e come parte dei raggi che passano attraverso di essa vengono captati dallo spettroscopio (<http://www.prettyrock.com>).

luce visibile, se invece si osserva la luce che passa attraverso una pietra, quello che si osserva è lo spettro di assorbimento, sul quale sono presenti delle bande nere più o meno ampie, dette linee di Fraunhofer (fig. 31), che rappresentano l'assorbimento di determinate lunghezze d'onda.

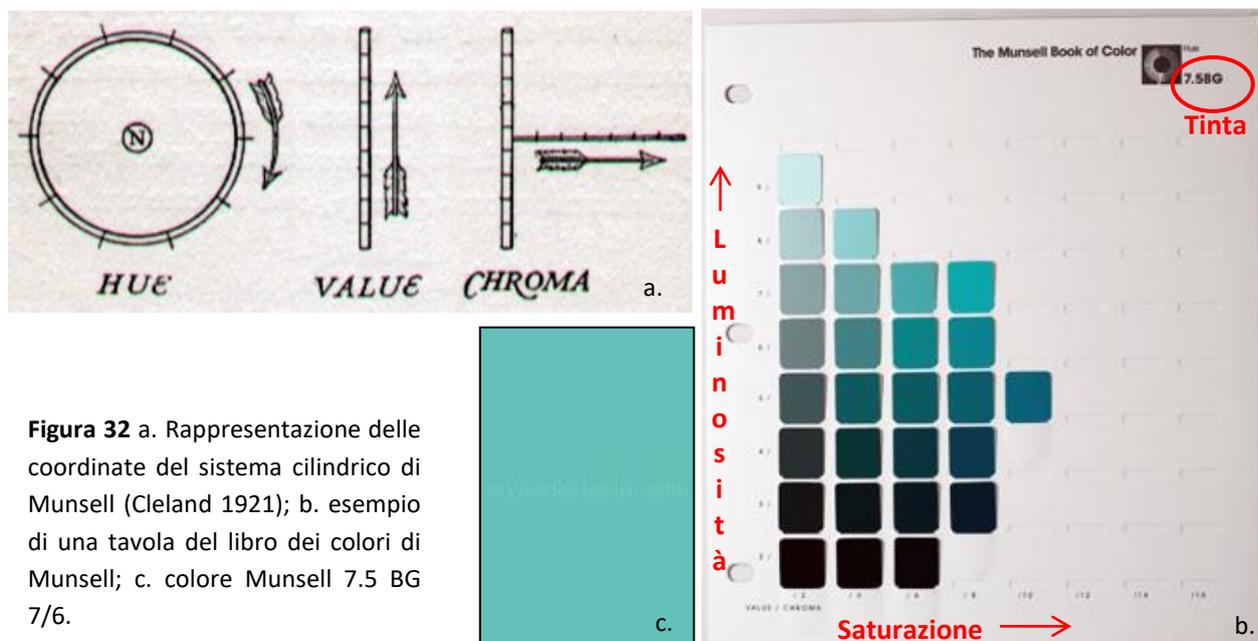
È possibile dividere i minerali, in base all'origine del colore, in due gruppi: idiocromatici e allocromatici. Nel primo caso il colore dipende da un elemento che è parte fondamentale della composizione chimica di base, nel secondo caso esso dipende dalla presenza di piccole quantità di elementi cromofori che si trovano in precise posizioni strutturali (impurità) o di anomalie strutturali (ciò significa che se non ci fossero impurità o difetti strutturali il minerale sarebbe incolore, esempi sono la tormalina, il quarzo, il berillo, il corindone, il topazio, ecc.; Anderson 1973). Gli ioni metallici che sono responsabili della colorazione appartengono al gruppo degli elementi di transizione e sono: scandio, titanio, vanadio, cromo, manganese, ferro, cobalto, nichel, rame e zinco. Solo nel diamante il colore è legato quasi sempre alla presenza di difetti strutturali.

Sono questi elementi i responsabili dell'assorbimento di determinate lunghezze d'onda, e quindi sono essi che determinano lo spettro di assorbimento.



**Figura 31** Spettri di assorbimento di: a. una tormalina rossa e b. una tormalina blu (<http://www.prettyrock.com>).

Per definire con un valore preciso, seppur soggettivo, il colore di una pietra, si utilizza il *sistema Munsell dei colori*. Si tratta di un sistema tridimensionale cilindrico di ordinamento dei colori, usato come standard per definire il colore in base a tre attributi percettivi (che rappresentano le coordinate del sistema cilindrico): tonalità o tinta (*hue*), luminosità o chiarezza (*value*) e saturazione (*chroma*). La tinta, che corrisponde ai settori circolari del cilindro (fig. 32a), è rappresentata da cinque colori principali (rosso, giallo, verde, blu, viola) e da cinque intermedi, che vengono indicati con le loro iniziali in inglese; ognuno di questi è composto da dieci sottodivisioni, in modo da avere un totale di 100. La luminosità corrisponde alla tonalità di grigio, si trova lungo l'asse verticale (fig. 32a) e ha un valore che varia da 0 (nero) a 10 (bianco). La saturazione si misura radialmente partendo dal centro di ciascun settore circolare (fig. 32a) e corrisponde al grado di purezza del colore, con i valori più bassi si indicano colori più tenui. Sono disponibili delle tavole, ognuna delle quali costituisce una tinta, con la luminosità e la saturazione come assi rispettivamente verticale e orizzontale (fig. 32b); in base ai valori che si ottengono si ha una notazione come questa: 7,5BG 7/6, che sta ad indicare che si tratta di un blu-verde con chiarezza 7 e saturazione 6 (fig. 32c).

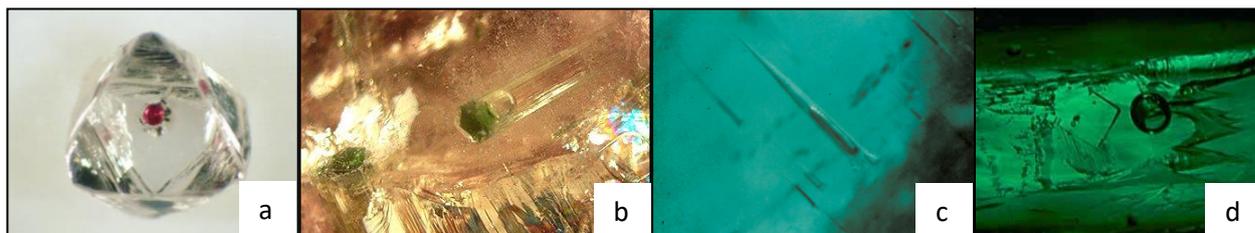


**Figura 32** a. Rappresentazione delle coordinate del sistema cilindrico di Munsell (Cleland 1921); b. esempio di una tavola del libro dei colori di Munsell; c. colore Munsell 7.5 BG 7/6.

#### 2.2.4 Analisi al microscopio

Un'attenta analisi al microscopio (in un laboratorio gemmologico normalmente si usano ingrandimenti da 10x a 40x) consente di ottenere numerose informazioni utili per il riconoscimento della gemma. Sono possibili vari tipi di illuminazione: luce trasmessa, con una sorgente di luce posta al di sotto del piano del microscopio in modo che la luce passi attraverso il campione; illuminazione in campo scuro, in cui la luce raggiunge l'oggetto lateralmente, da tutti i lati, in modo che la luce che arriva al microscopio sia solamente quella riflessa dalle inclusioni presenti nell'oggetto; luce riflessa, in cui il campione viene illuminato lateralmente o dall'alto e all'interno del microscopio entra la luce da esso riflessa, il campione può essere immerso in un liquido altamente rifrangente, per annullare le riflessioni prodotte dalle faccette superiori che potrebbero rendere difficoltosa l'osservazione dei particolari interni.

L'osservazione al microscopio permette di individuare importanti aspetti della pietra, come: la cristallografia, l'ottica cristallografica e, soprattutto, le inclusioni (fig. 33a-d). Queste ultime possono essere di varia natura: cristalli della stessa natura del minerale o di altra natura, residui di liquidi e gas, fratture, ecc. Queste caratteristiche a volte consentono anche di riconoscere l'origine della pietra e di individuare un'eventuale sintesi o dei trattamenti (anche se non è sempre semplice).



**Figura 33** Esempi di inclusioni presenti all'interno di vari minerali: a. inclusione all'interno di un diamante grezzo visibile a occhio nudo; b. inclusione fluida in una tormalina inclusa in un quarzo (<http://www.mineralatlas.com>); c. inclusioni a testa di spillo (Choudhary & Golecha 2007); d. inclusioni all'interno di uno smeraldo (<http://www.talkingjewellery.com>).

## 2.3 Spettrofotometria UV-Visibile

Ogni sostanza possiede uno specifico spettro di assorbimento della luce. Quando una radiazione monocromatica va ad incidere sulla superficie di una pietra parte di essa sarà trasmessa e parte sarà assorbita, ciò significa che un fascio luminoso di intensità iniziale  $I_0$  avrà un'intensità  $I_1$  una volta passato attraverso la pietra. Questo processo può essere rappresentato con alcune grandezze:

- Trasmittanza, che è il rapporto tra l'intensità finale e quella iniziale  $\rightarrow T = I_1/I_0$  e può essere espressa in percentuale;
- Assorbanza, che è il logaritmo in base dieci dell'inverso della trasmittanza  $\rightarrow A = \log_{10} I_0/I_1$ .

Tali grandezze possono venire usate a seconda dei casi: se la maggior parte della luce viene assorbita si utilizza l'assorbanza, se la maggior parte viene trasmessa si ragionerà in termini di trasmittanza.

Poiché possono verificarsi i fenomeni della riflessione e della diffusione, non sempre le grandezze definite sopra hanno valori che riflettono il dato reale.

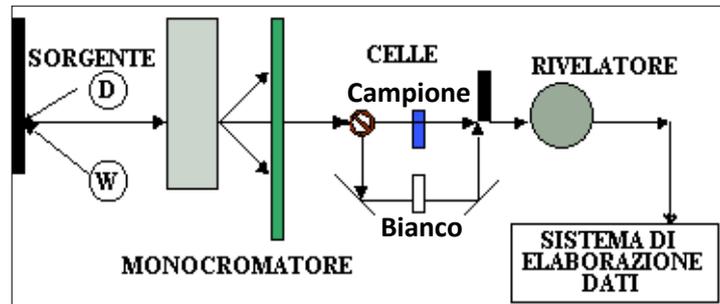
Nella spettroscopia UV-VIS il campione viene irraggiato con radiazioni UV e/o visibile provenienti da una sorgente luminosa (fig. 35). In questo lavoro è stato utilizzato uno spettrofotometro Jasco V-630 (fig. 34) in cui sono presenti due tipi di sorgente: una lampada alogena (con filamento di tungsteno) per la luce visibile e una lampada al deuterio per l'ultravioletto. A seconda della lunghezza d'onda viene utilizzata una delle due lampade, il passaggio da un all'altra avviene a 340 nm, ma può essere variato in un intervallo che va da 330



**Figura 34** Spettrofotometro UV-Vis Jasco V-630.

a 350 nm; il cambio avviene grazie ad uno specchio mobile che ha due posizioni, il quale dirige la luce verso la fenditura di uscita. L'intervallo di lunghezze d'onda possibile con lo spettrofotometro utilizzato è 190-1100 nm.

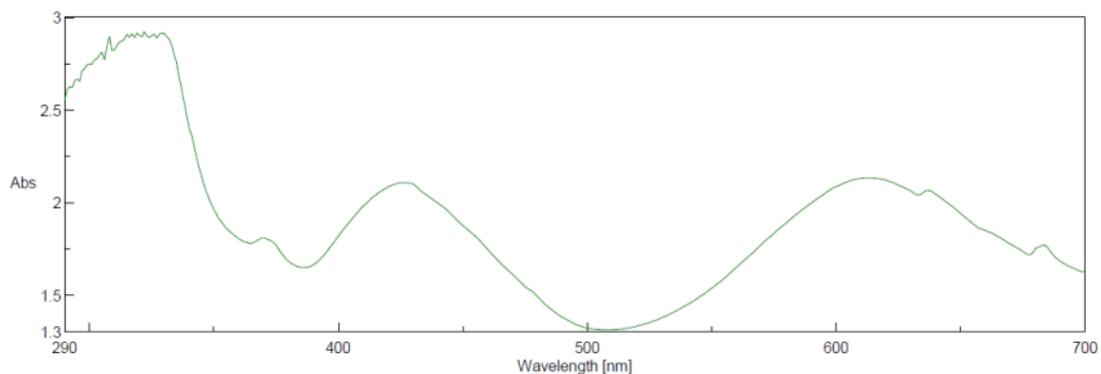
Dopo essere passata nella fenditura la luce passa attraverso un monocromatore (fig. 35), costituito da un reticolo di diffrazione, che scompone il fascio di luce bianca (policromatica) in bande monocromatiche, e da un filtro ottico. La luce così selezionata viene



**Figura 35** Schema del percorso del raggio luminoso attraverso uno spettrofotometro UV-Visibile.

canalizzata sul vano porta campione grazie ad una serie di specchi, passa attraverso il campione e viene indirizzata su un fotomoltiplicatore (fig. 35); il segnale passa poi a un rivelatore e viene letto dal computer che genera uno spettro di assorbimento (fig. 36), ossia una curva complessa su un grafico che ha sulle ascisse la lunghezza d'onda e sulle ordinate l'assorbanza. I picchi presenti sulla curva rappresentano l'assorbimento di una determinata lunghezza d'onda da parte di specifici elementi presenti nel campione.

Prima di procedere con l'analisi sul campione si fa il cosiddetto "bianco", ossia si procede alla misura del solo raggio passante nell'aria, in modo da rilevare il rumore e i disturbi legati al cambio di lampada e di filtro. Questa misura consente di sottrarre in parte queste perturbazioni dal risultato ottenuto sul campione, in modo da minimizzarle e da rendere più pulito il grafico finale.



**Figura 36** Esempio di uno spettro di assorbimento ottenuto con spettrofotometria UV-Visibile.

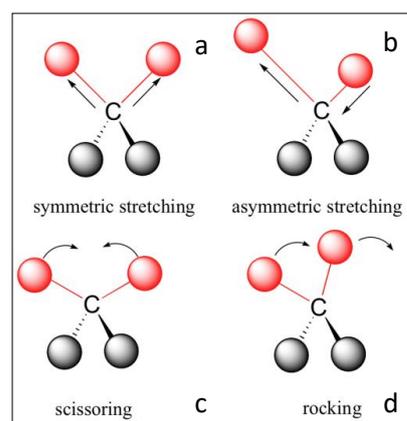
## 2.4 Spettrofotometria nell'infrarosso

La spettroscopia IR è una tecnica spettroscopica di assorbimento che permette di individuare i raggruppamenti atomici/ionici delle molecole che costituiscono la materia tramite il loro spettro di assorbimento. Essa dà, quindi, informazioni sui legami tra atomi/ioni che formano le molecole o parti di queste.

Questa tecnica si basa sull'assorbimento, da parte di molecole o di composti, di radiazioni con lunghezze d'onda comprese fra 0,78  $\mu\text{m}$  (limite del visibile) e 100  $\mu\text{m}$ :

- Infrarosso vicino (NIR, Near InfraRed): da 0,78 a 2,5  $\mu\text{m}$  (da circa 13000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ );
- Infrarosso medio (MIR, Mid InfraRed): da 2,5 a 50  $\mu\text{m}$  (da 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ );
- Infrarosso lontano (FIR, Far InfraRed): da 50 a 100  $\mu\text{m}$  (da 200 a 10  $\text{cm}^{-1}$ ).

Le radiazioni infrarosse, quando interagiscono con la materia, generano delle modificazioni nello stato rotazionale e vibrazionale delle molecole (mentre le radiazioni ultraviolette producono modificazioni a livello elettronico). Per lunghezze d'onda che superano i 100  $\mu\text{m}$  l'energia della radiazione assorbita viene tramutata interamente in energia di rotazione (si ha un piegamento o *bending*, ossia una variazione dell'angolo del legame; fig. 37c-d) e quello che si ottiene sono spettri rotazionali puri, composti da righe (Napoli 1977); per lunghezze d'onda comprese tra 1 e 100  $\mu\text{m}$ , invece, l'energia assorbita si trasforma in energia vibrazionale (si ha uno stiramento o *stretching* del legame che può essere simmetrico o asimmetrico; fig. 35a-b), ma si ha comunque una modificazione dello stato rotazionale, e si ottengono degli spettri a bande (Napoli 1977).



**Figura 37** Modificazioni dello stato vibrazionale (a. e b.) e rotazionale (c. e d.) ([http://chemwiki.ucdavis.edu/Organic\\_Chemistry](http://chemwiki.ucdavis.edu/Organic_Chemistry)).

In uno spettro infrarosso tipico si hanno in ascissa le frequenze (esprese come numero d'onda) e in ordinata la trasmittanza percentuale. Quando un materiale è trasparente alla radiazione infrarossa lo spettro è costituito da una retta parallela alle ascisse, quando invece il materiale non è completamente trasparente vi sono degli assorbimenti dovuti a transizioni tra livelli energetici vibrazionali e lo spettro mostra una serie di picchi con altezza variabile corrispondenti a ogni transizione. Ogni banda di assorbimento (o picco) ha tre parametri che vanno presi in considerazione per la lettura dello spettro: posizione, intensità e forma. La

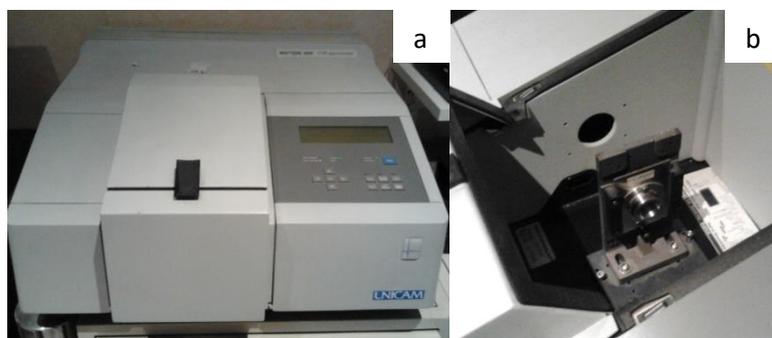
posizione è relativa al tipo di molecola che genera il picco; l'intensità corrisponde all'altezza del picco, è legata al numero di molecole di un determinato tipo presenti nel campione e in base ad essa la banda è considerata: forte, media o debole; per quanto riguarda la forma le bande vengono classificate strette o larghe, questa dipende anche dall'unità che si sceglie per registrare lo spettro: lunghezza d'onda o numero d'onda.

Lo spettrofotometro IR, come quello UV-Vis, è costituito da una sorgente di radiazione infrarossa, da un monocromatore, che serve a disperdere la luce e a selezionare una specifica lunghezza d'onda, o da un interferometro e da un rivelatore che legge il segnale e lo invia al computer.

Esistono due tipologie di spettrofotometro: a dispersione (in cui è presente il monocromatore) e a interferenza (o a trasformata di Fourier). Il più utilizzato è il secondo e quindi ci si focalizzerà sul funzionamento di quest'ultimo. Esso è fatto in modo da registrare lo spettro simultaneamente per tutte le lunghezze d'onda dell'intervallo spettrale grazie a un interferometro, un dispositivo meccanico che registra la radiazione che passa attraverso il campione e che genera un interferogramma, il quale descrive la variazione di intensità in funzione del tempo; il tracciato risulta però di difficile lettura e per questo motivo si utilizza la trasformata di Fourier, un algoritmo matematico che converte gli interferogrammi in spettri, che descrivono la variazione del segnale in funzione della frequenza.

I vantaggi di questo tipo di spettrofotometro sono vari: si hanno degli spettri più precisi ed accurati, con meno rumore, in quanto l'energia che arriva al rivelatore è maggiore; l'acquisizione dei dati è molto veloce; si hanno elevata accuratezza e riproducibilità delle lunghezze d'onda; non è presente luce diffusa; il campione non subisce riscaldamento poiché la sorgente è posizionata sufficientemente lontano (<http://www.chimica-cannizzaro.it>).

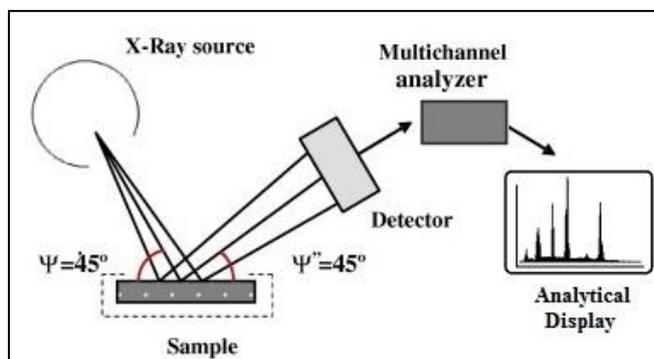
Il campione può essere solido, liquido o gassoso. Nel nostro caso sono state fatte analisi direttamente sulle gemme con uno spettrofotometro Pye Unicam (fig. 38a-b), che lavora con la trasformata di Fourier.



**Figura 38** a. Spettrofotometro Pye Unicam; b. particolare della camera portacampione.

## 2.5 EDXRF – Energy Dispersive X-Ray Fluorescence

L'EDXRF è uno dei due tipi di tecnica di fluorescenza ai raggi X usate per applicazioni in analisi sugli elementi. Si tratta di un metodo molto diffuso per la sua capacità di fare delle misure senza dover prelevare parti di campione, quindi in modo non distruttivo. Esso consiste nell'irradiare il campione con raggi X di



**Figura 39** Schema del funzionamento di un analizzatore EDXRF.

bassa energia e nell'analizzare i raggi X secondari che emergono dal campione (fig. 39), l'energia dei quali è legata al tipo di elemento presente e la cui intensità dipende dalla quantità di questo elemento. Le linee di fluorescenza sono un segno sicuro della presenza di un elemento nel campione.

Un analizzatore EDXRF utilizza una sorgente di raggi X (un tubo emettitore) che nella maggior parte dei laboratori ha un'energia da 50 a 60 kV, 50-300 W. Esso può essere configurato in due modi: con eccitazione diretta, in cui il fascio di raggi X viene puntato direttamente sul campione, con la possibilità di posizionare dei filtri di diversi elementi tra la sorgente e il campione, i quali permettono di aumentare l'eccitazione dell'elemento di interesse o di ridurre il rumore nella regione di interesse; con l'utilizzo di una lente secondaria, in cui la sorgente punta sulla lente che viene eccitata dai raggi X primari producendo raggi X secondari, quindi fluorescenza, che vanno ad eccitare il campione (quando applicabile questa configurazione permette di ottenere meno rumore e maggiore eccitazione, ma richiede un'intensità dei raggi X primari 100 volte superiore rispetto alla prima configurazione).

Nello spettrometro EDXRF tutti gli elementi del campione vengono eccitati simultaneamente e un rivelatore di energia dispersa, insieme a un analizzatore multi canale, è usato per raccogliere simultaneamente la radiazione di fluorescenza emessa dal campione e poi separare le differenti energie della radiazione caratteristica da quelle dei diversi elementi del campione (Stihi et al.). Il rivelatore genera degli impulsi che vengono letti da un software, il quale assegna loro dei valori di energia e produce uno spettro.

La penetrazione dei raggi X all'interno del campione è variabile da poche decine a diverse centinaia di micrometri a seconda del tipo di campione. La risoluzione del sistema dipende dalla

risoluzione del rivelatore, che può variare da 150 eV fino a 600 eV a seconda del tipo. Devono essere utilizzati alcuni metodi di deconvoluzione (presenti all'interno del *software*) per correggere le sovrapposizioni spettrali, che sono più problematiche quando si ha una bassa risoluzione.

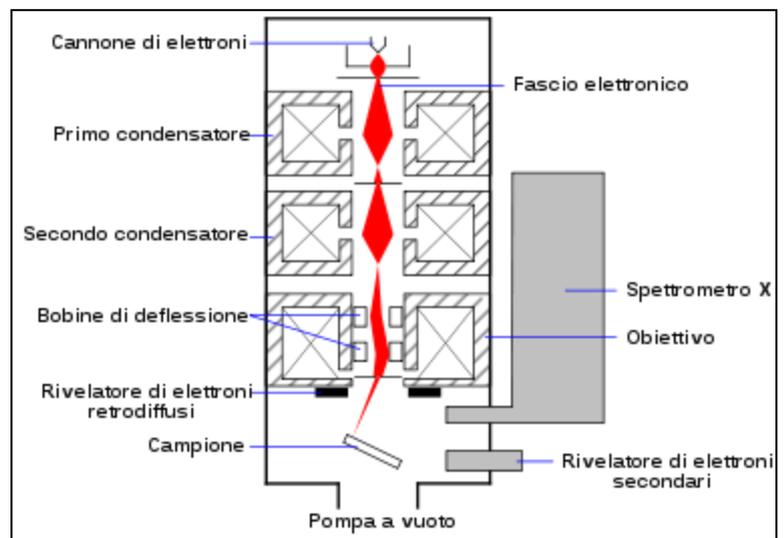
Per questo lavoro è stato utilizzato un analizzatore *Innov-X System* (fig. 40).



**Figura 40** EDXRF Innov-X System.

## 2.6 Microscopia Elettronica a Scansione– SEM (*Scanning Electron Microscope*)

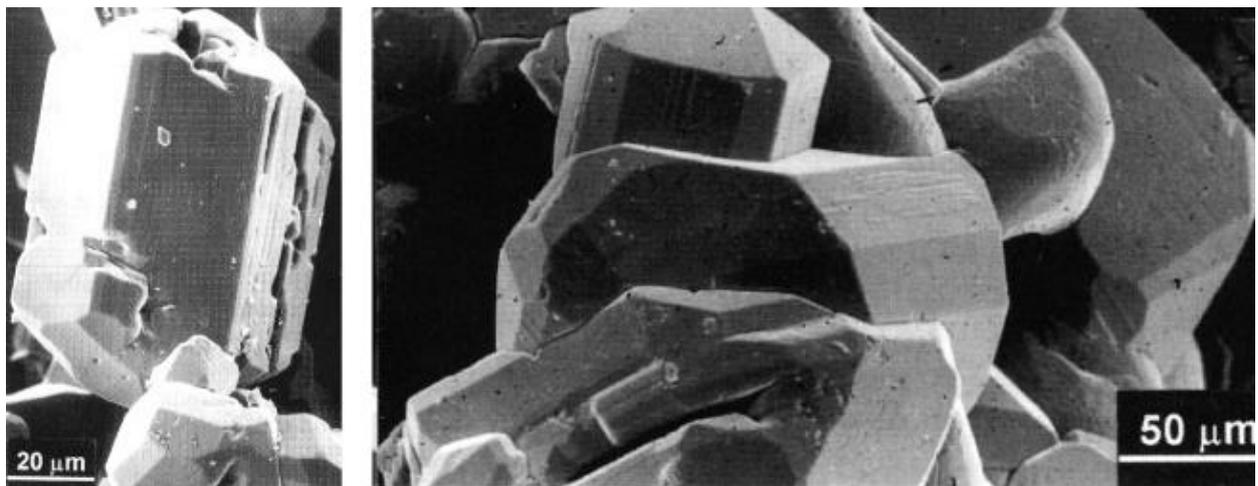
Questo tipo di microscopio è costituito da una colonna che ha, sulla parte sommitale, un cannone elettronico che produce, tramite un filamento di tungsteno o di esaboruro di lantanio, un sottile fascio di elettroni (fig. 41). Questo avviene in vuoto, per ridurre l'interazione tra elettroni e molecole di gas, e ci sono due modi per generare il fascio: per emissione termoionica (metodo più semplice ed utilizzato) o per emissione per effetto di campo. Gli elettroni subiscono un'accelerazione da parte di un potenziale che varia tra 0,3 e 30 KV, dopo di che il fascio attraversa un condensatore (lente condensatrice elettrostatica o magnetica) e viene focalizzato e fatto scorrere sul campione, secondo linee parallele ravvicinate, in modo che possa scansionarne una piccola porzione di superficie (fig. 41); il volume



**Figura 41** Rappresentazione schematica di un microscopio a scansione elettronica.

emissione termoionica (metodo più semplice ed utilizzato) o per emissione per effetto di campo. Gli elettroni subiscono un'accelerazione da parte di un potenziale che varia tra 0,3 e 30 KV, dopo di che il fascio attraversa un condensatore (lente condensatrice elettrostatica o magnetica) e viene focalizzato e fatto scorrere sul campione, secondo linee parallele ravvicinate, in modo che possa scansionarne una piccola porzione di superficie (fig. 41); il volume

di interazione varia da 1 a 50 nm e ha un diametro di 1  $\mu\text{m}$  circa. Il fascio elettronico, impattando sul campione produce differenti segnali, raccolti da appositi rivelatori: elettroni secondari, elettroni retrodiffusi, raggi X, catodoluminescenza ed elettroni assorbiti dal campione. Grazie all'elevata profondità di campo le immagini che si ottengono appaiono tridimensionali, con una risoluzione che raggiunge i 2,5  $\text{\AA}$  (fig. 42; Klein 2003). Le informazioni che si ottengono sono sulla natura e sulle proprietà della superficie e degli strati sottostanti di un campione solido.



**Figura 42** Immagine al SEM di cristalli di condodrite ricca in ferro (<http://www.catalogomultimediale.unina.it>).

I segnali principali sono:

- gli elettroni secondari: essi provengono da una profondità di pochi nanometri e derivano dal fascio primario e dall'interazione degli elettroni retrodiffusi con quelli di valenza appartenenti al campione e hanno un'energia minore o uguale a 50 eV. Danno informazioni sulla topografia del campione e sulla presenza di campi magnetici o elettrici. Vengono rilevati da un fototubo preceduto da un acceleratore e l'immagine che si ottiene appare in rilievo;
- gli elettroni retrodiffusi: derivano dalle interazioni che hanno luogo tra fascio incidente e nuclei degli atomi del campione e hanno un'energia maggiore di 50 eV. La loro intensità può essere relazionata al numero atomico degli elementi presenti nel campione: al crescere del numero atomico aumenta il numero di elettroni retrodiffusi. Le informazioni che forniscono riguardano, quindi, il numero atomico medio degli atomi presenti sulla porzione di superficie scansionata, la topografia e la struttura cristallina;
- i raggi X: rilevati comunemente tramite uno spettrometro a dispersione di energia. Essi forniscono un'analisi chimica qualitativa del campione.

## 2.7 Cenni sull'organizzazione di un istituto gemmologico

Le attività svolte da un istituto gemmologico sono principalmente volte all'analisi di pietre sciolte e montate, attraverso l'uso di tecnologie e macchinari specifici, al fine di stilare dei report sulle caratteristiche delle gemme oggetto di studio. I principali ambiti di analisi durante la stesura dei report riguardano questioni legate ai seguenti fattori:

- la tipologia di pietra analizzata;
- l'autenticità di una pietra, per il riconoscimento di eventuali imitazioni o prodotti di sintesi;
- la presenza di trattamenti effettuati per modificare il colore della pietra, al fine di renderlo più gradevole, quali irraggiamento, infiltrazioni, ecc.;
- l'origine della pietra, la sua provenienza geografica che in alcuni casi ne può aumentare il valore;
- la valutazione del valore economico o expertise.

In questi ultimi anni il trend delle analisi si è rafforzato sui diamanti, che rappresentano l'80-85% del materiale gemmologico di cui si richiede un report; questo è legato al fatto che il report di un diamante consente anche di dare un valore economico alla pietra, mentre per quanto riguarda la gemme di colore si riportano autenticità e trattamento, a volte l'origine, che sono informazioni che non danno un'identificazione economica.

Oltre all'esperienza e alla preparazione dei tecnici di laboratorio, sono fondamentali per lo svolgimento di queste tipologie di ricerche, macchinari specifici come microscopi, rifrattometri, microscopi, colorimetri, bilance, ecc. e in alcuni casi strumentazioni più tecnologicamente avanzate quali spettrofotometri UV-Visibile e IR, EDXRF, ecc.

Una criticità nell'affrontare la fase di *start-up* di un laboratorio di gemmologia è relativa al costo elevato dei macchinari necessari all'analisi delle pietre e alla realizzazione dei report. Tali costi fanno però riferimento a strumentazioni che risentono più lentamente del processo di obsolescenza e hanno in media una vita operativa che in alcuni casi può facilmente superare i dieci anni. E' per questo che, a differenza di altre realtà imprenditoriali, nel caso dell'istituto di gemmologia, un investimento iniziale elevato è seguito da una sostanziale stabilizzazione dei costi relativi all'acquisto di nuova strumentazione.

Un altro vantaggio relativo agli investimenti per la strumentazione di base è il costo operativo mediamente basso delle singole macchine, che non presentano normalmente parti consumabili o usurabili nel breve e medio periodo.

Oltre al costo dei macchinari, i vari altri costi sono relativi, come per la maggior parte delle imprese, all'affitto dei locali, alle utenze, ai rifornimenti di materiale, ai dipendenti, alla manutenzione, ecc.

Attualmente non è presente un Ordine Nazionale dei Gemmologi e non è quindi ancora necessario avere una particolare qualifica accademica per poter avviare un laboratorio gemmologico. Oltre all'esame per l'abilitazione alla qualifica di perito in preziosi, all'interno di un istituto di gemmologia è fondamentale aver conseguito un diploma di gemmologia, che garantisce una preparazione sufficiente a poter effettuare analisi sulle pietre. In Italia è possibile ottenere tale qualifica presso l'I.G.I., l'Istituto Gemmologico Internazionale, che lo rilascia a coloro che sostengono con successo l'esame di abilitazione, che si svolge al termine di una serie di corsi riguardanti i vari campi di applicazione gemmologica.

Parte integrante della formazione di un gemmologo è l'aggiornamento continuo, attraverso corsi specifici e specialistici e i periodici confronti con la comunità dei gemmologi italiana e internazionale, attraverso conferenze, riviste e altre pubblicazioni del settore.

Oltre alla formazione "accademica" è necessario per un gemmologo conoscere approfonditamente gli strumenti e i macchinari a sua disposizione, valutandone le specifiche tecniche e conoscendone approfonditamente sia il software che l'hardware.

## **CAPITOLO 3 - RISULTATI**

I risultati che verranno mostrati in questo lavoro sono stati ottenuti analizzando, prima con strumentazione standard e successivamente con tecniche più specifiche, 73 campioni di tormaline Paraiba, di cui 63 provenienti dal Brasile, 4 provenienti dalla Nigeria e 6 dal Mozambico, oltre a 50 campioni di tormaline di altri colori, per la gran parte appartenenti alla specie elbaite: 23 elbaiti azzurre e blu, 10 elbaiti verdi, 6 elbaiti gialle, 7 elbaiti rosa e rosse, 2 sciorli, 1 elbaite verde-giallino e 1 elbaite policroma (sezione di un grezzo con la caratteristica colorazione anguria, rosso-bianco-verde spostandosi dal centro verso l'esterno).

Le tormaline Paraiba provenienti dal Brasile erano di dimensioni estremamente ridotte, da un minimo di 0,08 ct a un massimo di 0,38 ct; quelle provenienti dal Mozambico avevano dimensioni variabili da 0,72 a 2,98 carati; quelle nigeriane invece avevano un peso che andava da 0,60 a 0,31 carati. Le tormaline di altri colori avevano carature maggiori, arrivando anche a quasi 5 carati. I tagli erano vari, prevalentemente composti (ovale, brillante, goccia, triangolo, ottagonale) e numerosi cabochon.

La maggior parte dei risultati riportati sono relativi alle pietre di caratura maggiore, in quanto sulle gemme di dimensioni troppo limitate non è stato possibile effettuare tutte le analisi; per questo motivo sulle tormaline Paraiba brasiliane che non superavano il peso di 0,10 carati è stata fatta solamente l'analisi chimica qualitativa con la fluorescenza ai raggi X.

Alla fine della tesi sono riportate le schede complete con i risultati delle analisi e le valutazioni su colore e taglio fatte per alcune delle pietre utilizzate.

### **3.1 Analisi standard**

#### **3.1.1 Densità**

Per i campioni con caratura superiore allo 0,50 è stato utilizzato il metodo della bilancia idrostatica, mentre per gli altri è stato necessario ricorrere al metodo dei liquidi pesanti, quindi si è ottenuto un valore meno preciso, sebbene abbastanza indicativo.

Tutti i campioni pesati hanno mostrato una densità che coincide con quella tipica delle tormaline, di seguito sono riportati i valori medi delle diverse famiglie di campioni:

- Tormaline Paraiba Brasile:  $3,05 < \rho < 3,52 \text{ g/cm}^3$ ;
- Tormaline Paraiba Mozambico:  $3,07 \text{ g/cm}^3$ ;
- Tormaline Paraiba Nigeria: circa  $3,05 \text{ g/cm}^3$ ;
- Tormaline rosse e rosa:  $3,03 \text{ g/cm}^3$ ;
- Tormaline gialle:  $3,10 \text{ g/cm}^3$ ;
- Tormaline azzurre e blu:  $3,09 \text{ g/cm}^3$ ;
- Tormaline verdi:  $3,05 \text{ g/cm}^3$ ;
- Tormalina verde-giallino:  $3,04 \text{ g/cm}^3$ ;
- Tormalina policroma:  $3,01 \text{ g/cm}^3$ ;
- Tormaline nero-verdi:  $3,13 \text{ g/cm}^3$ .

Da questi primi dati è possibile vedere che le tormaline nere sono quelle con la densità maggiore, mentre quelle policrome quelle con densità minore; in generale i valori delle tormaline Paraiba delle diverse località sono piuttosto simili, questo parametro non permette quindi una prima distinzione dell'origine. Inoltre i dati misurati sono molto simili a quelli ottenuti per le altre colorazioni, sebbene le tormaline azzurre e blu, che sono quelle più simili per colore alle tormaline Paraiba, presentino dei valori più alti.

### 3.1.2 Indici di rifrazione

Le pietre analizzate sono risultate essere tutte birifrangenti uniassiche negative e gli indici di rifrazione misurati sui campioni rientrano tutti nei valori tipici delle tormaline. Di seguito sono riportati i valori medi (il valore minimo e quello massimo misurati sia per l'indice  $\epsilon$  che per l'indice  $\omega$ ) delle diverse famiglie di campioni:

- Tormaline Paraiba Brasile:  $\epsilon = 1,615-1,625$   $\omega = 1,635-1,640$  - birifrangenza media: 0,019;
- Tormaline Paraiba Mozambico:  $\epsilon = 1,615-1,618$   $\omega = 1,635-1,639$  - birifrangenza media: 0,020;
- Tormaline Paraiba Nigeria:  $\epsilon = 1,615-1,618$   $\omega = 1,632-1,635$  - birifrangenza media: 0,018;
- Tormaline rosse e rosa:  $\epsilon = 1,618-1,621$   $\omega = 1,639-1,640$  - birifrangenza media: 0,020;
- Tormaline gialle:  $\epsilon = 1,618-1,626$   $\omega = 1,638-1,644$  - birifrangenza media: 0,020;
- Tormaline azzurre e blu:  $\epsilon = 1,615-1,630$   $\omega = 1,630-1,646$  - birifrangenza media: 0,020;
- Tormaline verdi:  $\epsilon = 1,615-1,622$   $\omega = 1,620-1,641$  - birifrangenza media: 0,017;

- Tormalina verde-giallino:  $\epsilon = 1,618$   $\omega = 1,634$  - birifrangenza: 0,016;
- Tormaline nero-verdi:  $\epsilon = 1,624-1,625$   $\omega = 1,644-1,647$  - birifrangenza media: 0,021

I valori ottenuti sono abbastanza variabili, i campioni con gli indici di rifrazione più alti sono le tormaline giallo-oro e quelle nere, mentre quelli con gli indici più bassi sono le tormaline Paraiba e le tormaline verdi, per quanto riguarda l'indice  $\epsilon$ , e le tormaline Paraiba nigeriane e quella verde giallino per quanto concerne l'indice  $\omega$ . La maggior parte delle famiglie ha una birifrangenza media di 0,020, le tormaline verdi e quella verde-giallino mostrano i valori più bassi, rispettivamente 0,017 e 0,016.

In ogni caso gli indici di rifrazione non presentano valori costanti all'interno delle varie famiglie di campioni, quindi non è possibile, attraverso questo parametro, una preliminare distinzione.

### 3.1.3 Pleocroismo e colore

Grazie all'utilizzo del dicroscopio è stato possibile individuare gli eventuali colori pleocroici dei vari campioni. Quello che è risultato da questa analisi è che:

- i campioni di tormalina Paraiba brasiliani, i cui colori variano da azzurro a blu verdastro, a blu violaceo, a verde bluastro, presentano un pleocroismo molto debole, con colori dicroici difficilmente distinguibili;
- lo stesso vale per i campioni mozambicani, di colore da blu chiaro a blu verdastro, a viola, e per quelli nigeriani, di colore blu chiaro e blu verdastro;
- le pietre di colore verde hanno un forte pleocroismo, con colori dicroici verde e marrone;
- le pietre rosse hanno un pleocroismo moderato, i colori dicroici sono rosso e rosa;
- le pietre blu presentano un pleocroismo moderato con colori dicroici blu e azzurro;
- le pietre gialle hanno pleocroismo debole ma si riescono a identificare i colori dicroici che sono giallo e giallo pallido;
- le pietre nere presentano un forte pleocroismo con colori dicroici nero e verde scuro.

### **3.1.4 Bande di assorbimento**

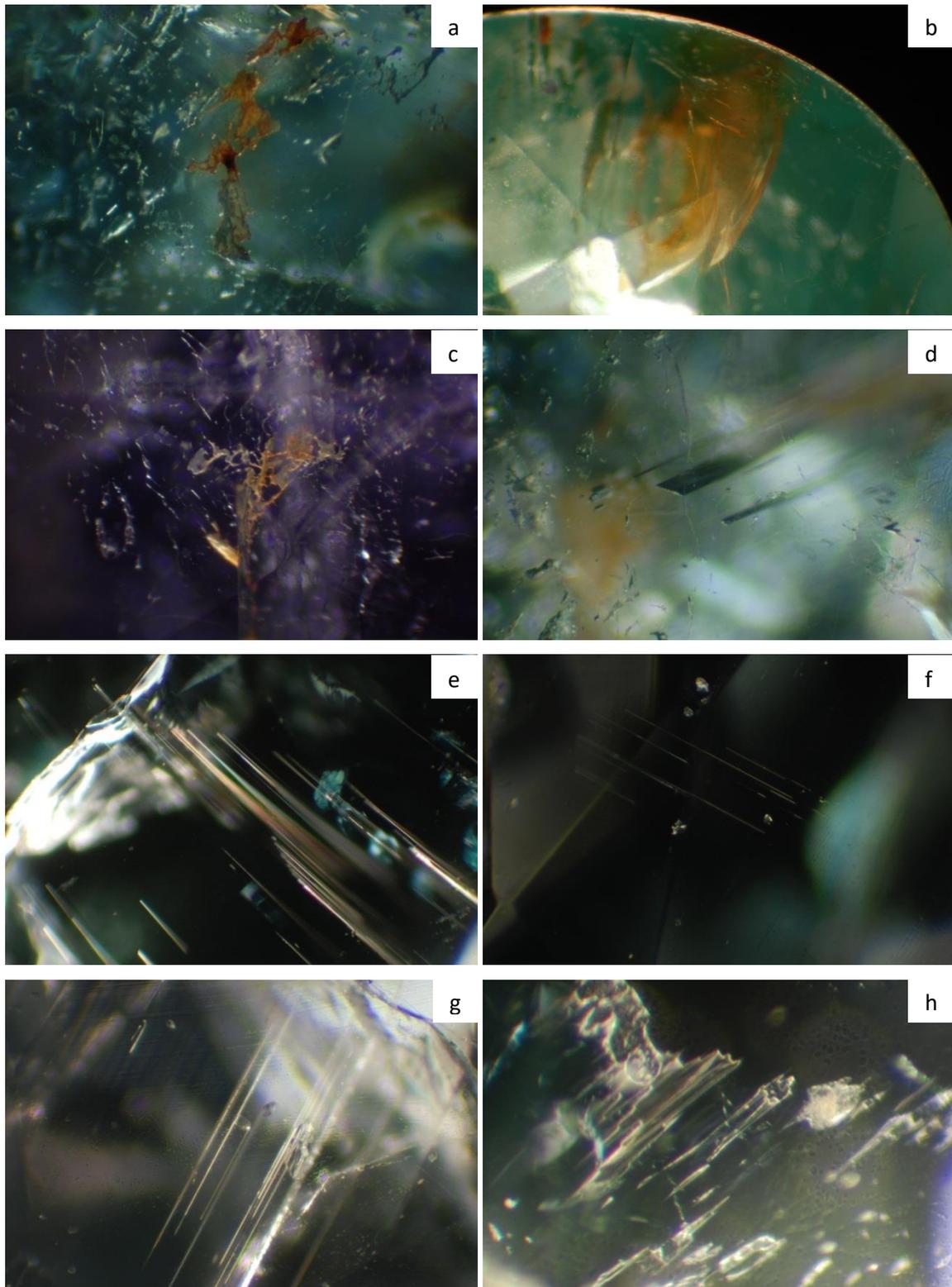
Per vedere lo spettro di assorbimento dei campioni utilizzati in questo lavoro è stato utilizzato un spettrometro portatile, che dà delle indicazioni orientative, non fornendo valori precisi. Di seguito verranno riportate le osservazioni fatte:

- le tormaline Paraiba, in generale, mostrano una banda di assorbimento abbastanza grande nella parte centrale e finale del rosso, il campione viola ha una banda di assorbimento anche nel verde;
- le tormaline gialle presentano una banda di assorbimento di dimensioni abbastanza ridotte al passaggio tra arancione e rosso e una banda che copre il blu e il viola;
- le tormaline azzurre e blu hanno una banda di assorbimento nel rosso e alcune piccole bande tra blu e verde;
- le tormaline rosse e rosa mostrano delle bande di assorbimento nel verde e nel blu;
- le tormaline verdi hanno una grossa banda di assorbimento nel rosso e dei piccoli assorbimenti tra blu e viola.

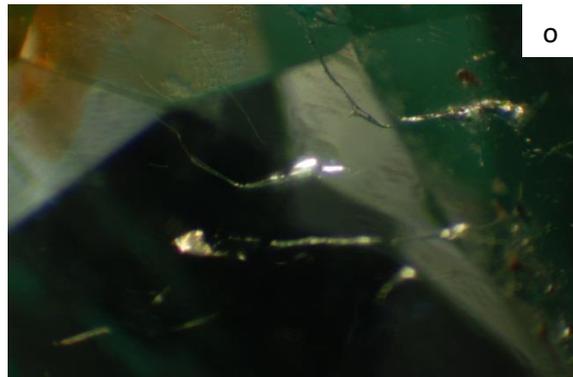
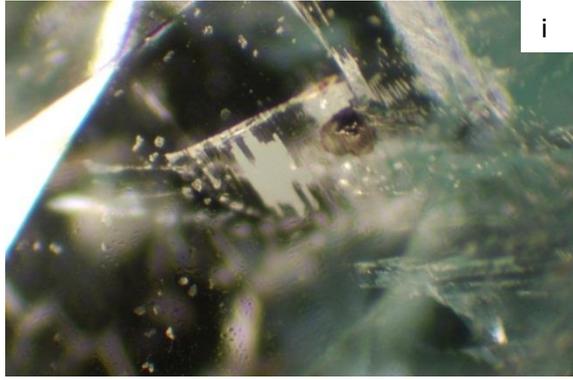
### **3.1.5 Inclusioni**

Effettuando l'analisi al microscopio è stato possibile osservare le caratteristiche interne dei campioni a disposizione per questo studio. Le inclusioni individuate sono quelle caratteristiche del gruppo delle tormaline (par. 1.1): tubi di crescita, trichiti, fratture, presenza di ossidi, bifasi (sebbene di dimensioni molto limitate e non ben visibili nelle foto). Questo tipo di inclusioni si riscontra in tutte le varietà di tormalina e non sono quindi diagnostiche per una determinazione di varietà.

Di seguito sono riportate alcune foto fatte con ingrandimenti vari su alcuni dei campioni (fig. 43).



**Figura 43** Foto di inclusioni all'interno di tormaline Paraiba: a., b. e c. ossidi all'interno di fratture, 15x; d. fasi cristalline, 35x; e., f., g., e h. tubi di crescita isoorientati e paralleli all'asse, 35x c; i. e l. fratture (fingerprint) con all'interno fluidi, 40x; m. frattura, 15x; n. bifase, 90x; o. trichiti, 70x.



**Figura 43** Continua.

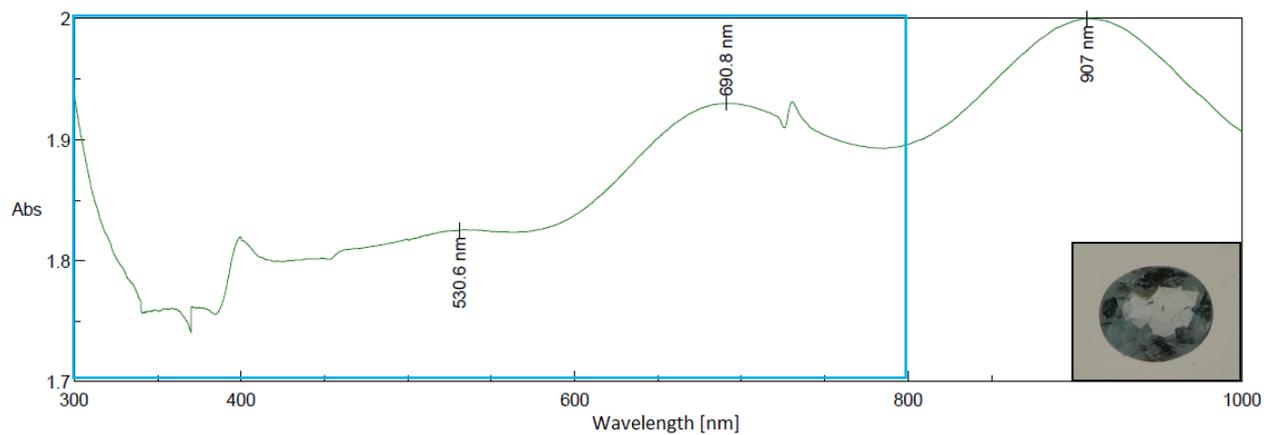
### 3.2 Spettri di assorbimento UV-Visibile

Le tormaline Paraiba brasiliane più grandi, quelle mozambicane e nigeriane e alcune tra quelle degli altri colori sono state sottoposte all'analisi spettroscopica nell'UV-Visibile.

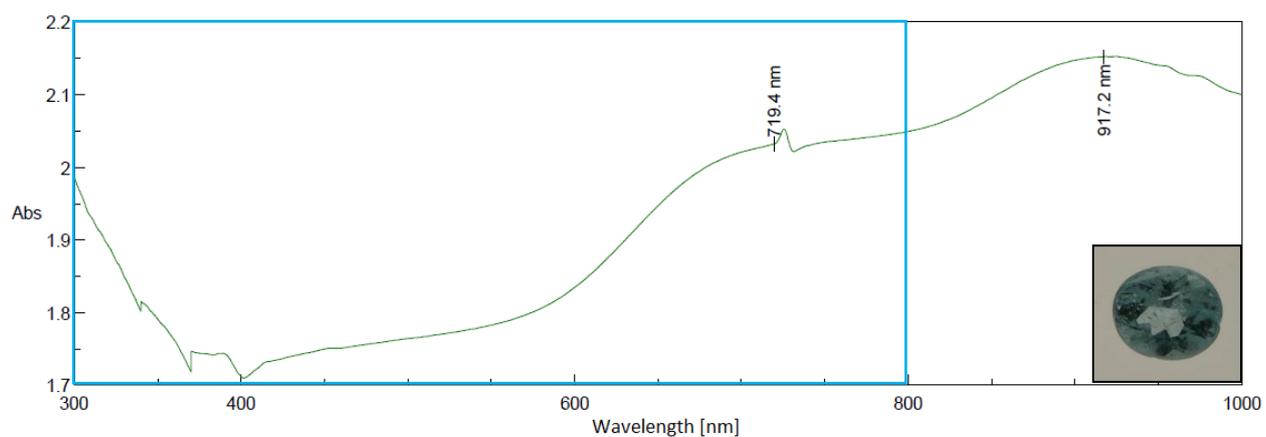
Gli spettri sono mostrati su dei grafici lunghezza d'onda/assorbanza, la posizione dei picchi indica la presenza di un particolare elemento all'interno del campione, fornendo un'analisi chimica qualitativa.

Lungo il tracciato degli spettri a volte si riscontrano diversi disturbi del segnale, più o meno evidenti a seconda dell'intensità del segnale registrata, che è possibile eliminare in parte con un'operazione di eliminazione del rumore, ossia appianando leggermente la curva. Questi difetti sono dovuti a caratteristiche strumentali e a interferenze tipiche di questo tipo di tecnologia: intorno ai 730 nm è sempre presente l'anomalia di Wood, legata a un fenomeno di risonanza; a 700, 500, 400 e 370 nm si hanno dei cambi di filtro che, se il segnale non è abbastanza forte, provocano uno spostamento, perpendicolarmente all'asse delle ascisse, della curva; a 340 nm si ha il cambio della lampada (si passa da sorgente di luce visibile a sorgente di luce ultravioletta).

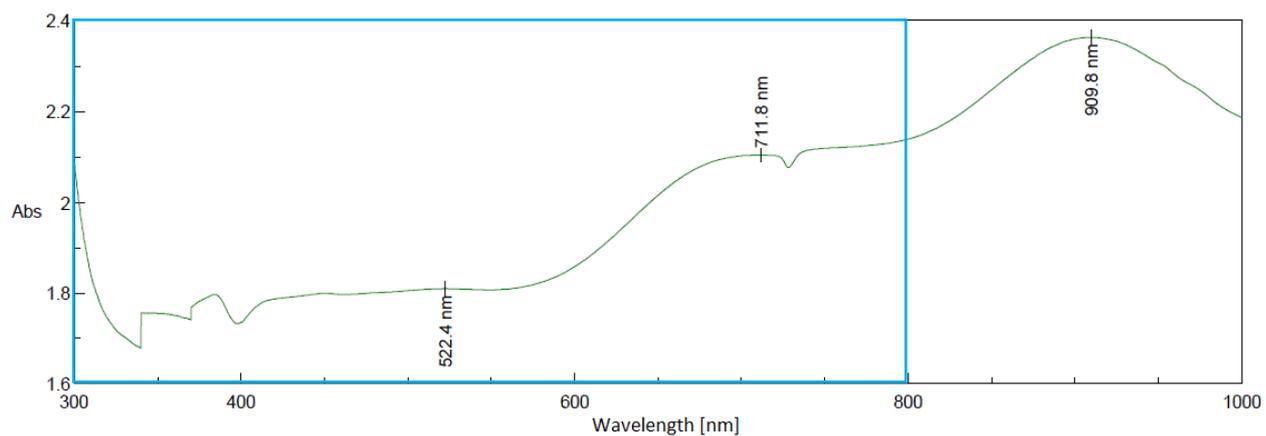
Di seguito saranno mostrati gli spettri ottenuti per alcuni campioni delle varie famiglie analizzate (figg. 44-49, 51, 53-54, 56-57, 59-60). Questi sono stati anche confrontati, oltre che tra loro, con grafici ricavati da tormaline Paraiba ottenuti da Rondeau & Delaunay (2007) e con tracciati ottenuti su diverse varietà di tormalina pubblicati sul sito della rivista *Gems & Gemology* (figg. 50, 52, 55, 58, 61).



a

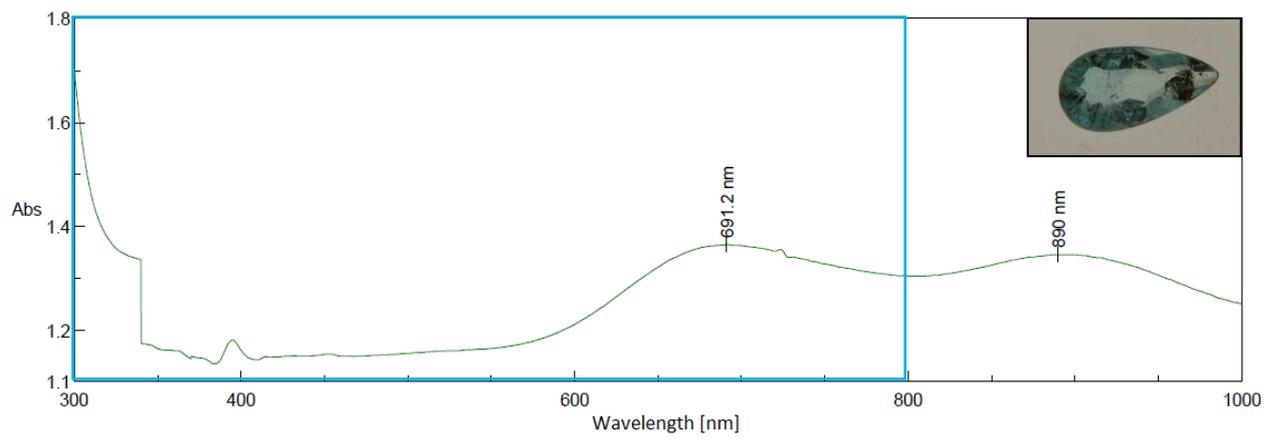


b

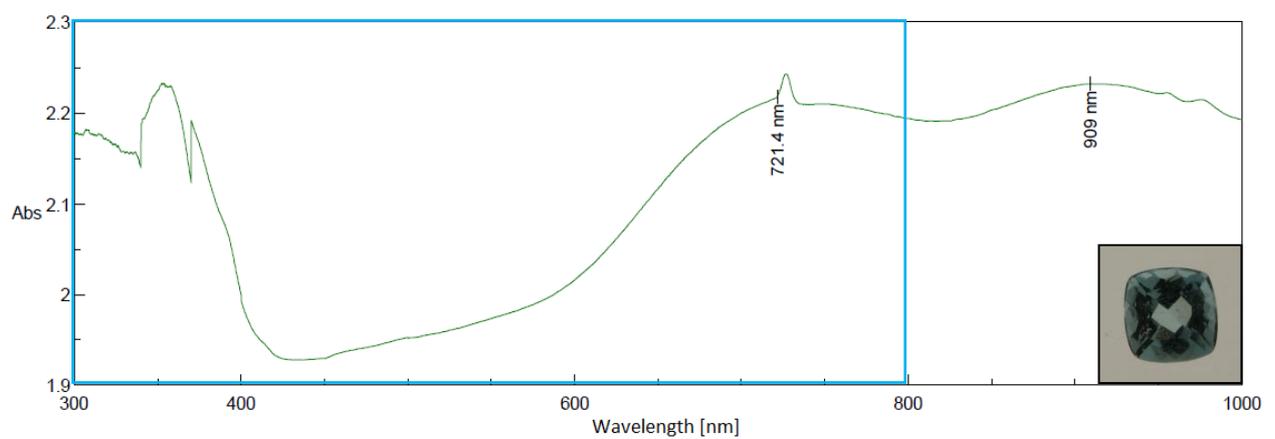


c

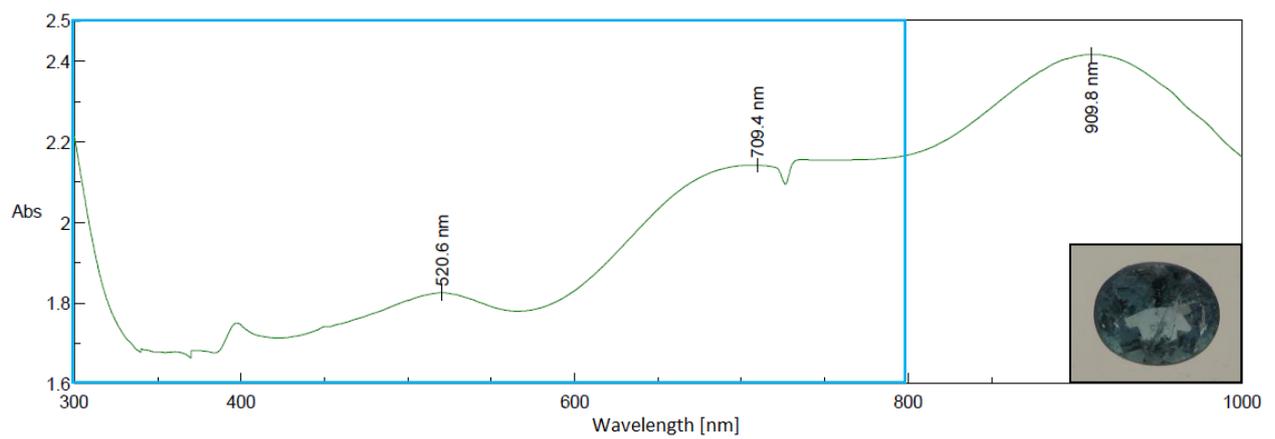
**Figura 44** Spettri ottenuti con spettrofotometria UV-Vis per tre tormaline Paraíba provenienti dal Brasile: a. ct. 0,16; b. ct. 0,17; c. ct.0,38. Il box colorato indica l'intervallo di lunghezze d'onda dello spettro preso dalla letteratura (fig. 50).



a

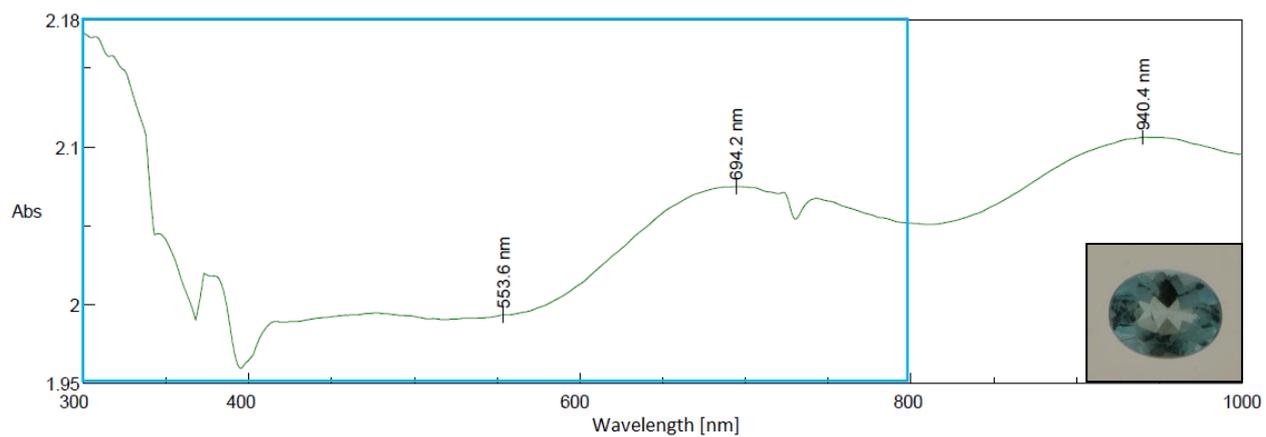


b

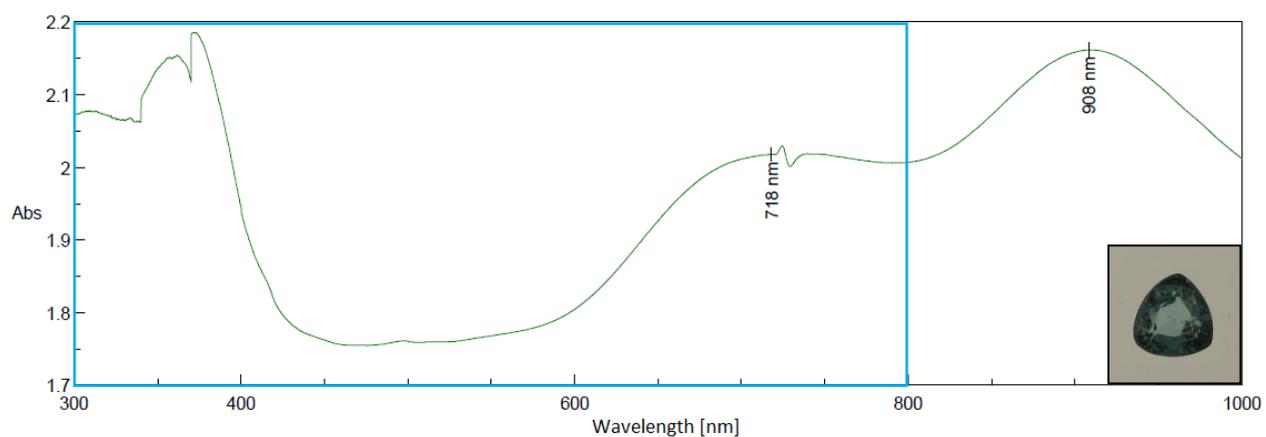


c

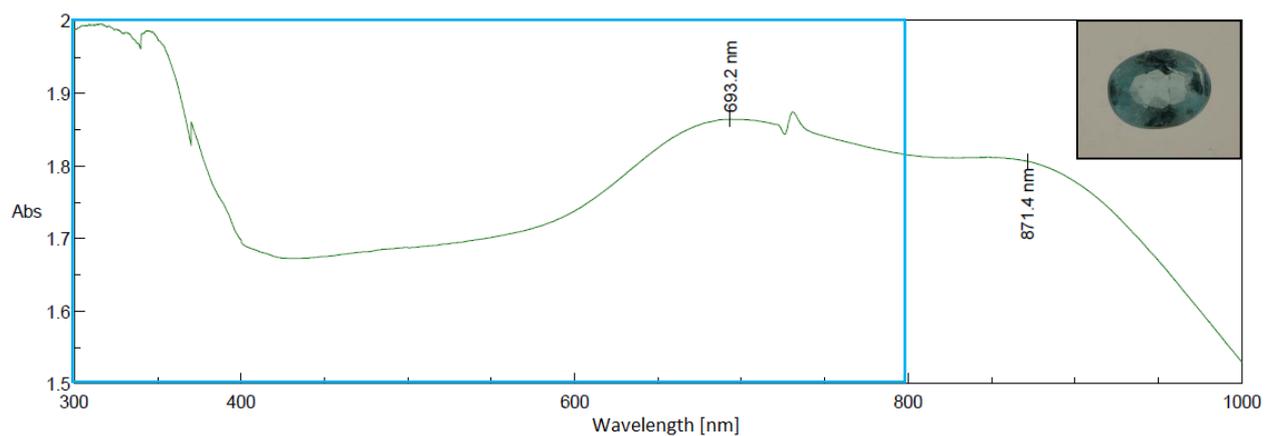
**Figura 45** Spettri ottenuti con spettrofotometria UV-Vis per tre tormaline Paraiba provenienti dal Brasile: a. ct. 0,14; b. ct. 0,16; c. ct. 0,29. Il box colorato indica l'intervallo di lunghezze d'onda dello spettro preso dalla letteratura (fig. 50).



a

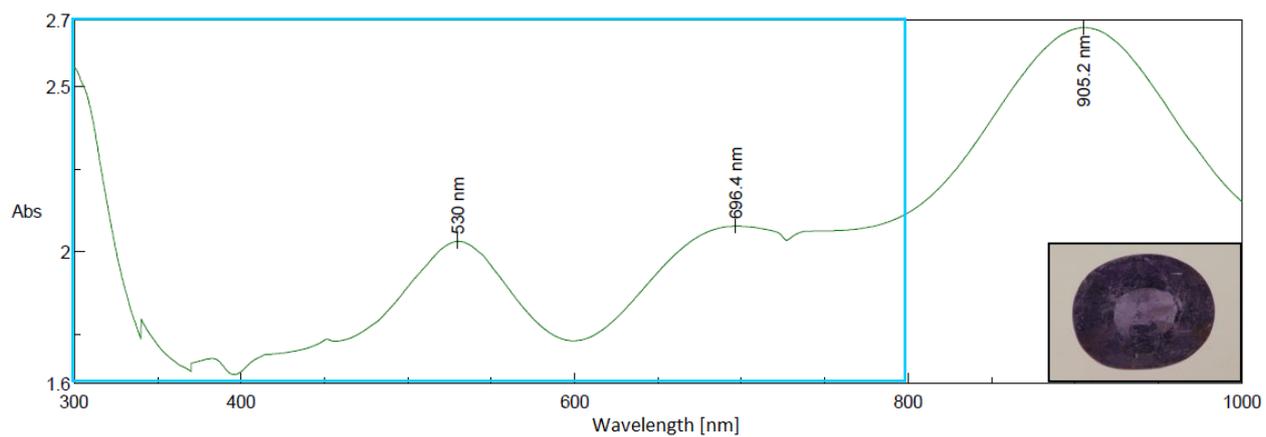


b

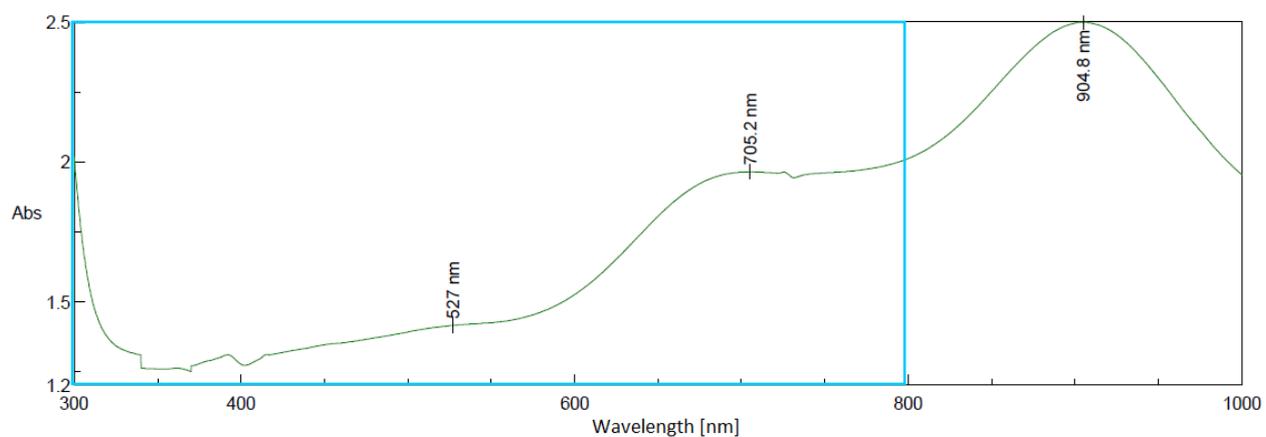


c

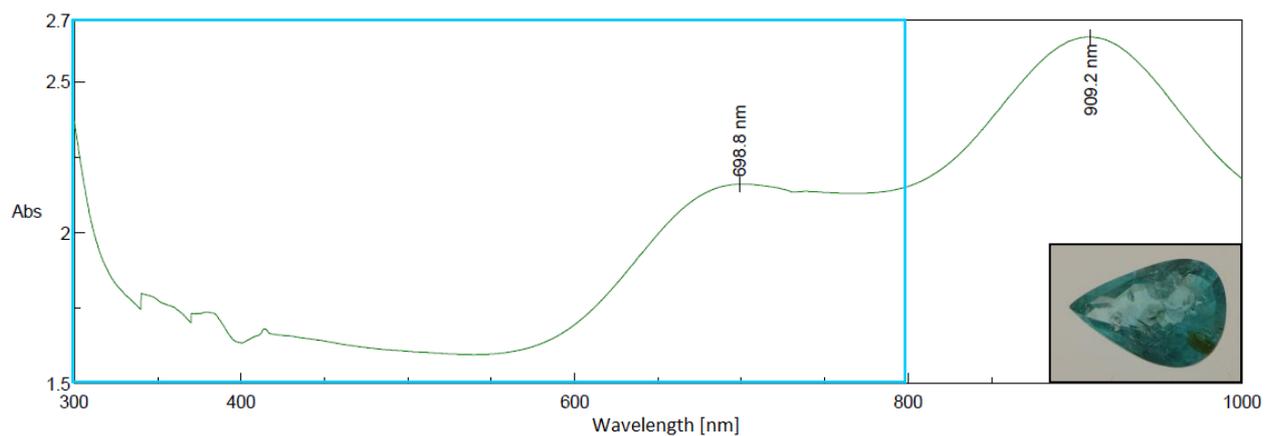
**Figura 46** Spettri ottenuti con spettrofotometria UV-Vis per tre tormaline Paraiba provenienti dal Brasile: a. ct. 0,24; b. ct. 0,12; c. ct.0,12. Il box colorato indica l'intervallo di lunghezze d'onda dello spettro preso dalla letteratura (fig. 50).



a

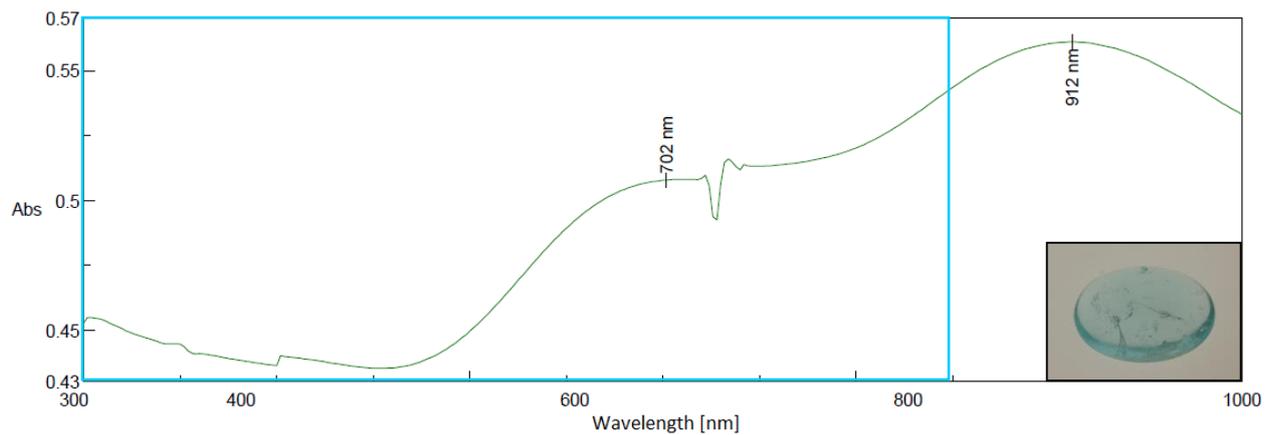


b

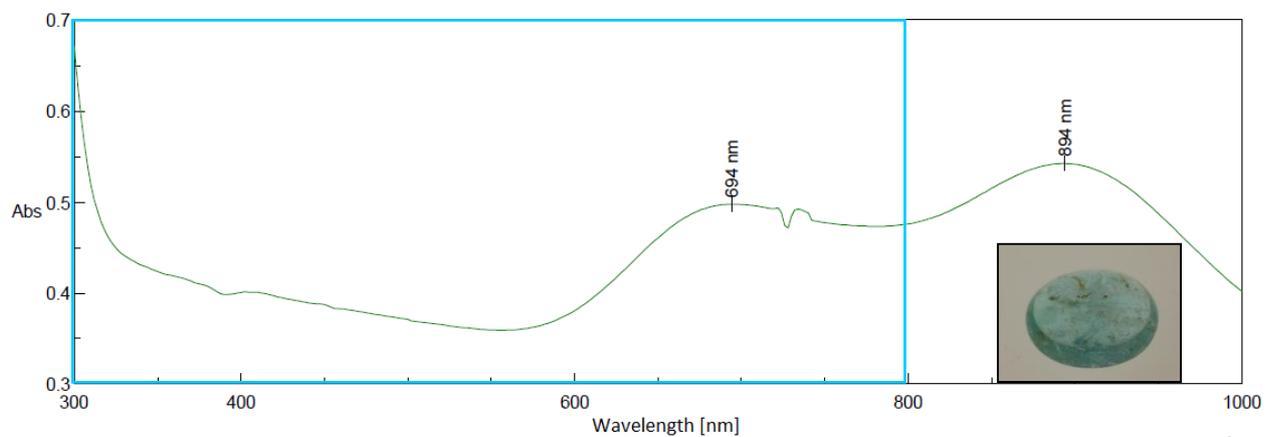


c

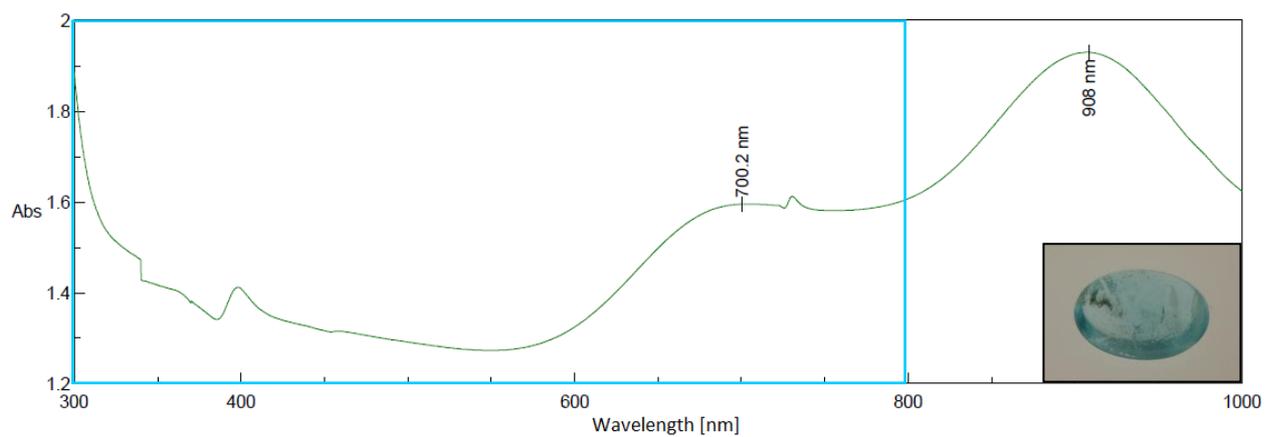
**Figura 47** Spettri ottenuti con spettrofotometria UV-Vis per tre tormaline Paraiba provenienti dal Mozambico: a. ct. 1,84 (viola); b. ct. 0,72; c. ct. 1,19. Il box colorato indica l'intervallo di lunghezze d'onda dello spettro preso dalla letteratura (fig. 50).



a

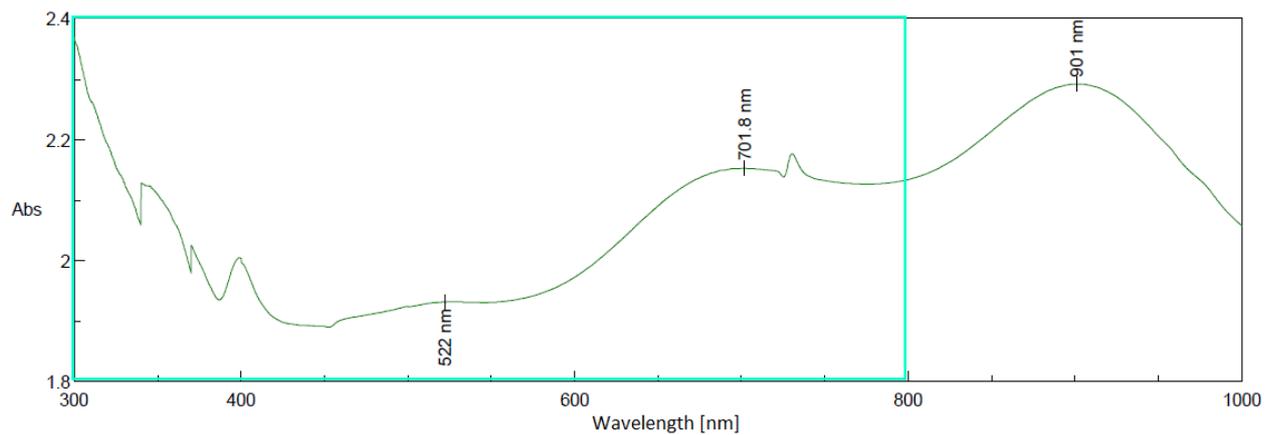


b

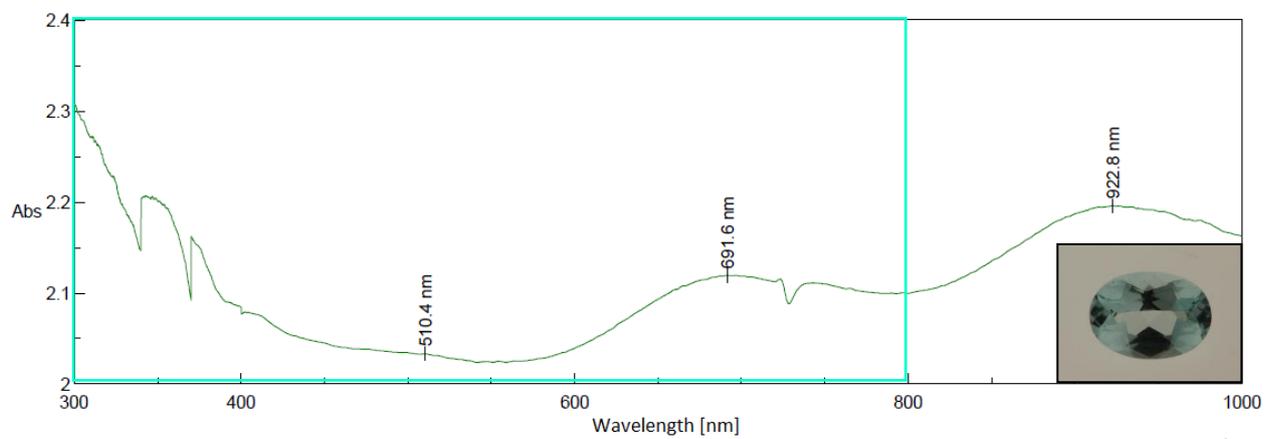


c

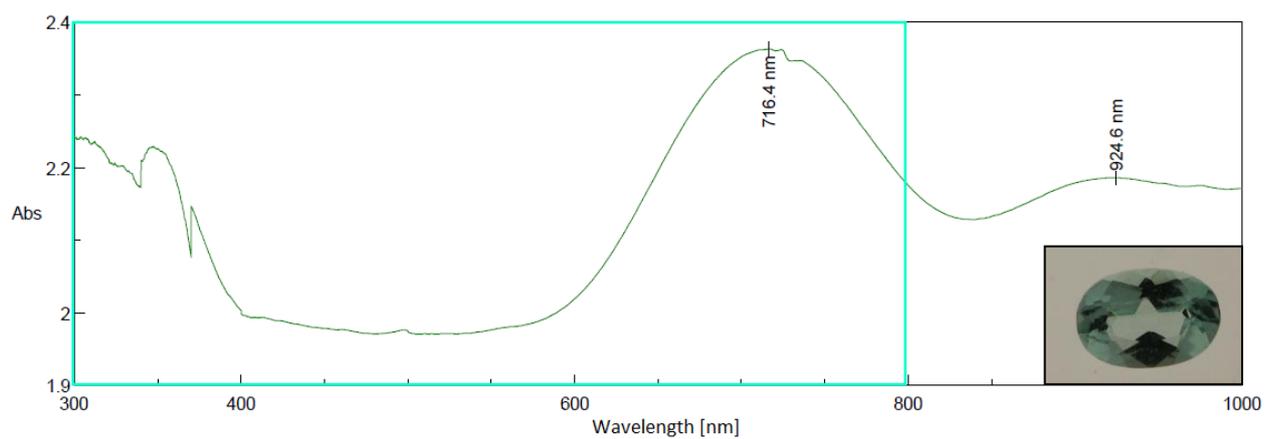
**Figura 48** Spettri ottenuti con spettrofotometria UV-Vis per tre tormaline Paraiba provenienti dal Mozambico: a. ct. 2,98; b. ct. 2,68; c. ct. 0,95. Il box colorato indica l'intervallo di lunghezze d'onda dello spettro preso dalla letteratura (fig. 50).



a

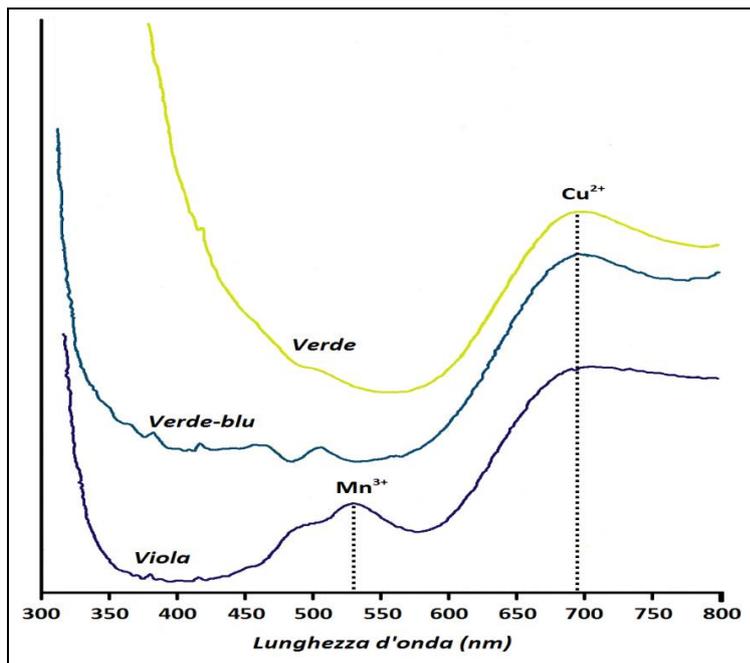


b



c

**Figura 49** Spettri ottenuti con spettrofotometria UV-Vis per tre tormaline Paraiba provenienti dalla Nigeria: a. ct. 0,60; b. ct. 0,56; c. ct. 0,32. Il box colorato indica l'intervallo di lunghezze d'onda dello spettro preso dalla letteratura (fig.50).



**Figura 50** Spettri di assorbimento nel dominio Uv-Vis di tre tormaline cuprifere con colori caratteristici (Rondeau & Delaunay 2007).

Come è possibile vedere i grafici delle tormaline Paraiba provenienti dal Brasile (figg. 44-46) hanno un andamento molto simile tra loro. Tutti presentano un primo importante picco intorno ai 900 nm, a volte un po' spostato, relazionabile al  $\text{Cu}^{2+}$  e un secondo picco dovuto anch'esso al  $\text{Cu}^{2+}$  intorno ai 700 nm. In alcuni grafici si nota la presenza, a volte più marcata e a volte più difficilmente identificabile, di un picco posizionato intorno ai 520 nm, relativo alla presenza del  $\text{Mn}^{3+}$ . Sono poi presenti, in modo variabile, altri picchi che non sono però diagnostici ai fini del nostro lavoro.

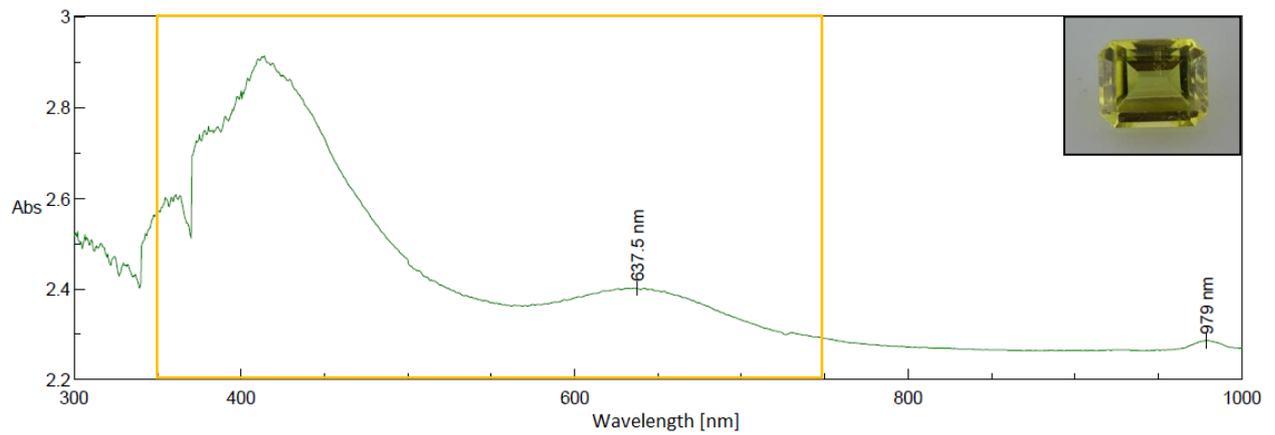
Gli spettri relativi alle tormaline Paraiba provenienti dal Mozambico (figg. 47-48) hanno andamenti estremamente simili a quelli delle pietre provenienti dal Brasile: sono sempre presenti un picco intorno ai 900 nm e uno intorno ai 700 nm relativi al rame, in alcuni campioni è chiaramente visibile la presenza del picco del manganese intorno ai 520 nm (quelli che presentano una colorazione viola o comunque più violacea).

Anche i grafici relativi alle tormaline Paraiba provenienti dalla Nigeria (fig. 49) hanno un andamento tipico di questo tipo di pietra: sono sempre presenti i due picchi del rame, anche se quello intorno a 900 nm non è sempre ben evidente come per le tormaline Paraiba provenienti dalle altre località. Il picco del manganese è estremamente piccolo, ma presente in tutti e tre i campioni.

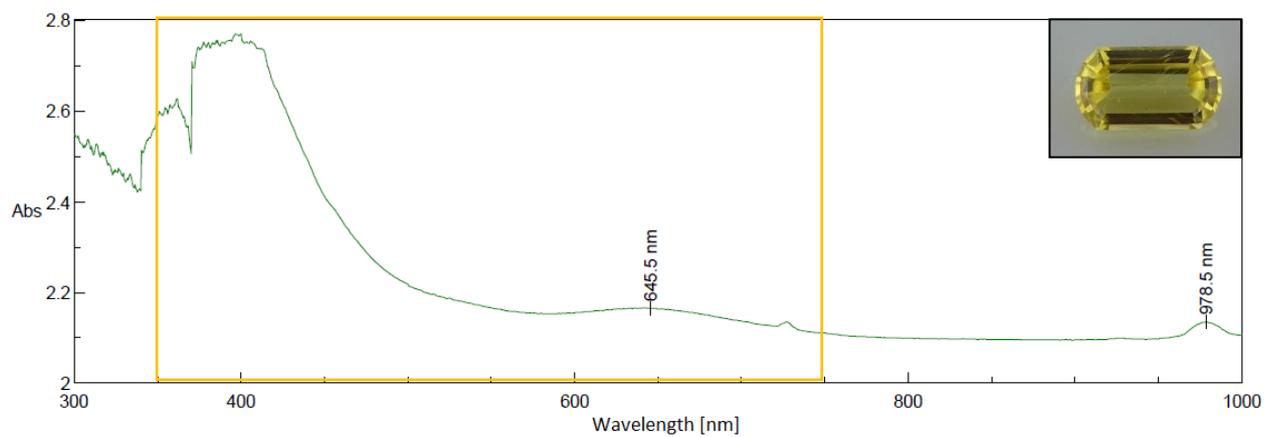
Oltre ad essere molto simile tra i campioni delle varie località analizzati in questo lavoro, l'andamento dei grafici rispecchia anche abbastanza bene quello mostrato nei lavori di

letteratura. Questo è indicativo del fatto che non è possibile, attraverso questo tipo di analisi poter fare una distinzione sulla provenienza di una tormalina Paraiba.

Gli spettri relativi a tormaline cuprifere reperiti in letteratura (fig. 50) mostrano un andamento molto simile a quelli ottenuti sui campioni utilizzati in questo lavoro.

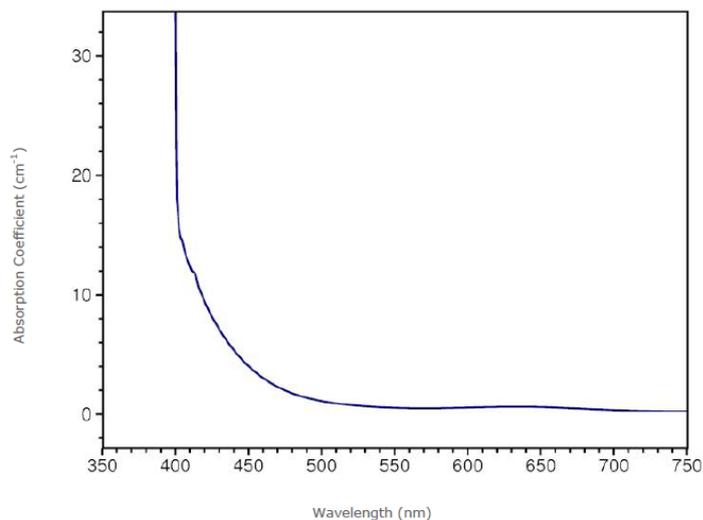


a



b

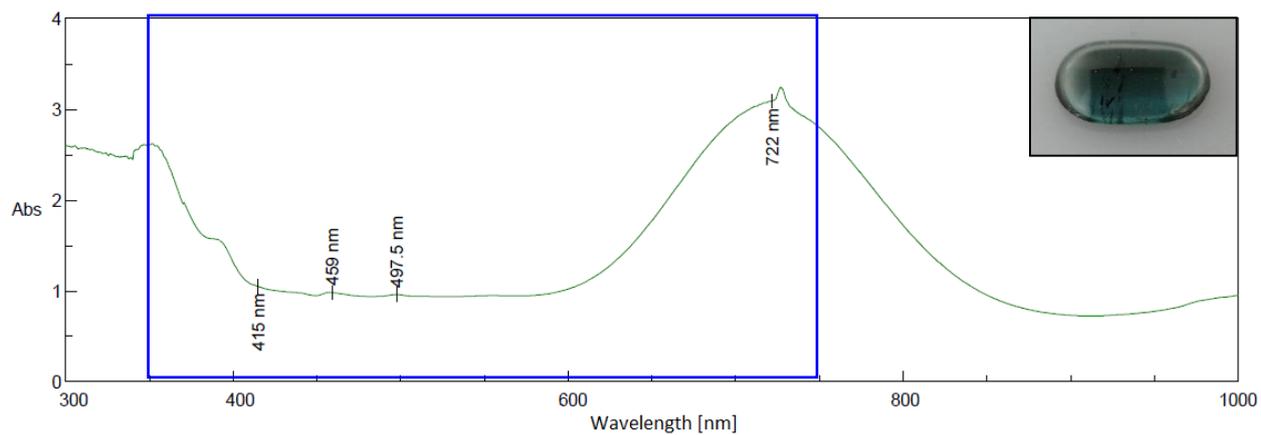
**Figura 51** Spettri ottenuti con spettrofotometria UV-Vis per due tormaline gialle provenienti dall’Africa: a. ct. 2,20; b. ct. 3,90. Il box colorato indica l’intervallo di lunghezze d’onda dello spettro preso dalla letteratura (fig. 52).



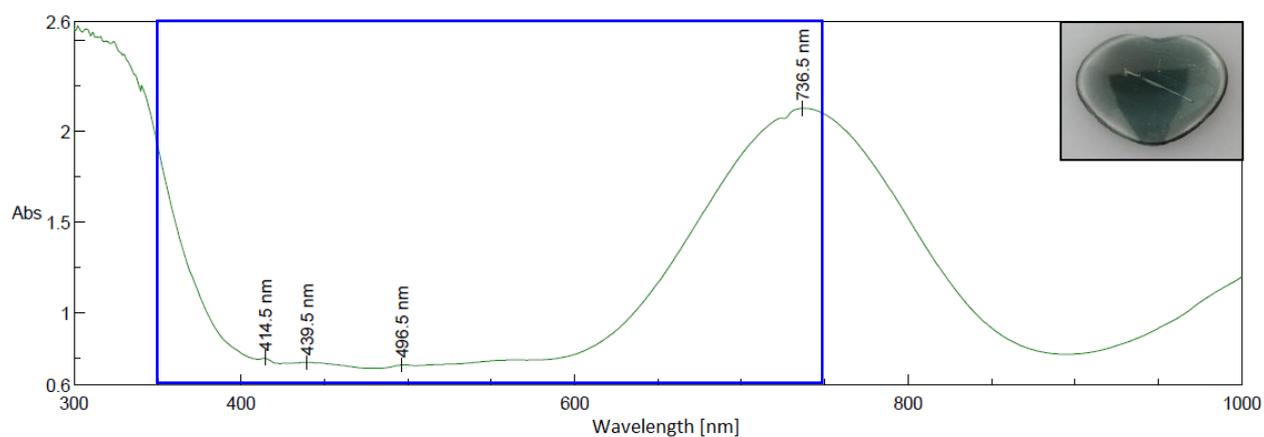
**Figura 52** Spettro UV-Vis di una tormalina gialla della collezione Gubelin, campione numero 33619 pubblicato dalla rivista Gems & Gemology

(<http://www.gia.edu/research-resources/gia-gem-database/tourmaline/>).

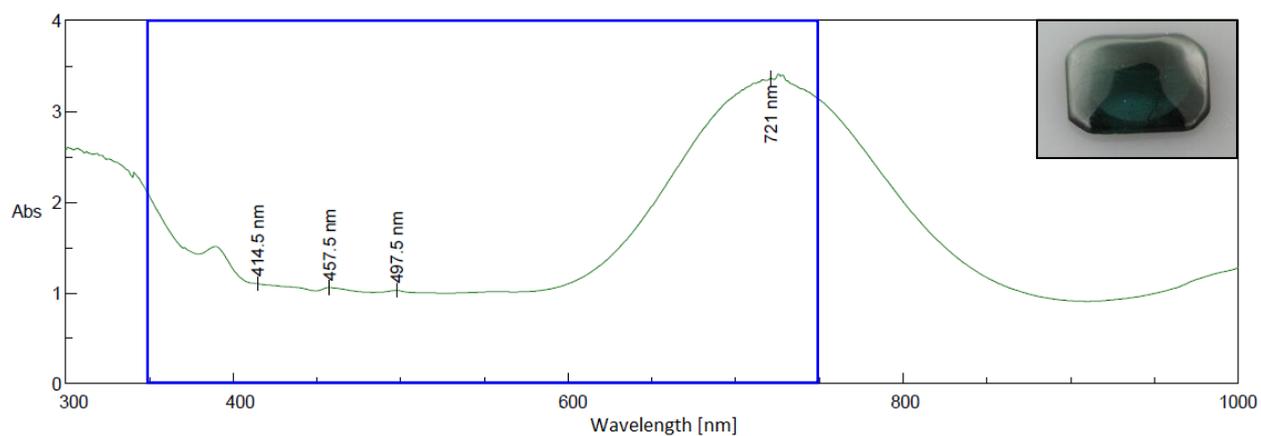
Le tormaline gialle (fig. 51) presentano uno spettro completamente differente da quello delle tormaline Paraiba. Nei due grafici sono presenti fondamentalmente tre picchi principali: uno intorno ai 970 nm, relativo alla presenza di ioni OH, uno intorno ai 730 nm, relativo alla presenza di  $\text{Fe}^{2+}$  e uno che si attesta sui 640 nm. Dopo quest'ultimo picco l'assorbanza aumenta regolarmente fino intorno ai 400 nm, da questo punto in poi il segnale diventa confuso e di difficile interpretazione. Confrontando questi grafici con uno reperito in letteratura (fig. 52), è possibile notare come l'andamento sia estremamente simile: la curva risulta molto piatta, senza picchi di altezza rilevante, se non una gobba molto bassa e ampia intorno ai 640 nm; dai 500 nm c'è una graduale salita del segnale.



a

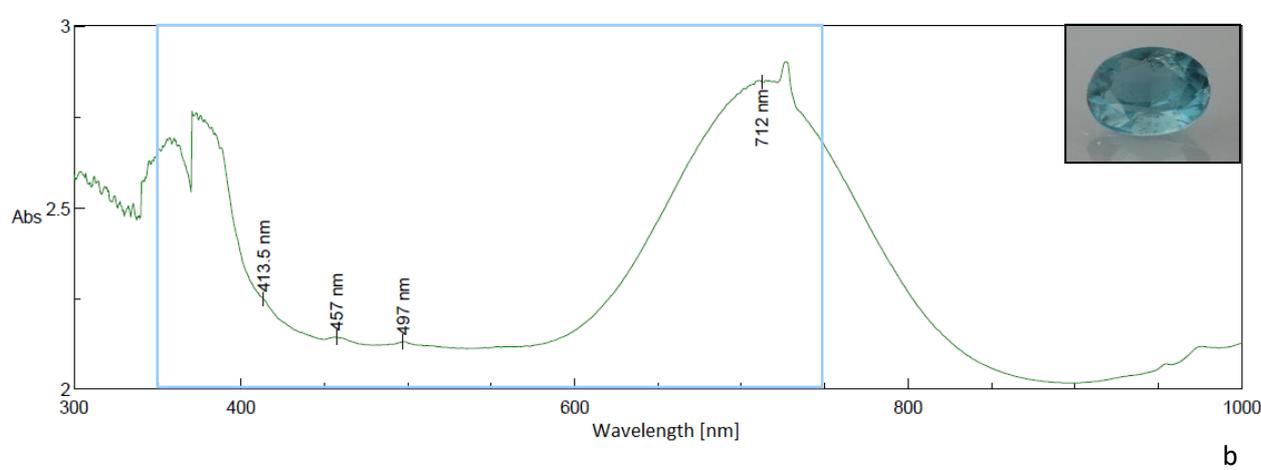
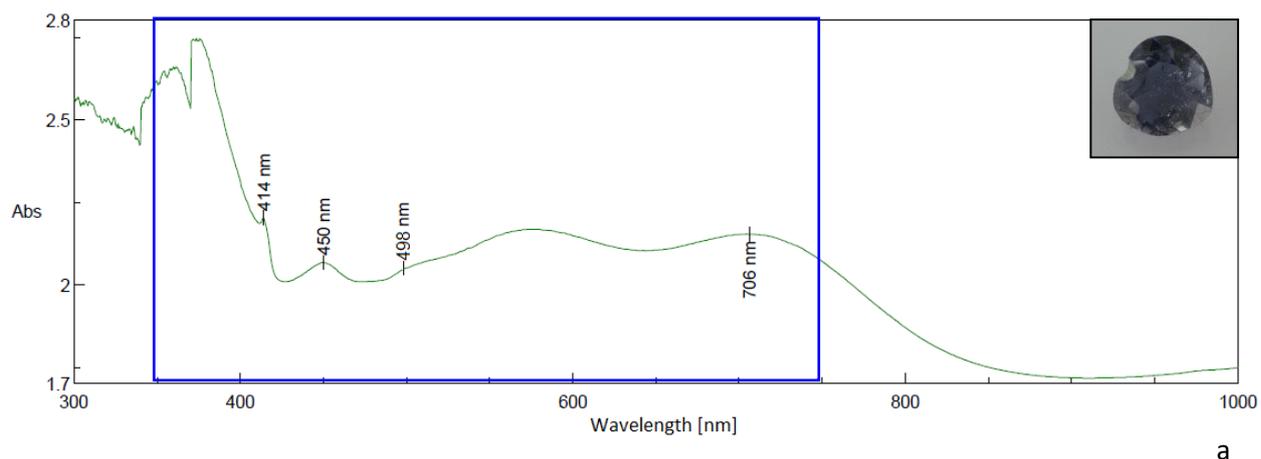


b

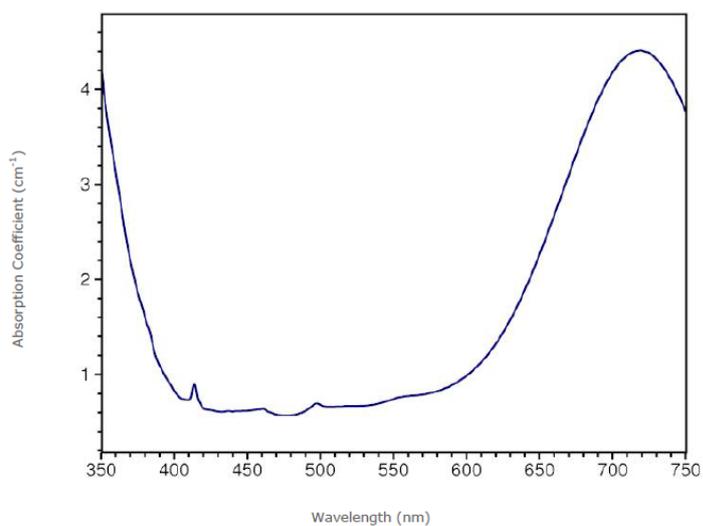


c

**Figura 53** Spettri ottenuti con spettrofotometria UV-Vis per tre tormaline blu (indicoliti): a. ct. 1,90; b. ct. 2,71; c. ct. 3,08. Il box colorato indica l'intervallo di lunghezze d'onda dello spettro preso dalla letteratura (fig. 55).



**Figura 54** Spettri ottenuti con spettrofotometria UV-Vis per due tormaline azzurre (indicoliti): a. ct. 1,02; b. ct. 1,20. Il box colorato indica l'intervallo di lunghezze d'onda dello spettro preso dalla letteratura (fig. 55).

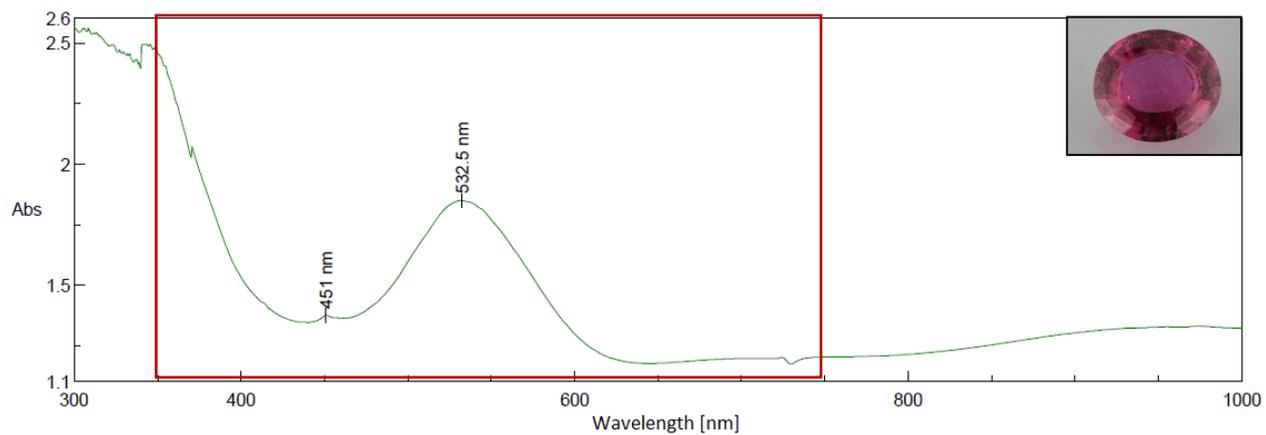


**Figura 55** Spettro UV-Vis di una indicolite della collezione Gubelin, campione numero 33672 pubblicato dalla rivista Gems & Gemology

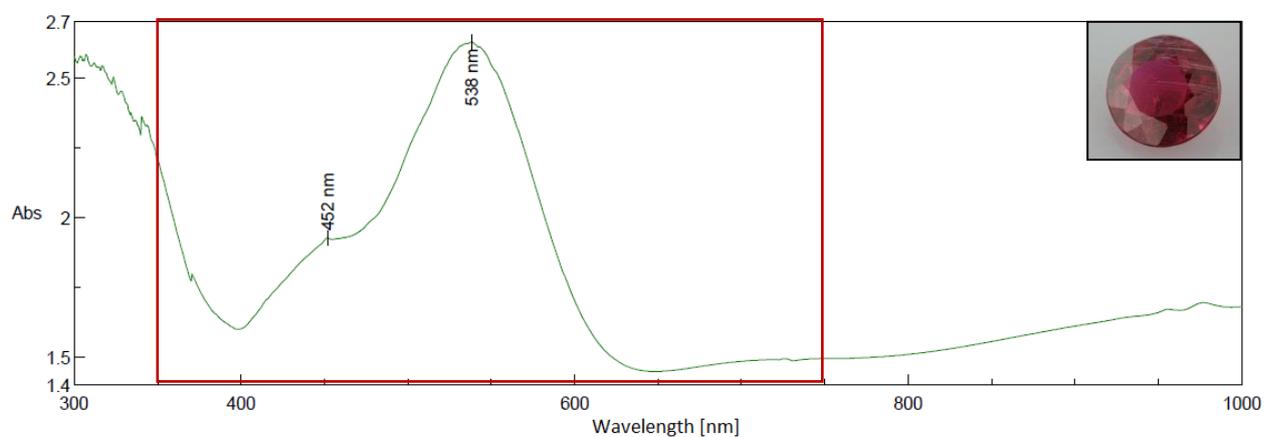
(<http://www.gia.edu/research-resources/gia-gem-database/tourmaline/>).

Le tormaline azzurre e blu (figg. 53-54) hanno uno spettro che mostra delle somiglianze con quello delle tormaline Paraiba, ma che comunque è abbastanza distinguibile. È presente un unico importante picco attestato sui 720 nm, relativo alla presenza del  $\text{Fe}^{2+}$ , che dovrebbe essere l'elemento cromoforo di questo tipo di pietra; sono presenti inoltre altri picchi di entità minore ma riconosciuti in tutti gli spettri: intorno ai 500, ai 450 e ai 410 nm. Gli ultimi due sono dovuti alla presenza di  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  rispettivamente.

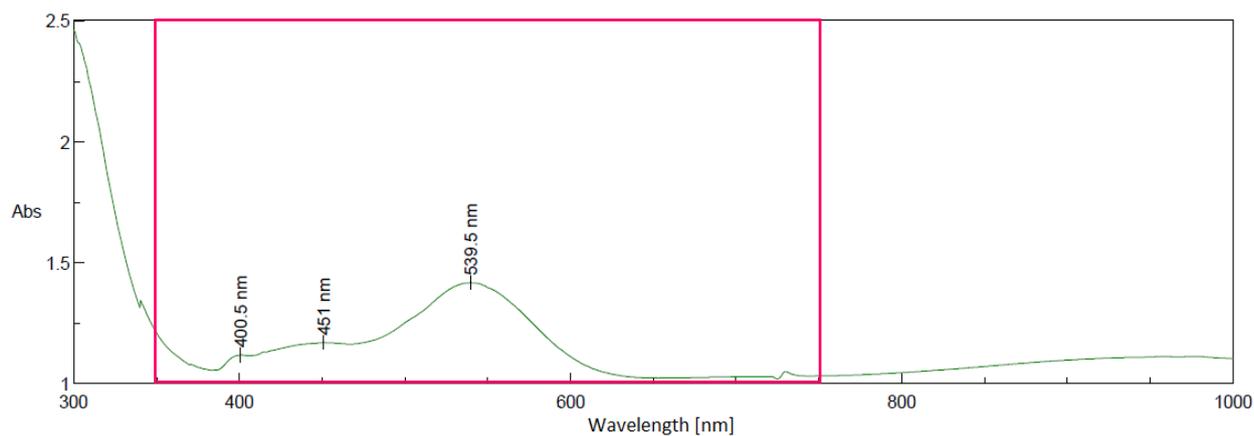
Confrontando i grafici ottenuti con quello di una tormalina indicolite preso dalla letteratura (fig. 55) si vede che l'andamento è estremamente simile, i picchi registrati sono, infatti, gli stessi.



a

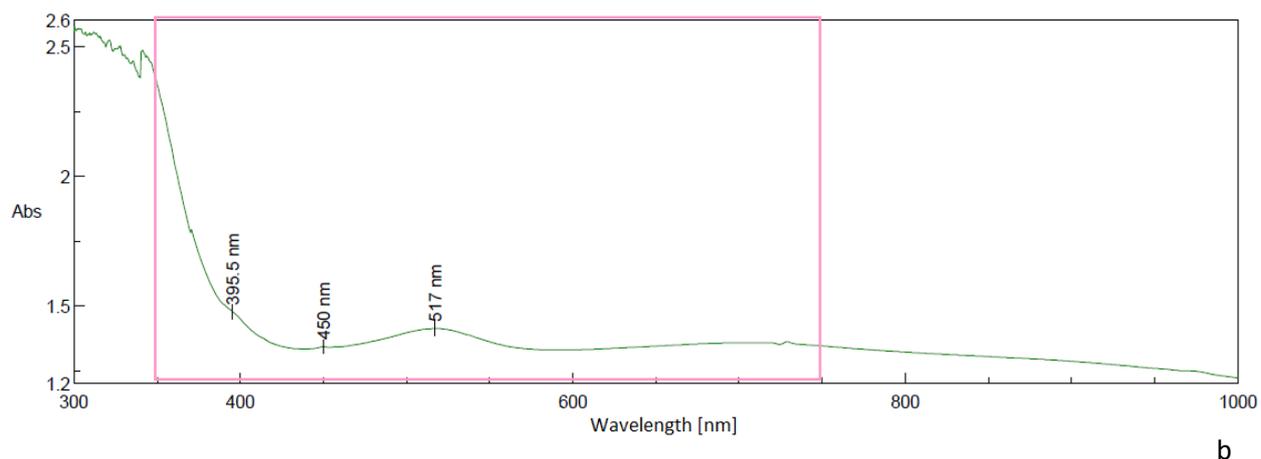


b

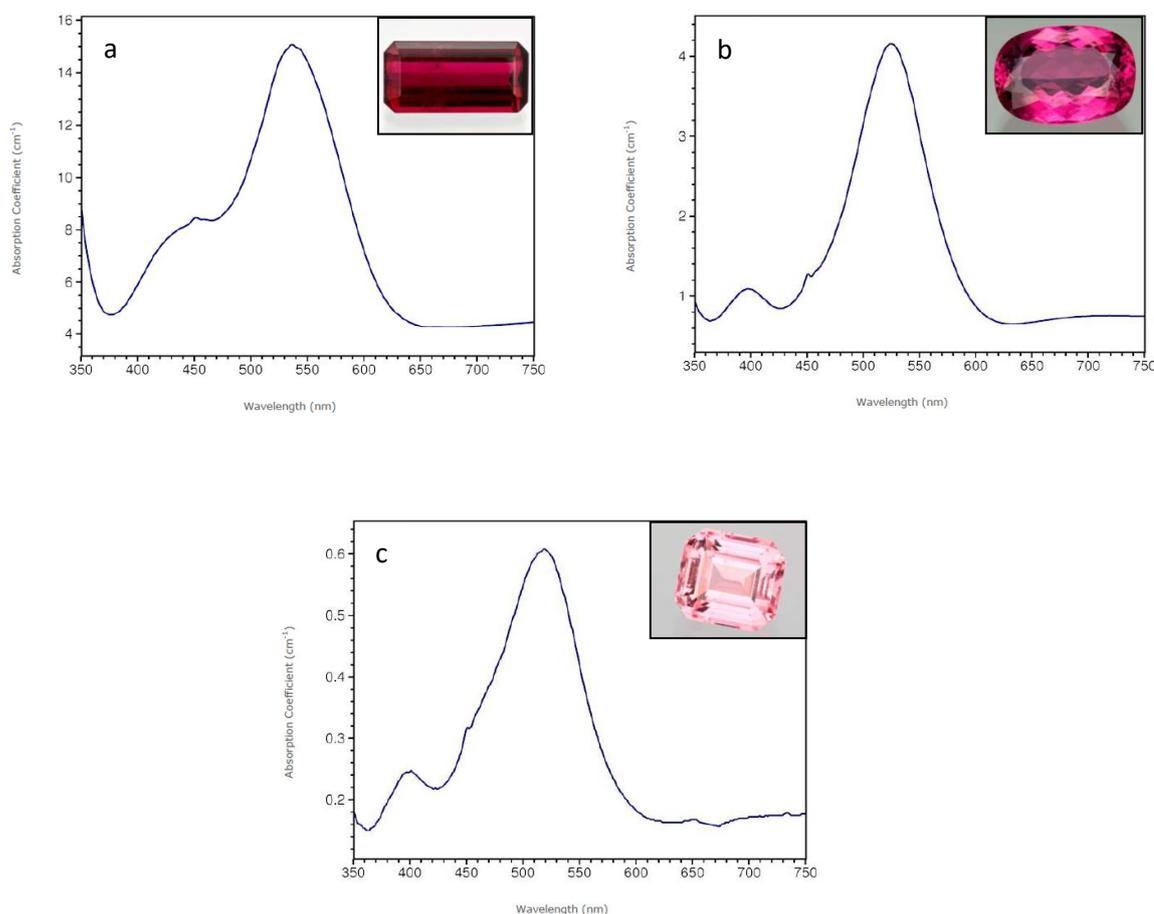


c

**Figura 56** Spettri ottenuti con spettrofotometria UV-Vis per tre tormaline rosse e rosa (rubelliti): a. ct. ; b. ct. 4,27; c. ct. 0,70. Il box colorato indica l'intervallo di lunghezze d'onda dello spettro preso dalla letteratura (fig. 58).

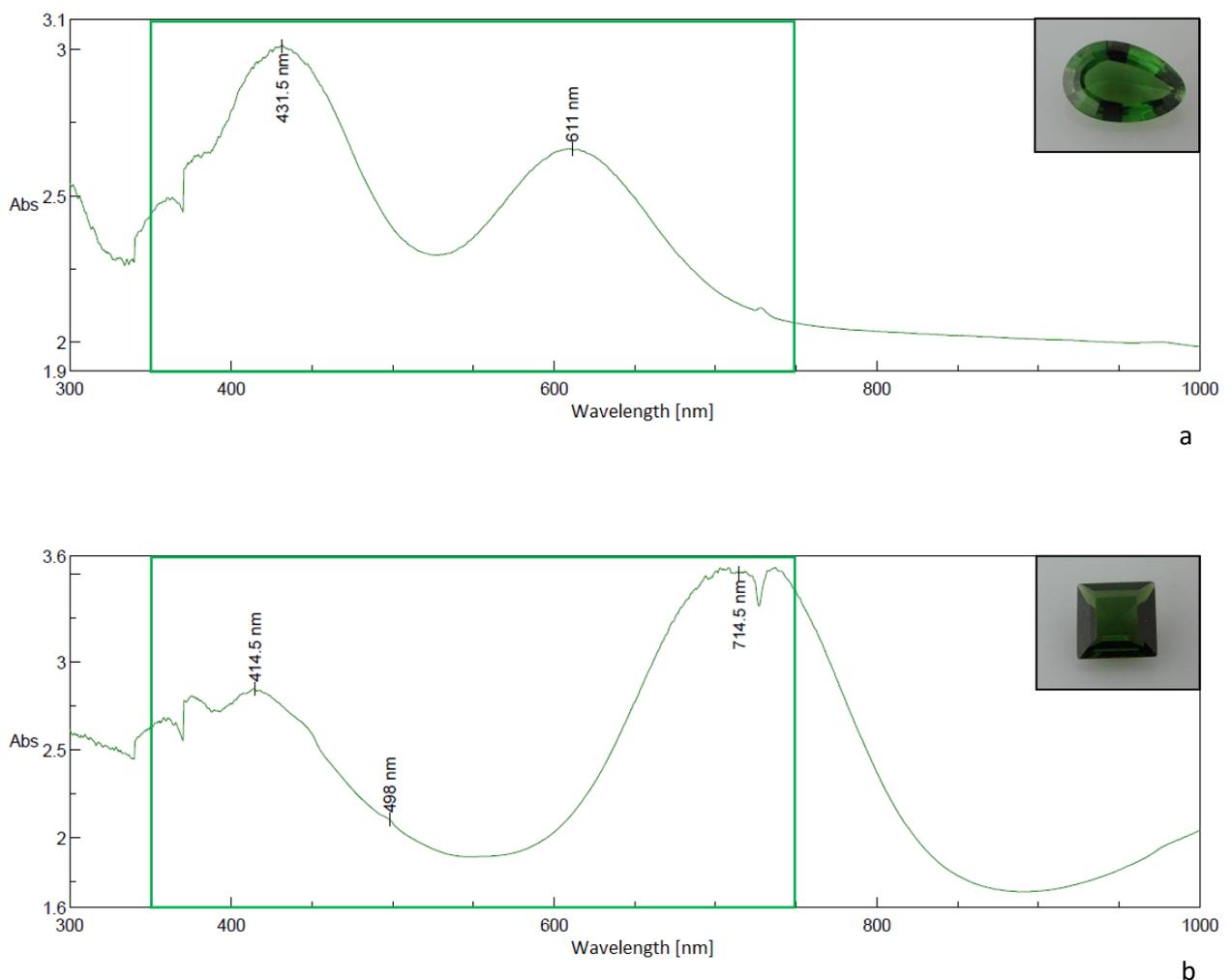


**Figura 57** Spettro ottenuto con spettroscopia UV-Vis per una tormalina rosa, ct. 1,36. Il box colorato indica l'intervallo di lunghezze d'onda dello spettro preso dalla letteratura (fig. 58).

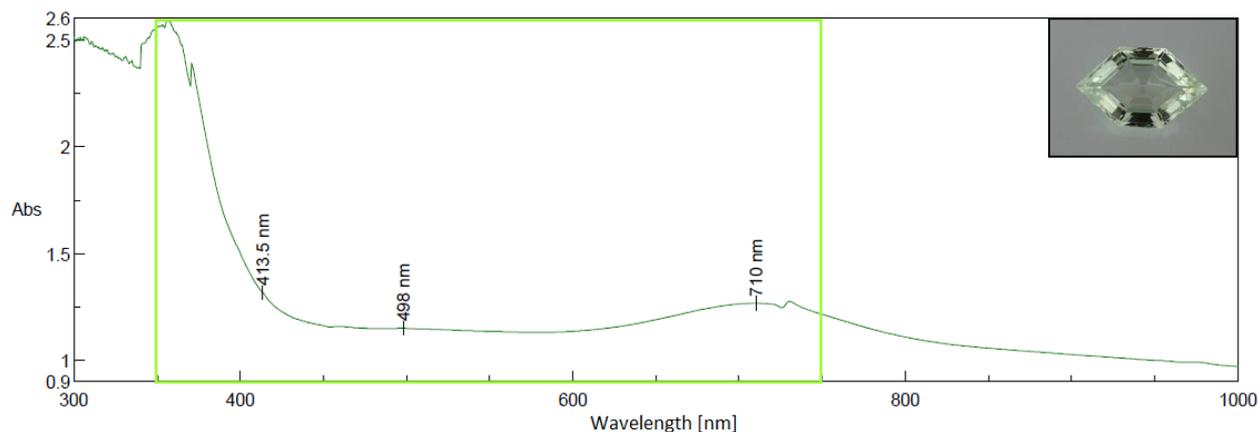


**Figura 58** Spettri UV-Vis di: a. una tormalina rossa (campione n°33606), b. una rosso-viola (campione n°34310) e c. una rosa (campione n°33588) della collezione Gubelin, pubblicati dalla rivista *Gems & Gemology*. (<http://www.gia.edu/research-resources/gia-gem-database/tourmaline/>)

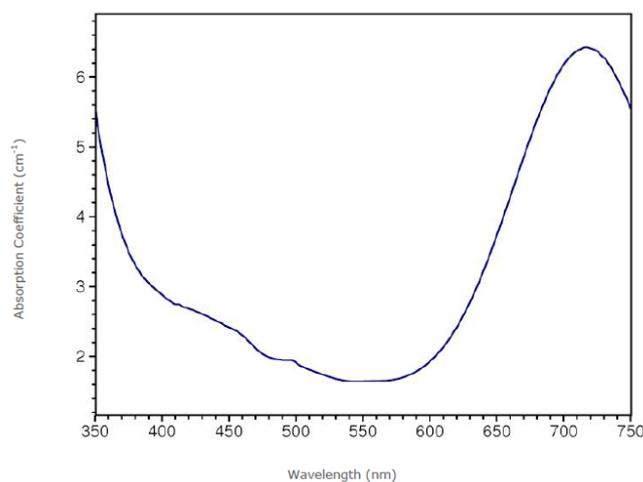
Le tormaline rosse e rosa presentano spettri (figg. 56-57) sensibilmente diversi da quelli delle tormaline Paraiba e della altre tormaline viste finora. Vi sono delle minime differenze tra gli spettri delle varie tonalità di rosso. Sul tracciato dei campioni rossi sono visibili due picchi principali: uno intorno ai 530-540 nm, dovuto alla presenza del  $Mn^{3+}$ , e uno intorno ai 450 nm, anch'esso prodotto dallo stesso elemento. Questo è probabilmente legato al fatto che il colore rosso nelle tormaline (rubelliti) è probabilmente dato dal manganese come elemento cromoforo. Il tracciato delle tormaline rosso-viola presenta gli stessi due picchi delle rosse e uno ulteriore intorno ai 400 nm, ed è praticamente lo stesso prodotto dalla tormalina rosa. Gli spettri mostrati hanno un andamento estremamente simile a quelli reperiti in letteratura dei medesimi colori (fig. 58), con i picchi approssimativamente nelle stesse posizioni indicate in precedenza.



**Figura 59** Spettri ottenuti con spettrofotometria UV-Vis per due tormaline verdi: a. ct. 1,33 (Zambia); b. ct. 8,23 (Brasile). Il box colorato indica l'intervallo di lunghezze d'onda dello spettro preso dalla letteratura (fig. 61).



**Figura 60** Spettro ottenuto con spettrofotometria UV-Vis per una tormalina verde-giallino, ct. 4,09. Il box colorato indica l'intervallo di lunghezze d'onda dello spettro preso dalla letteratura (fig. 59).



**Figura 61** Spettro UV-Vis di una tormalina verde della collezione Gubelin, campione numero 33658 pubblicato dalla rivista Gems & Gemology (<http://www.gia.edu/research-resources/gia-gem-database/tourmaline/>).

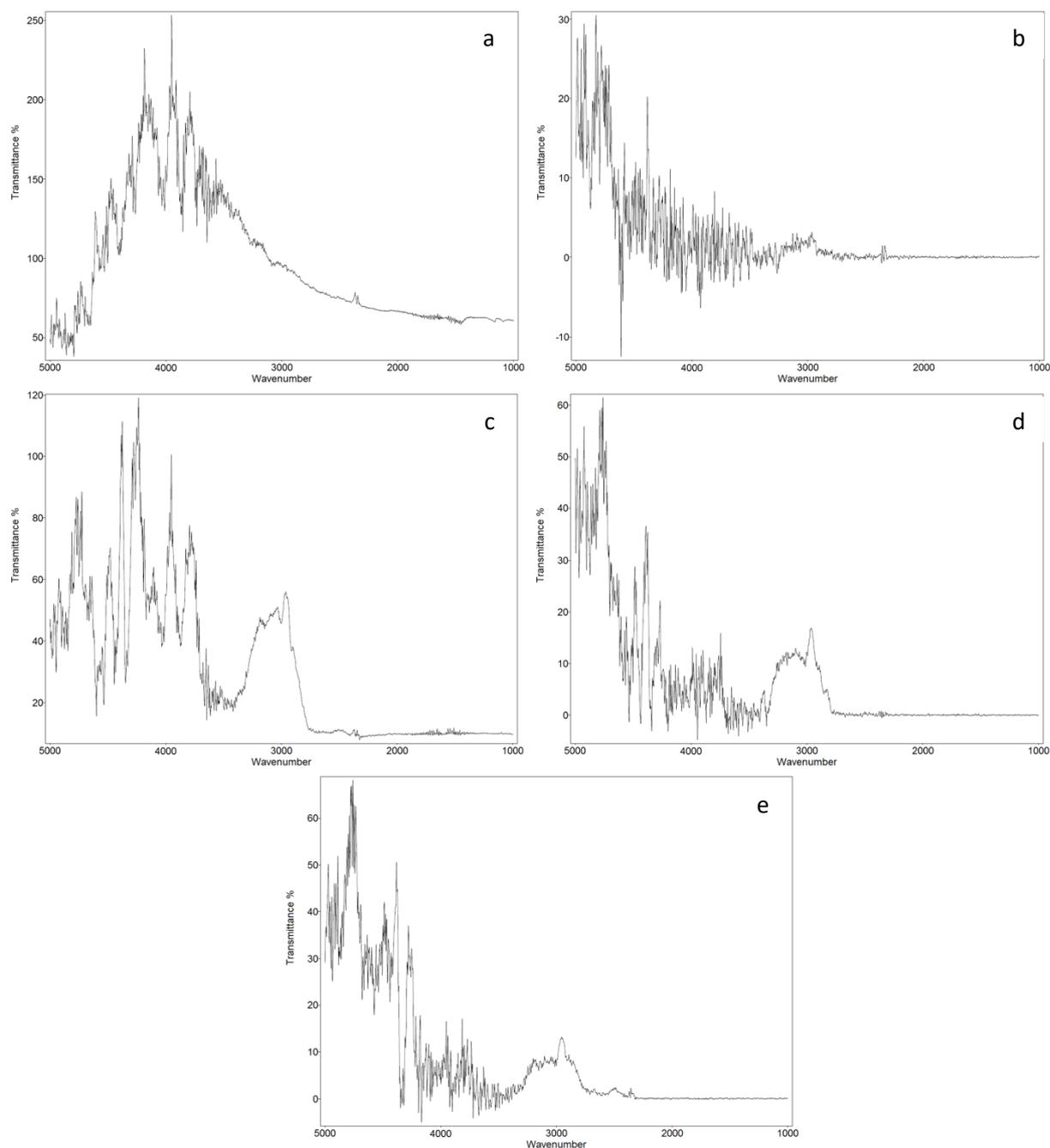
Gli spettri delle tormaline verdi (figg. 59-60) si presentano diversi tra loro: il campione proveniente dall'Africa è caratterizzato da un picco intorno ai 610 nm e da uno intorno ai 430 nm; quello proveniente dal Brasile, di colore verde oliva, e quello verde-giallino hanno sempre due picchi principali (anche se meno intensi per il campione chiaro) ma posizionati rispettivamente intorno a 715 nm e a 415 nm, dovuti il primo al ferro e il secondo al manganese. Inoltre presentano un piccolo picco intorno ai 500 nm, normalmente ascrivibile al  $Mn^{2+}$ .

L'andamento del secondo grafico è molto simile a quello dello spettro reperito in letteratura (fig. 61). Come per le altre tormaline i tracciati UV-Visibile di queste tormaline sono facilmente distinguibili da quelli delle pietre di altri colori.

In generale si può affermare che ogni varietà di tormalina ha un suo specifico spettro di assorbimento nell'UV-Visibile, che è differenziato dalla presenza dei picchi caratteristici degli elementi che danno il colore alla pietra; è quindi possibile fare una distinzione di varietà ma non individuare l'origine per quanto concerne le tormaline Paraiba.

### 3.3 Spettri di assorbimento nell'Infrarosso

Gli spettri di assorbimento ottenuti con la spettrofotometria nell'Infrarosso risultano molto confusi e di difficile interpretazione, cosa che è abbastanza tipica per le tormaline. Di seguito sono riportati alcuni esempi di spettri ottenuti.



**Figura 62** Spettri di assorbimento nell'infrarosso di alcuni dei campioni analizzati: a. tormalina Paraiba proveniente dal Brasile (ct. 0,29); b. tormalina Paraiba proveniente dal Mozambico (ct. 1,84); c. tormalina Paraiba proveniente dalla Nigeria (ct. 0,31), d. tormalina gialla (ct. 3,90), e. tormalina azzurra (ct. 1,20).

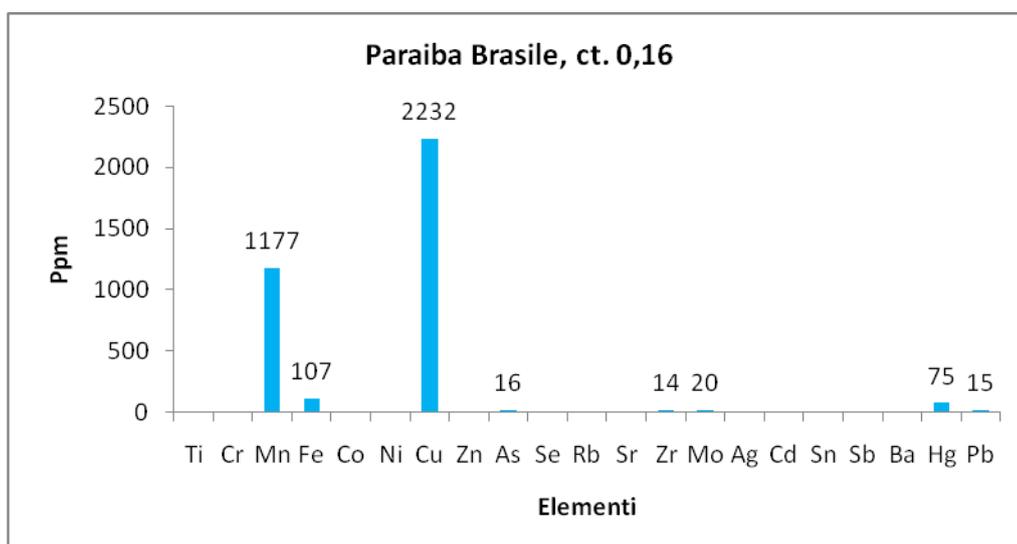
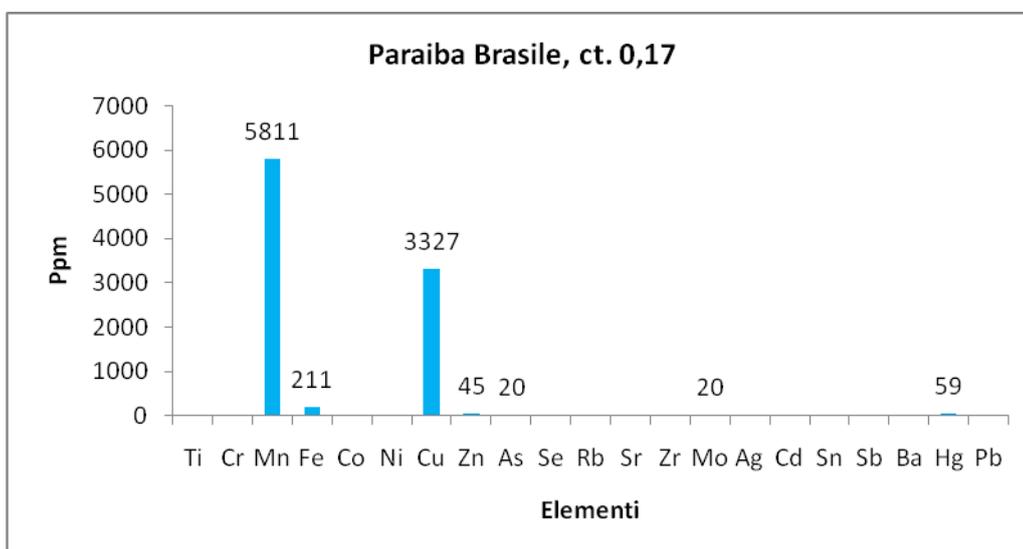
La complessità di questi grafici trasmittanza/numero d'onda risulta molto evidente dalla fig. 62, quello che però è possibile notare è che in tutti è ricorrente una valle intorno al numero d'onda 3500 (nei grafici con la trasmittanza sono significative le valli e non i picchi, esattamente il contrario di quanto accade nei grafici in assorbanza) e che dopo questo punto, spostandosi verso valori di numero d'onda maggiori, il tracciato si complica molto e sono presenti numerose valli.

È possibile notare come questi grafici, sebbene di primo impatto possano sembrare differenti tra loro, in realtà presentino un andamento generale molto simile, che si tratti di una tormalina Paraiba o di una tormalina di un'altra varietà; da questo si può concludere che questo tipo di analisi non permette di fare una buona discriminazione in termini di varietà.

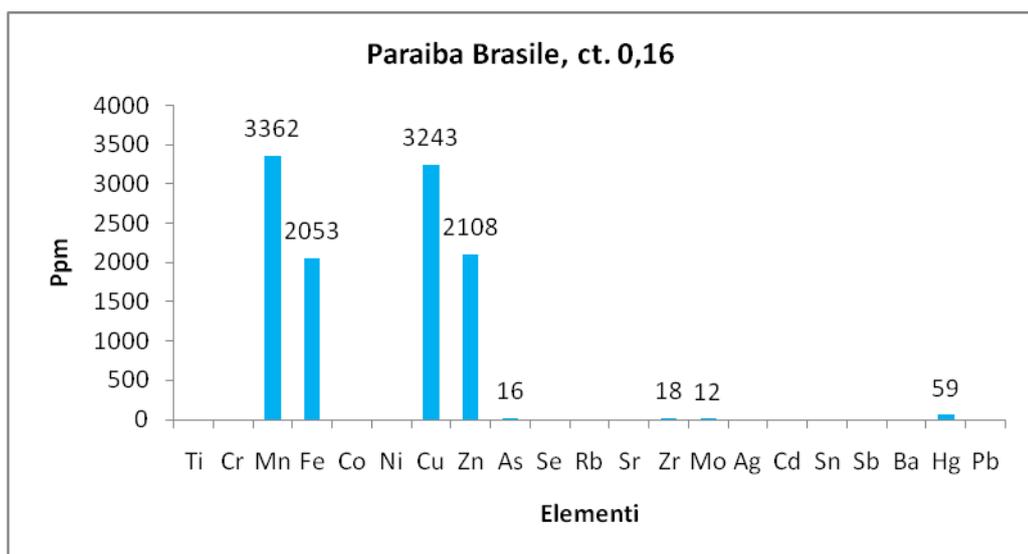
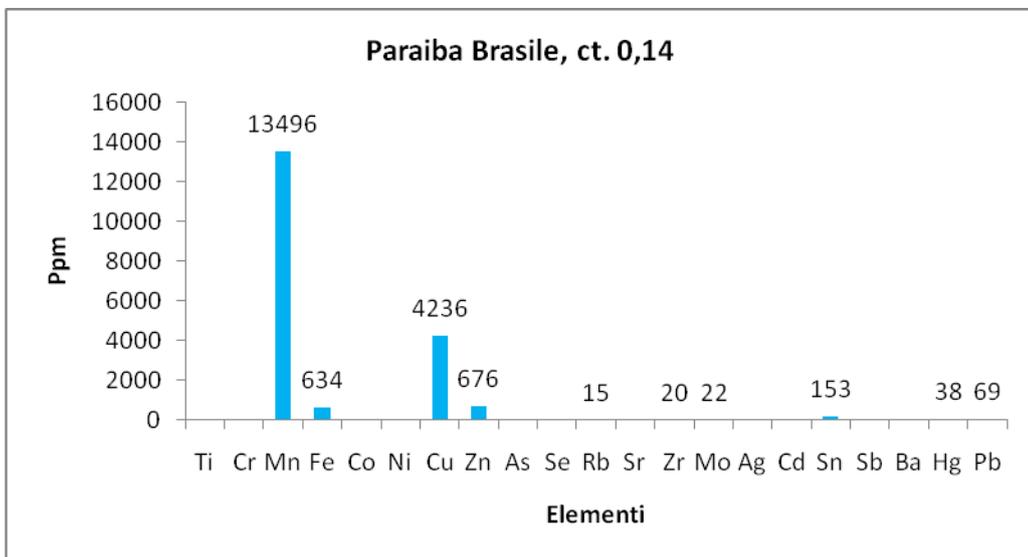
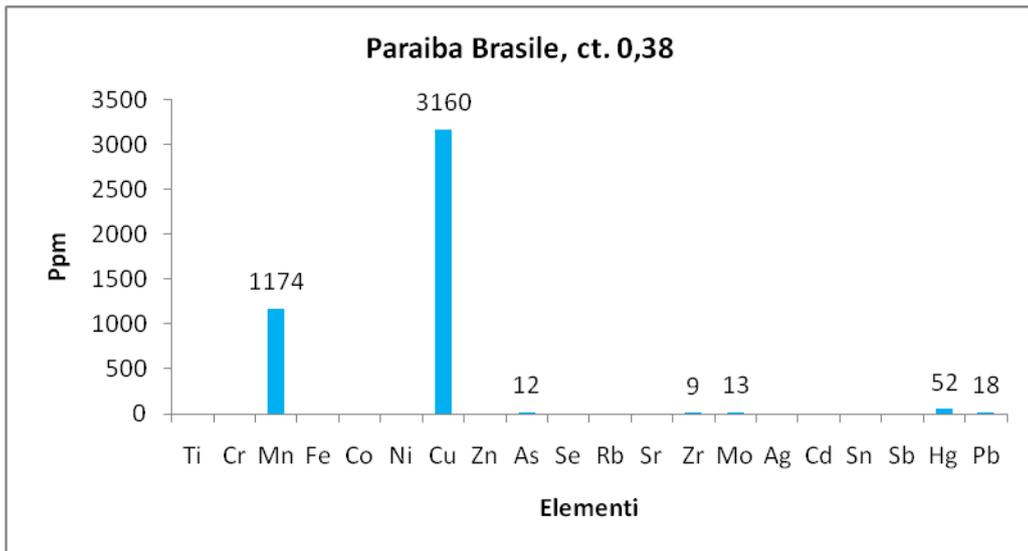
### 3.4 Fluorescenza ai raggi X

Con questo metodo è stato possibile ottenere un'analisi qualitativa della composizione chimica delle tormaline analizzate, in particolar modo per quanto concerne gli elementi in traccia, tra cui i cromofori che danno il colore alle varie pietre.

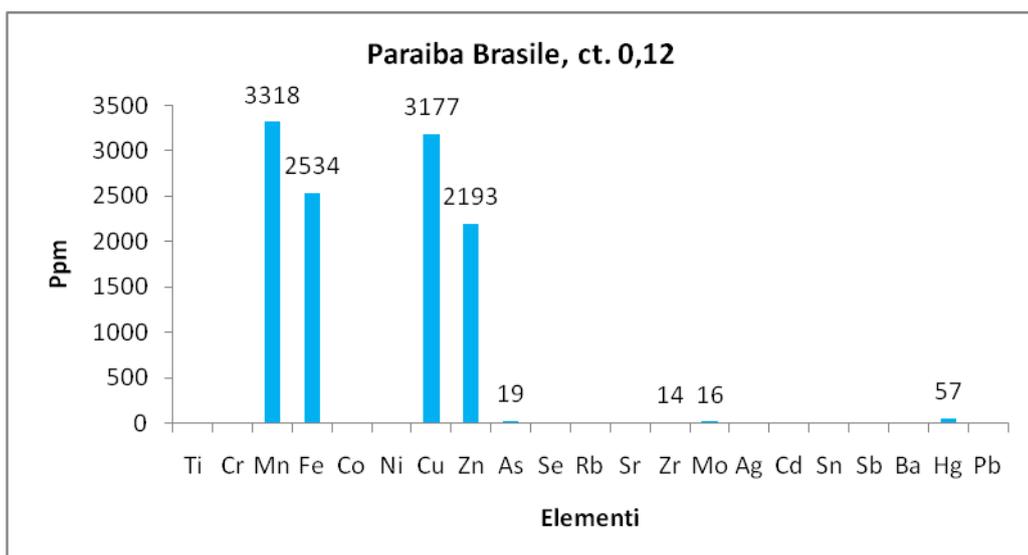
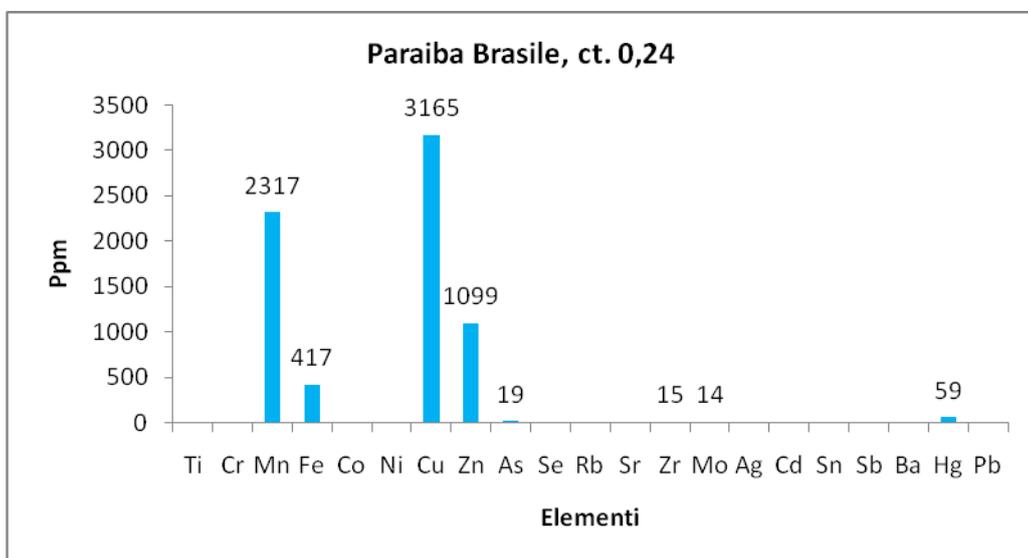
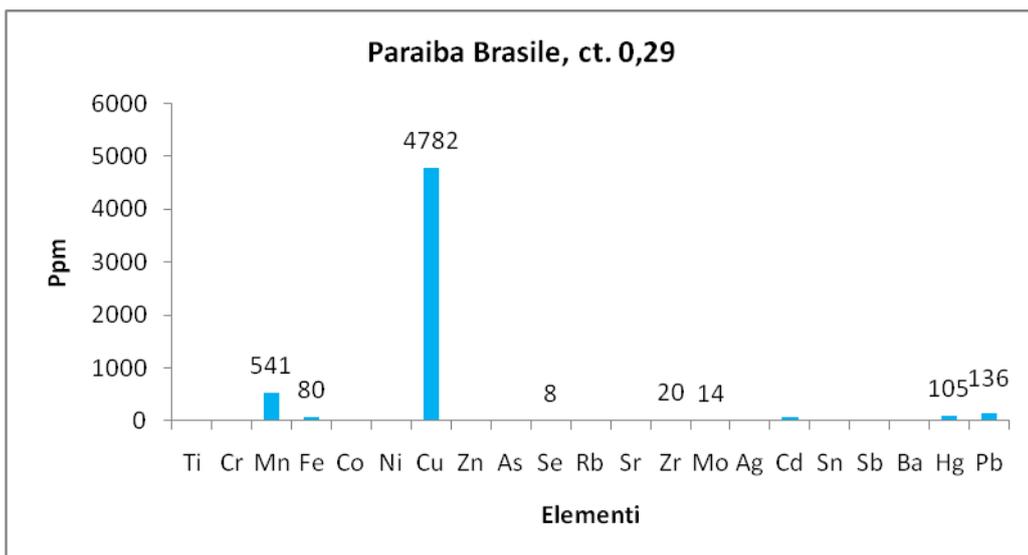
Le tormaline, come ampiamente discusso nel cap. 1, contengono numerosi elementi nella loro composizione; di seguito sono riportati i diagrammi elemento/concentrazione (in parti per milione; figg. 63-68) ottenuti con l'EDXRF, relativi alle pietre di cui sono stati mostrati precedentemente gli spettri di assorbimento nell'UV-Visibile, dai quali è possibile vedere questa complessità composizionale. In appendice è riportata la tabella con i valori ottenuti su tutti i campioni analizzati.



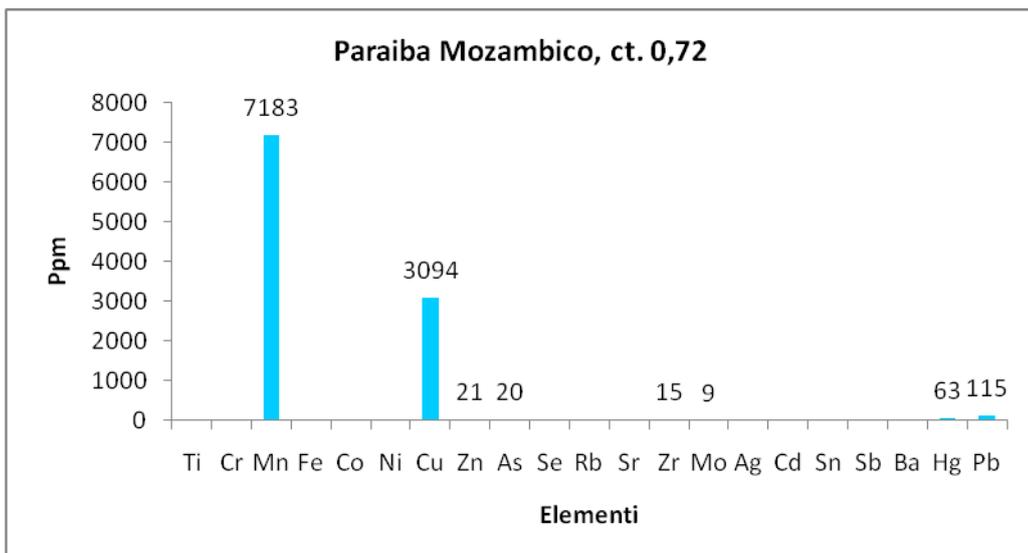
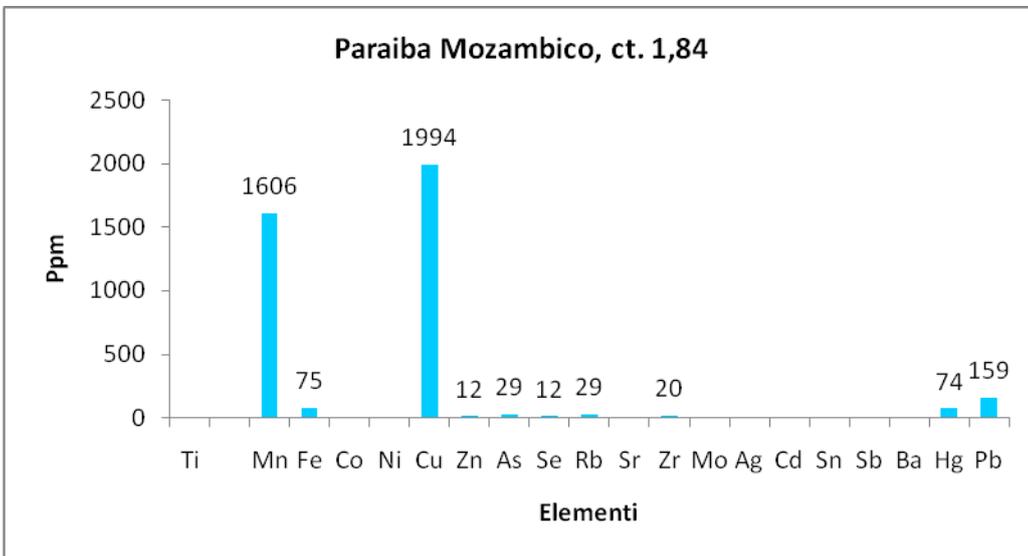
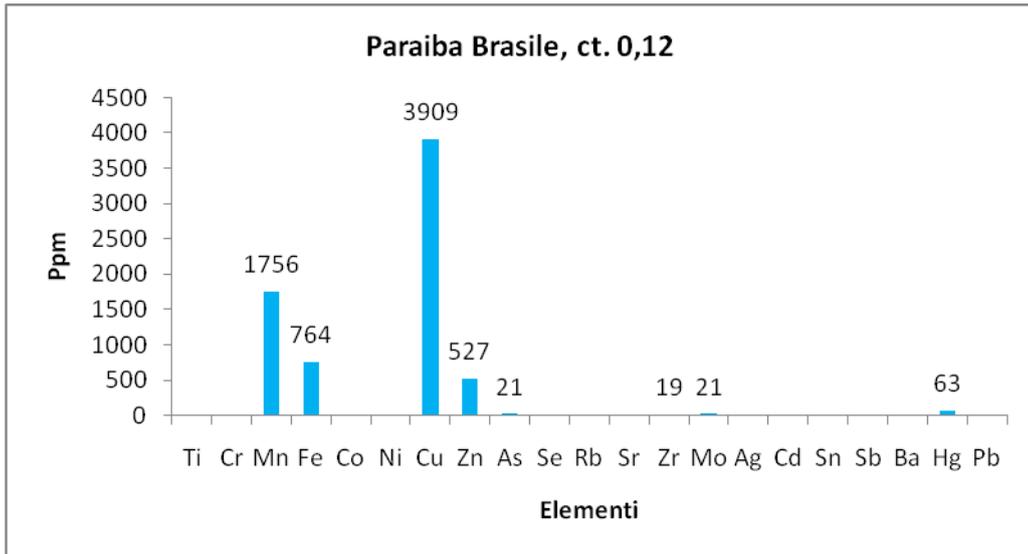
**Figura 63** Diagrammi elementi/ppm ottenuti con la fluorescenza ai raggi X su alcune tormaline Paraiba delle diverse origini.



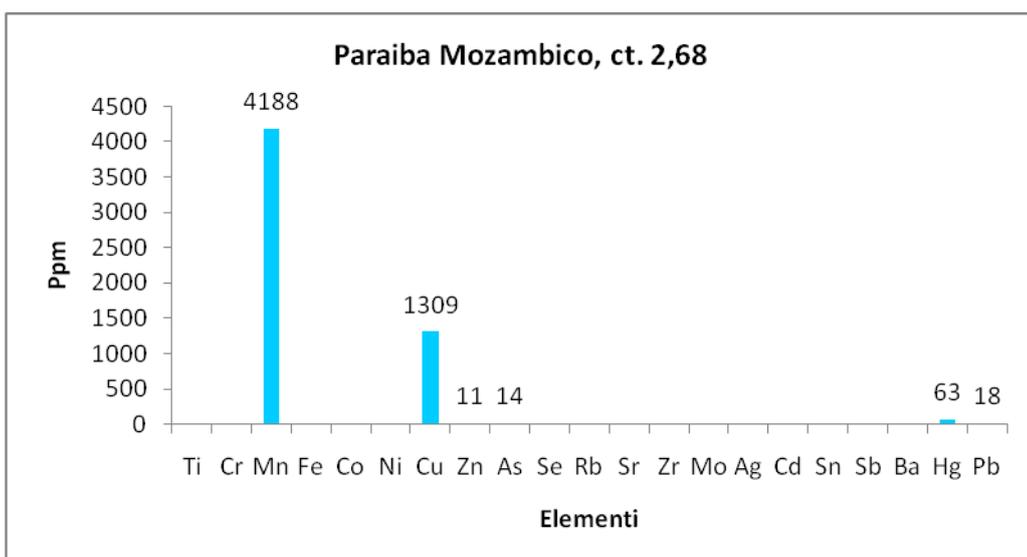
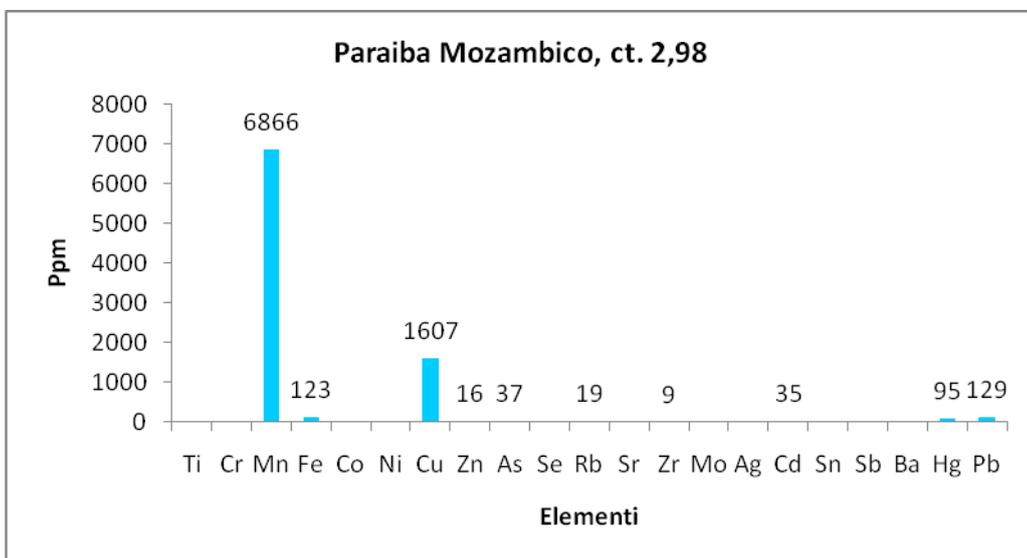
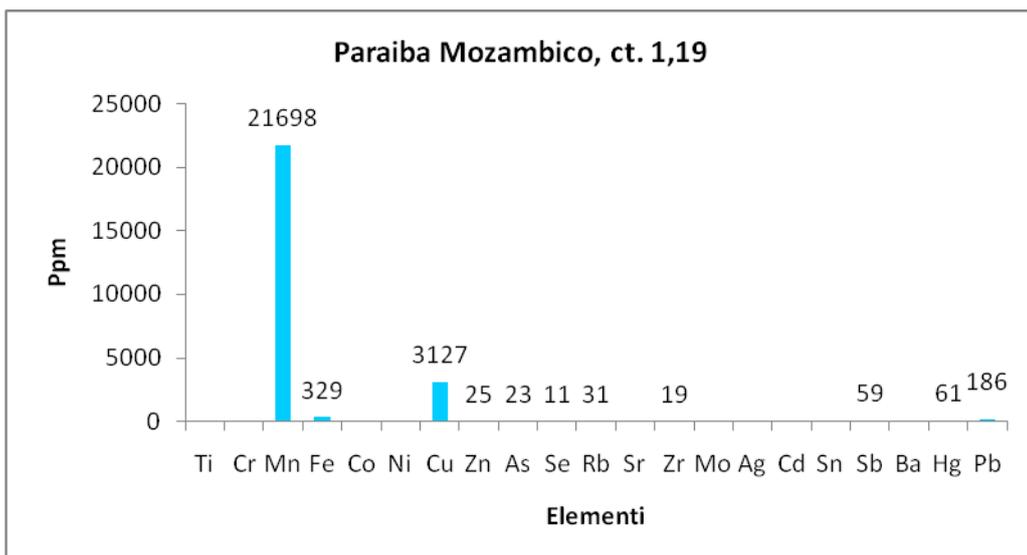
**Figura 63** Continua



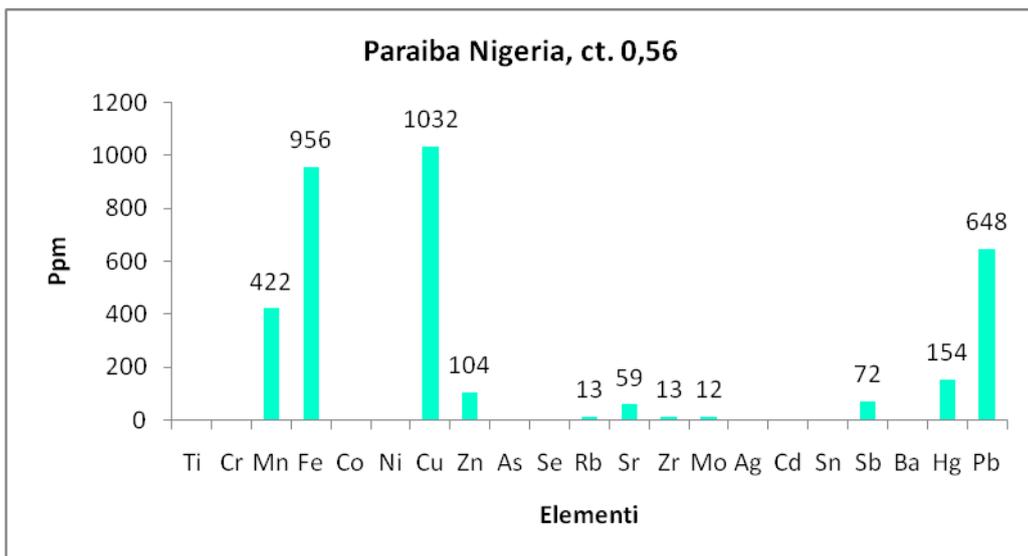
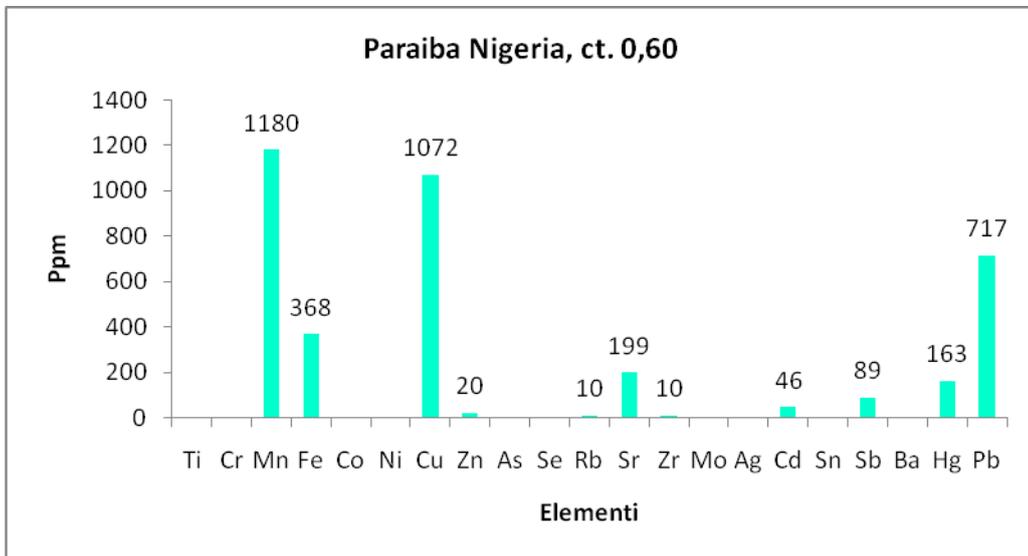
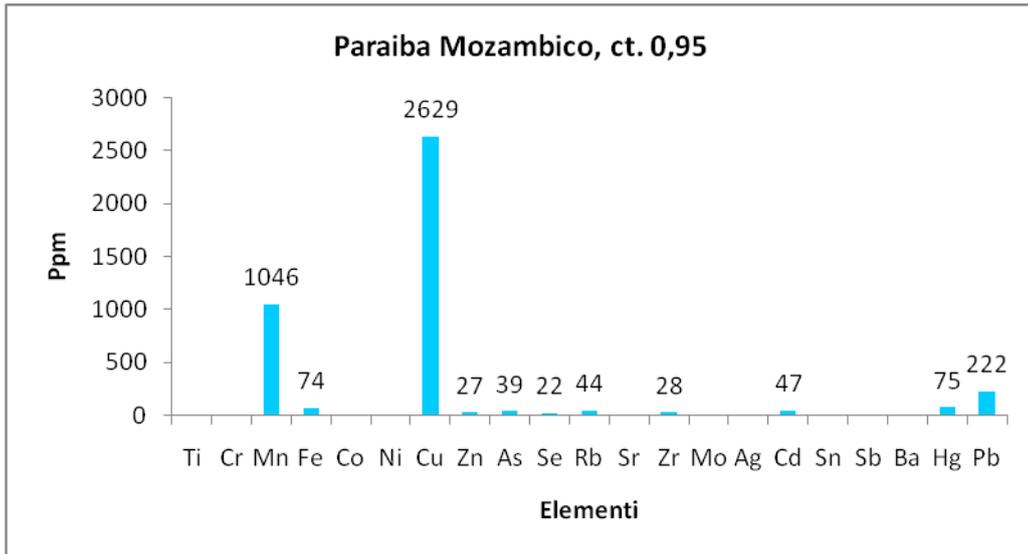
**Figura 63** Continua



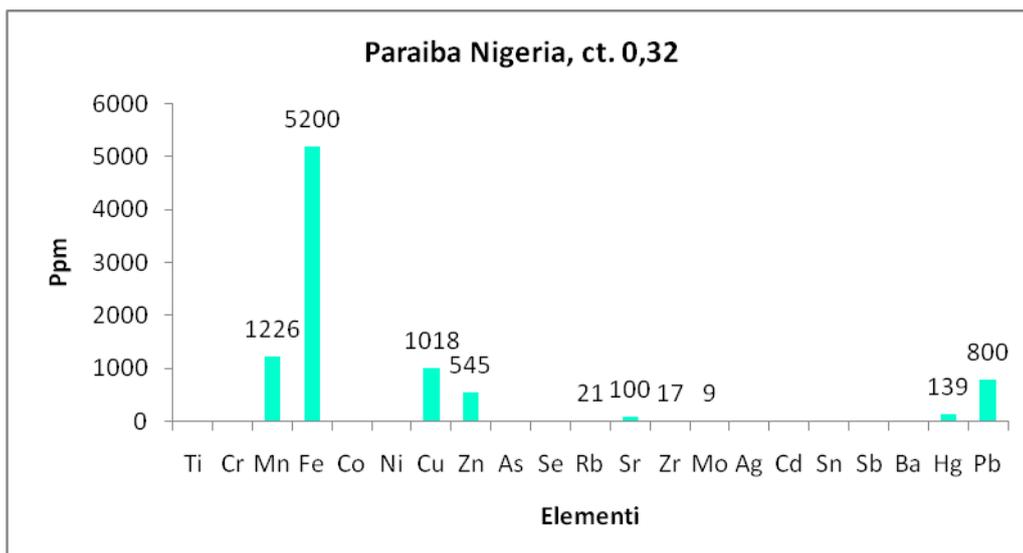
**Figura 63 Continua**



**Figura 63** Continua



**Figura 63** Continua

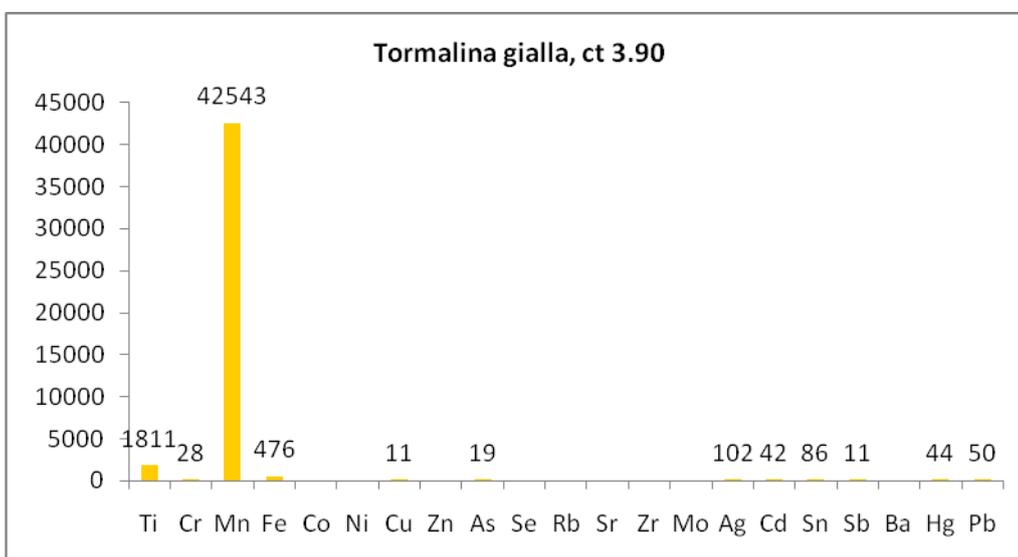
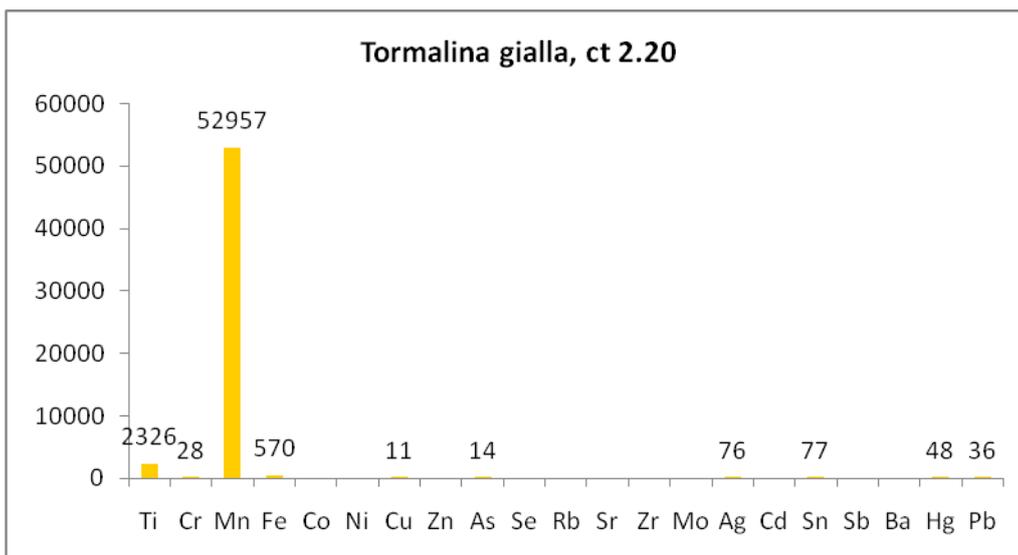


**Figura 63** Continua

La concentrazione media di rame nelle tormalina Paraiba provenienti dal Brasile, considerando anche i valori non riportati in questo capitolo, è di 6552 ppm, in quelle provenienti dal Mozambico è di 2293 ppm e in quelle provenienti dalla Nigeria di 1048 ppm. Sembra quindi che i campioni provenienti dal Brasile contengano maggiori quantitativi di rame, c'è però da notare che per le tormaline Paraiba provenienti dal Mozambico e dalla Nigeria il numero di campioni non è significativo e quindi il dato non può essere considerato attendibile.

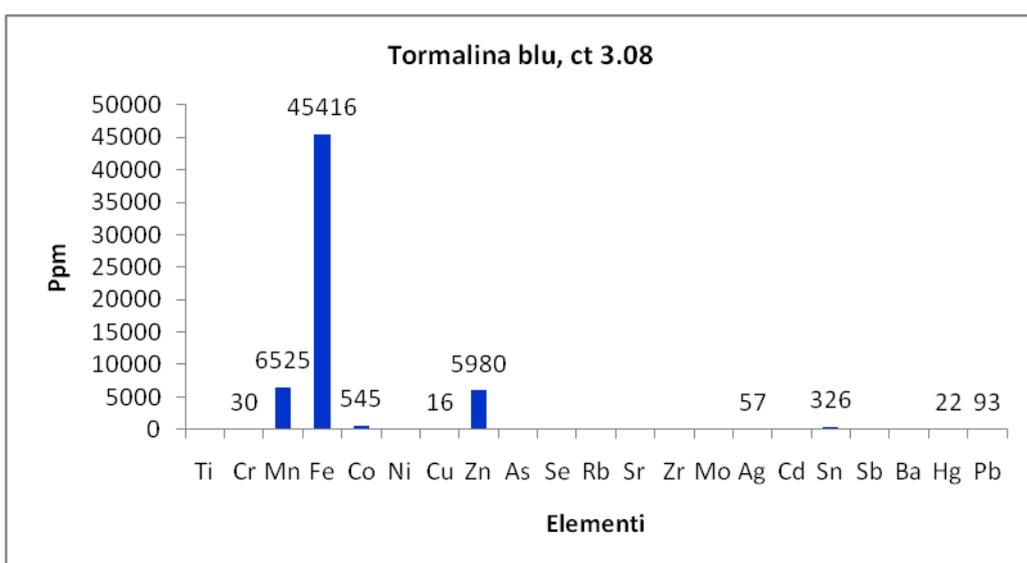
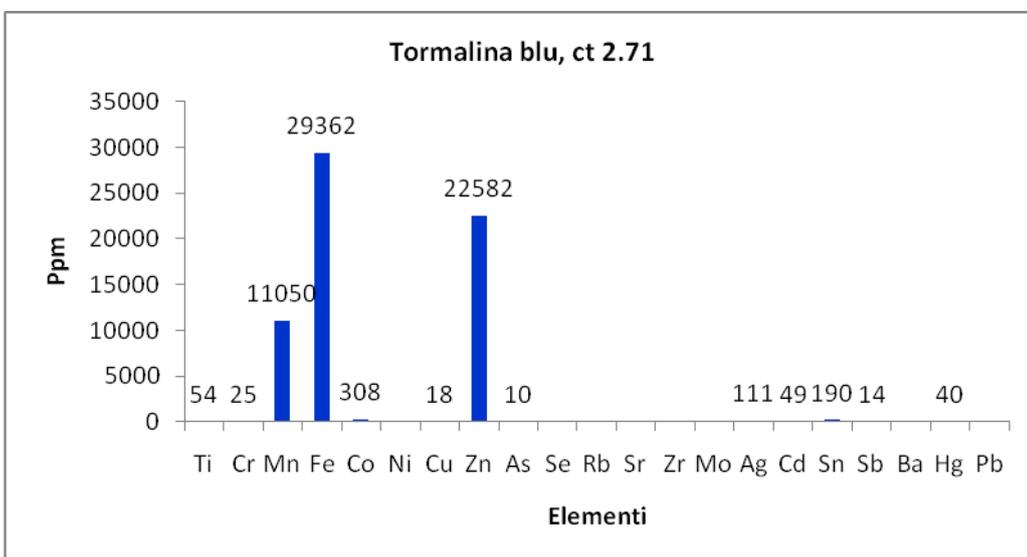
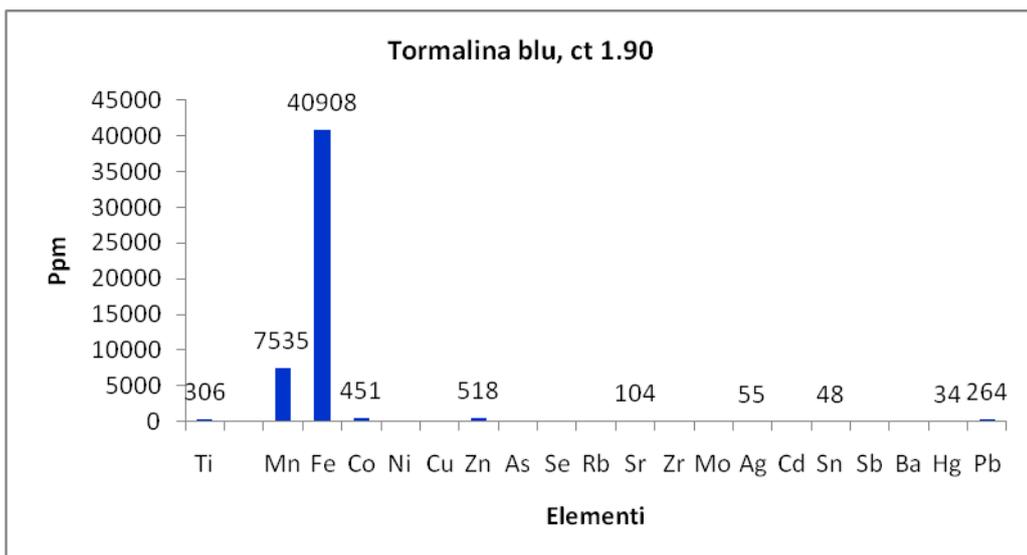
La concentrazione media di manganese nelle tormaline Paraiba provenienti dal Brasile, sempre considerando anche i valori ottenuti per tutti campioni analizzati, è di 10102 ppm, in quelle provenienti dal Mozambico è di 7907 e in quelle nigeriane di 1025 ppm. Anche in i campioni brasiliani hanno una concentrazione media maggiore, ma il dato non è significativo per i campioni africani.

Sono spesso presenti, in quantità a volte significative, ferro e zinco; in piccoli quantitativi compare sempre il mercurio e spesso, sempre in quantità estremamente ridotte, il piombo. Per quanto riguarda altri elementi la presenza è molto variabile sia come tipo di elemento che come quantitativo, normalmente però si tratta di poche decine di parti per milione (fig. 63).



**Figura 64** Diagrammi elementi/ppm ottenuti con la fluorescenza ai raggi X su alcune tormaline gialle.

I diagrammi elementi/ppm delle tormaline gialle (fig. 64) mostrano concentrazioni di manganese molto elevate, il che potrebbe identificarle come tormaline Canary ricche in manganese (Laurs et al. 2007). Sono inoltre presenti in quantità rilevanti il titanio e in concentrazioni inferiori alle 1000 parti per milione il ferro; mercurio e piombo sono sempre presenti, anche se in poche decine di parti per milione; si registrano poi diversi altri elementi, quasi sempre in concentrazioni inferiori a 100 parti per milione.



**Figura 65** Diagrammi elementi/ppm ottenuti con la fluorescenza ai raggi X su alcune tormaline blu e azzurre.

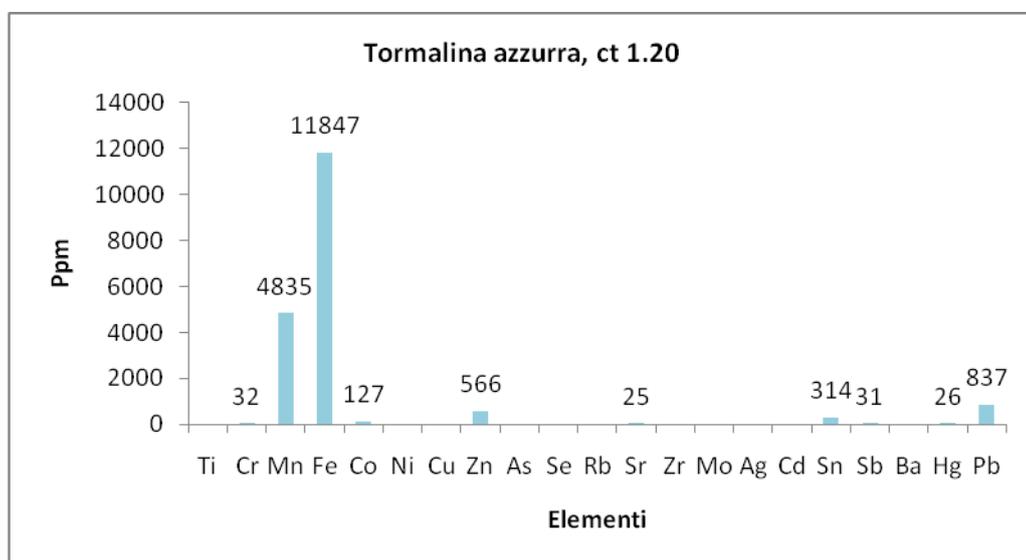
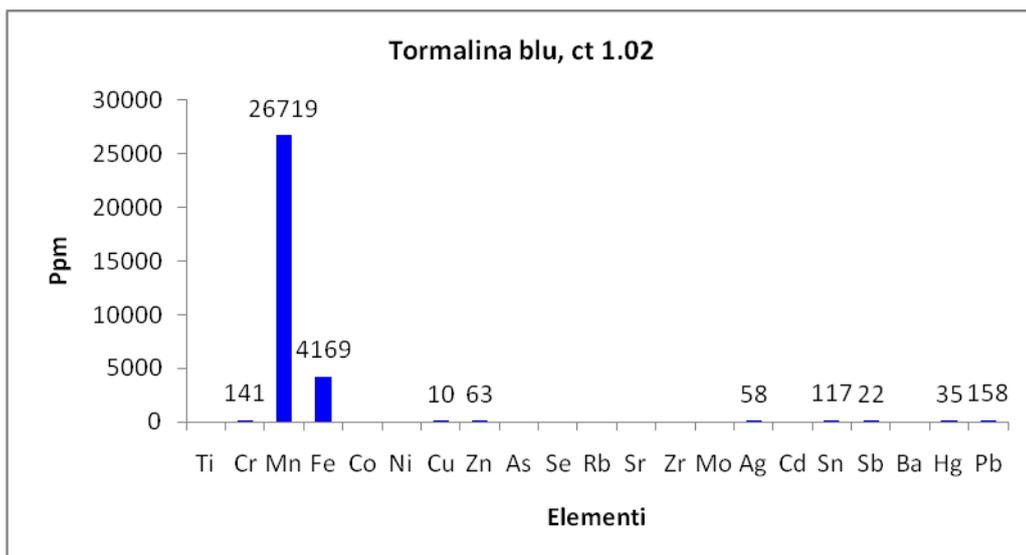
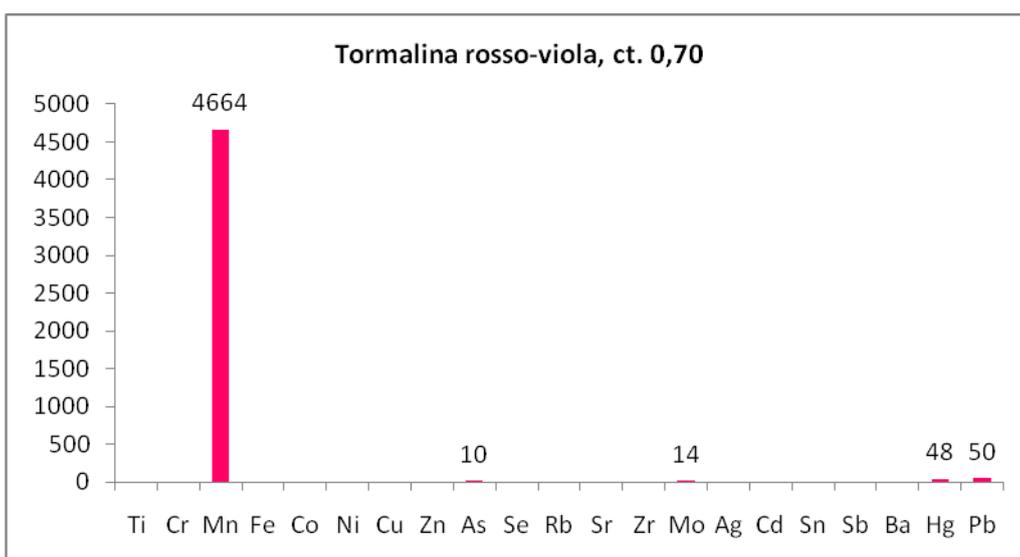
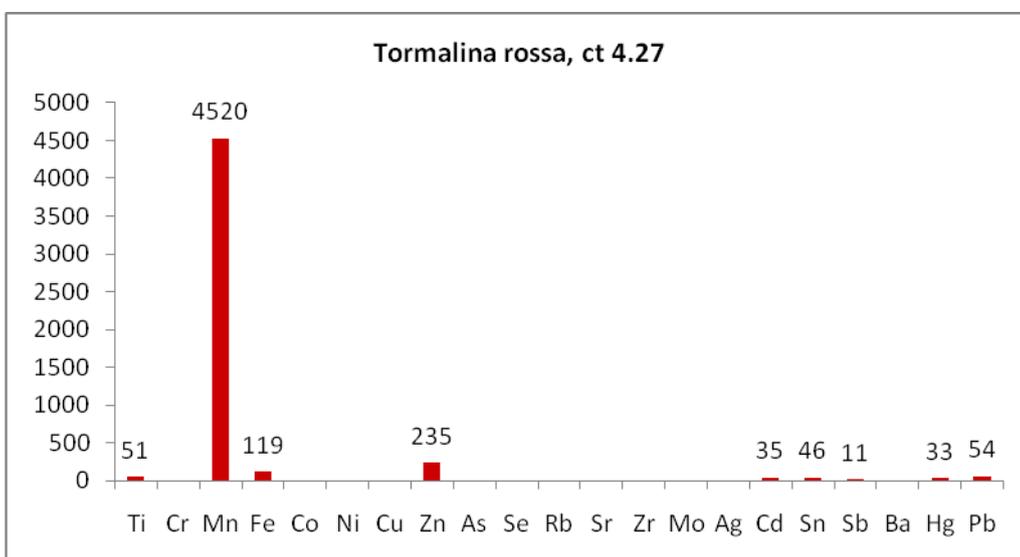
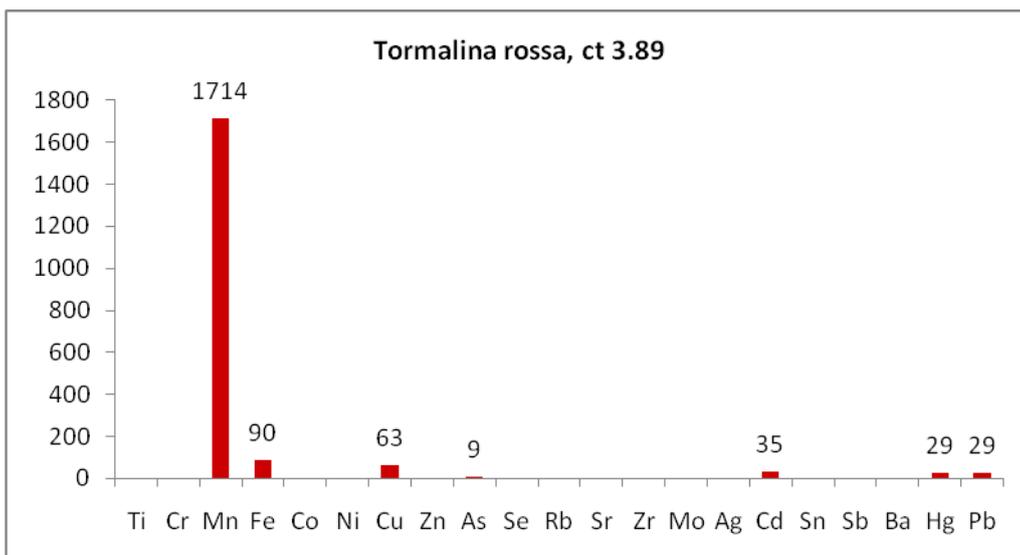
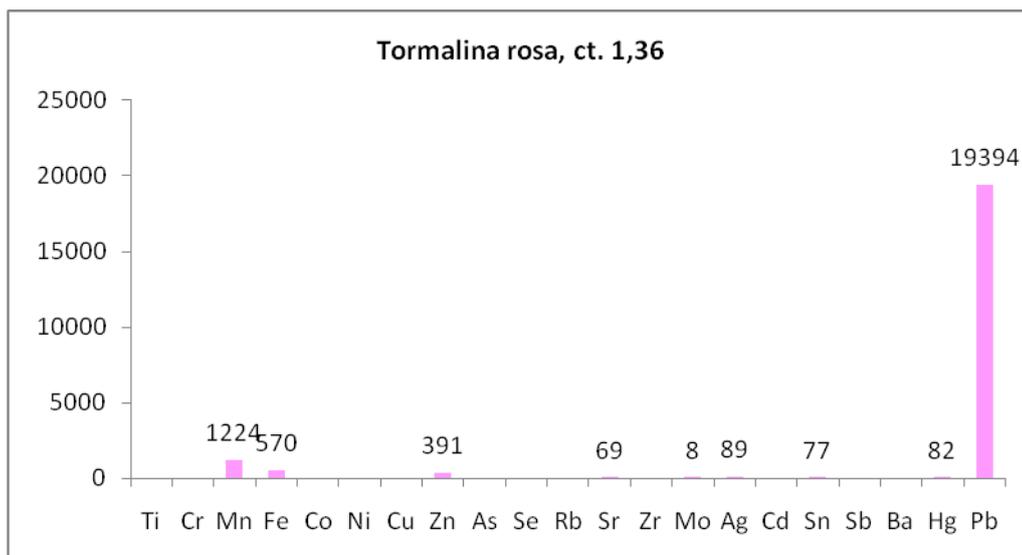


Figura 65 Continua

Dai diagrammi elementi/ppm delle tormaline blu e azzurre (fig. 65) si nota che l'elemento principale è il ferro, come ci si aspetterebbe dato che esso rappresenta l'elemento cromoforo in questa varietà. La concentrazione media del ferro, in tutti i campioni, è di 27843 parti per milione. Oltre al ferro si notano concentrazioni abbastanza significative di manganese e, nelle tormaline blue, anche di zinco. Come per le varietà viste in precedenza, sono numerosi gli elementi con concentrazioni minori, anche se in alcuni casi superano abbondantemente le 100 parti per milione.

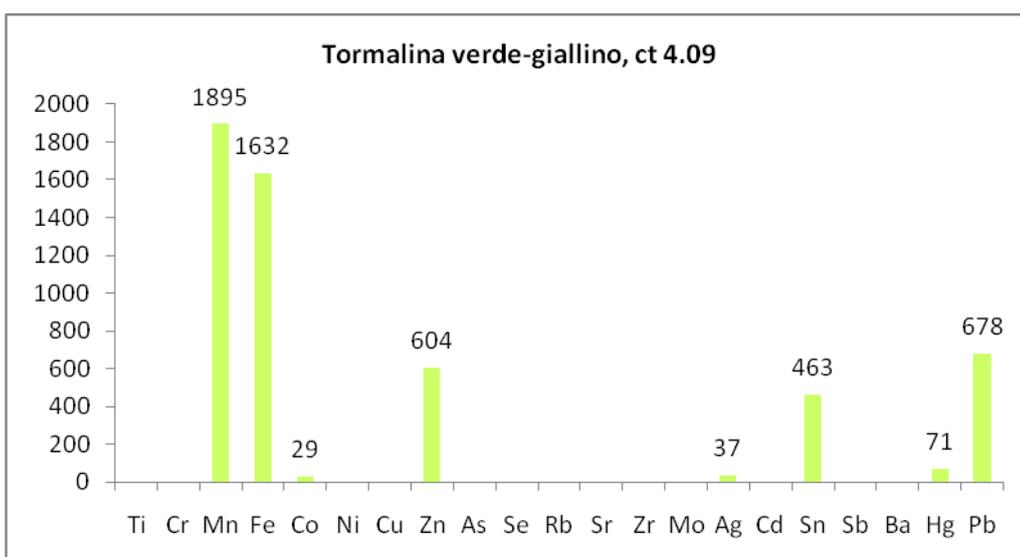
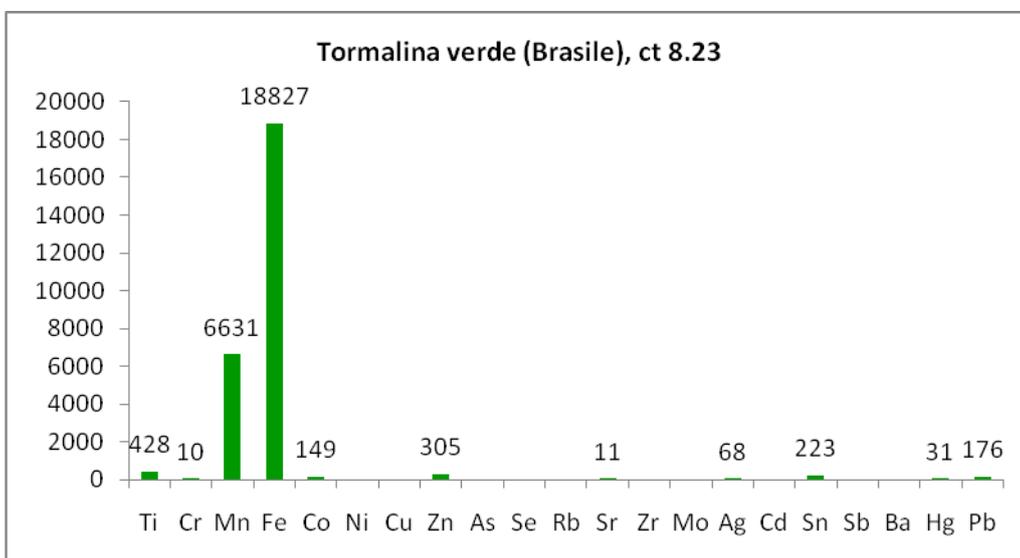
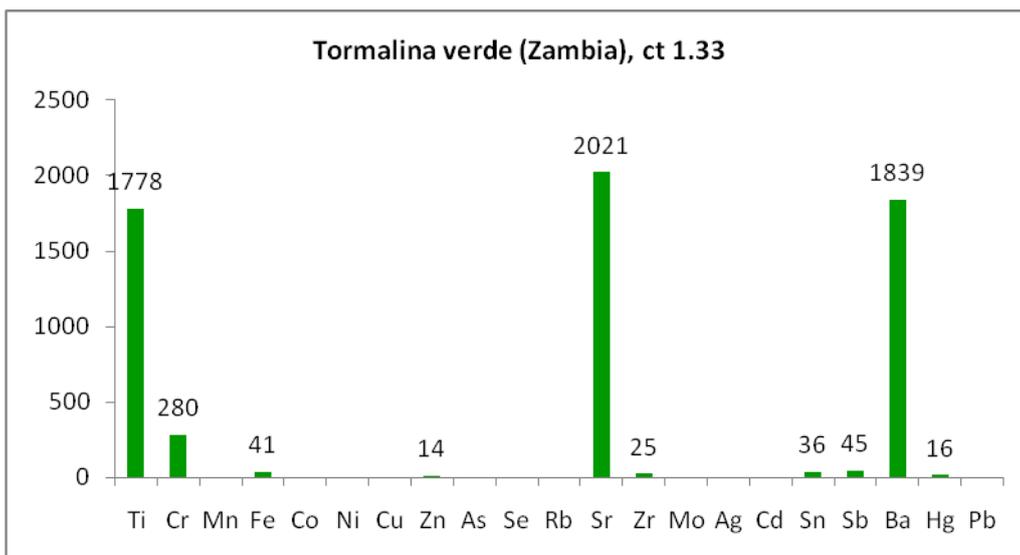


**Figura 66** Diagrammi elementi/ppm ottenuti con la fluorescenza ai raggi X su alcune tormaline rosse e rosa.



**Figura 66** Continua

Le tormaline rosse e rosa (fig. 65) hanno tutte un contenuto in manganese abbastanza elevato, e comunque esso rappresenta l'elemento di maggior rilevanza. Sono presenti altri elementi, ma in quantità ridotte e con una varietà minore rispetto alle tormaline degli altri colori. Fa eccezione il campione rosa, che mostra un'elevatissima concentrazione di piombo, dovuta alla probabile presenza di vetro al piombo all'interno di una grossa frattura della pietra; inoltre è abbastanza elevato il contenuto di ferro e zinco.

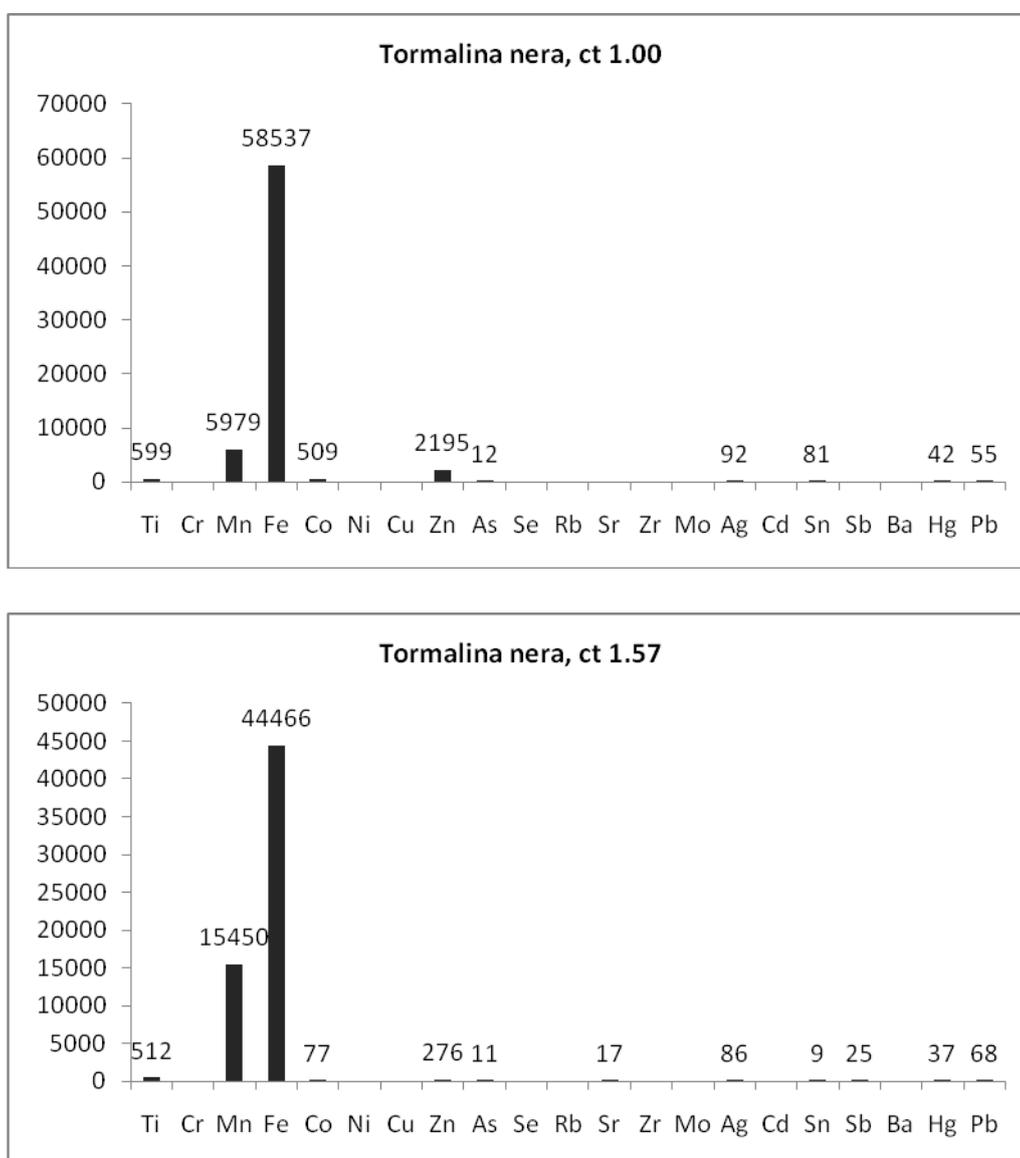


**Figura 67** Diagrammi elementi/ppm ottenuti con la fluorescenza ai raggi X su alcune tormaline verdi e su una tormalina verde-giallino.

I diagrammi corrispondenti alle due tormaline verdi mostrano una composizione (fig. 66) abbastanza diversa tra loro, forse a causa della diversa origine. Il campione proveniente dall’Africa ha un contenuto abbastanza elevato, rispetto agli altri elementi, di titanio, stronzio e bario, mentre il campione brasiliano ha elevate concentrazioni di manganese e ferro.

Questa diversità compositiva spiega il motivo della differenza tra i due spettri di assorbimento nell’UV-Visibile mostrati in precedenza (fig. 60).

La composizione della tormalina verde-giallina (fig. 67) è molto simile a quella della tormalina verde brasiliana, la differenza è nella minor concentrazione di elementi cromofori, motivo per cui il colore è molto tenue.



**Figura 68** Diagrammi elementi/ppm ottenuti con la fluorescenza ai raggi X su due tormaline nere (sciorlo).

I diagrammi elementi/ppm delle tormaline nere (fig. 68) presentano concentrazioni molto elevate di manganese e di ferro, quest'ultimo elemento cromoforo. Sono inoltre presenti quantitativi abbastanza rilevanti di titanio e zinco, e una grande varietà di elementi in concentrazioni molto limitate.

I diagrammi mostrati mettono in luce il fatto che tramite questo tipo di analisi chimica qualitativa è possibile operare una distinzione abbastanza certa tra le differenti varietà di tormalina, allo stesso modo dell'analisi spettroscopica nell'UV-Visibile. In generale, inoltre, i dati ottenuti con la fluorescenza ai raggi X e quelli ricavati dalla spettroscopia nell'UV-Visibile sono congruenti tra loro: l'andamento degli spettri di assorbimento è giustificato dalla composizione chimica messa in evidenza dai diagrammi di concentrazione.

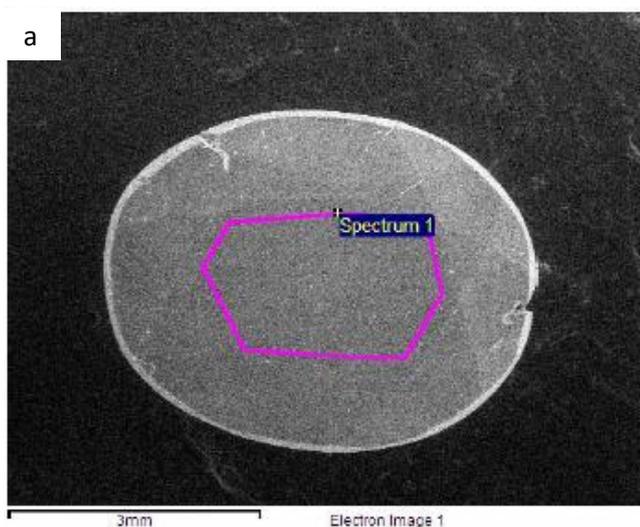
### **3.5 Analisi chimica qualitativa con il microscopio a scansione elettronica**

Su tre campioni di tormalina Paraiba è stata effettuata, presso il Politecnico di Torino, un'analisi chimica qualitativa con l'utilizzo del SEM. Lo scopo era quello di ottenere una conferma di quanto visto con l'analisi in fluorescenza ai raggi X.

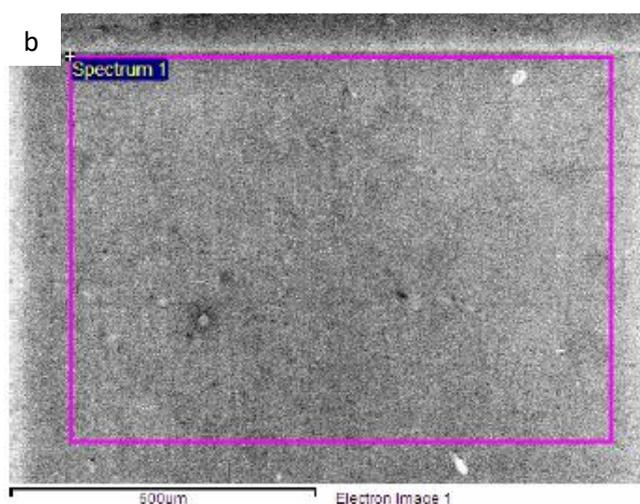
Il microscopio elettronico non ha la stessa precisione dell'EDXRF, particolarmente quando i quantitativi di elemento che vengono rilevati sono inferiori all'1-2% (questo perché l'errore comincia ad essere significativo); inoltre alcuni elementi (ad esempio litio, idrogeno, berillio, boro, carbonio, azoto e ossigeno) non vengono riconosciuti o non lo sono correttamente e quindi la percentuale di quelli registrati risulta falsata e superiore alla realtà. È comunque possibile avere un'idea di massima della composizione, che può essere utile nell'identificazione di una varietà di tormalina.

Su ogni pietra sono state fatte delle analisi a vari ingrandimenti: una prima misurazione estesa sulla tavola (al minimo ingrandimento possibile), due misure a 300x e due a 600x, aumentando, quindi, sempre di più il dettaglio.

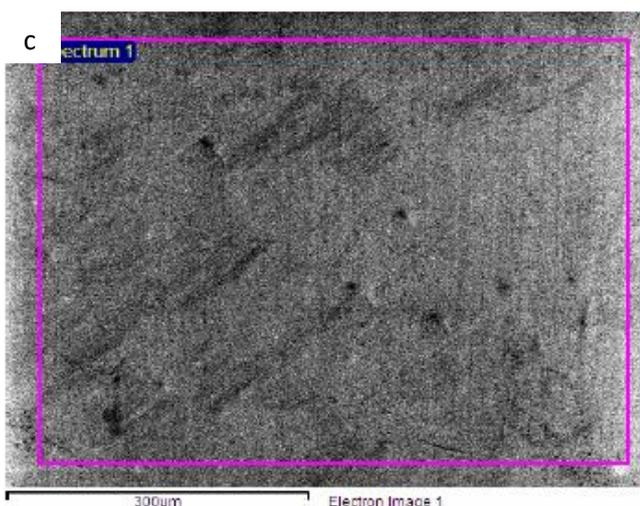
Di seguito sono riportati i dati ottenuti (figg. 69-71):



Elemento	Peso%
O	54,87
Na	1,28
Al	23,2
Si	20,65

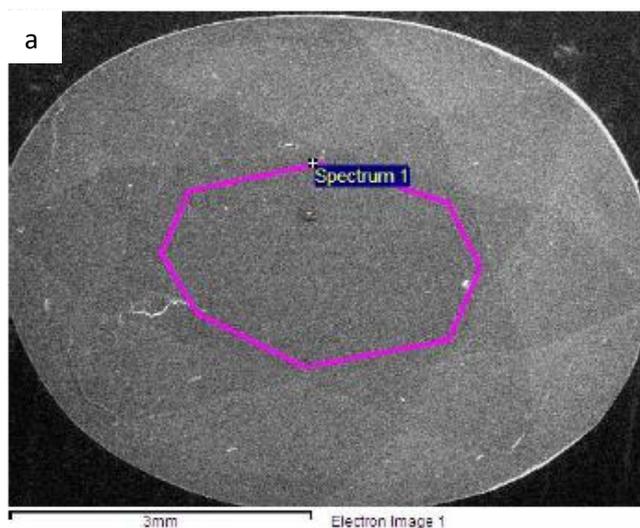


Elemento	Peso%
O	54,51
Na	1,47
Al	23,07
Si	20,57
Mn	0,10
Cu	0,28

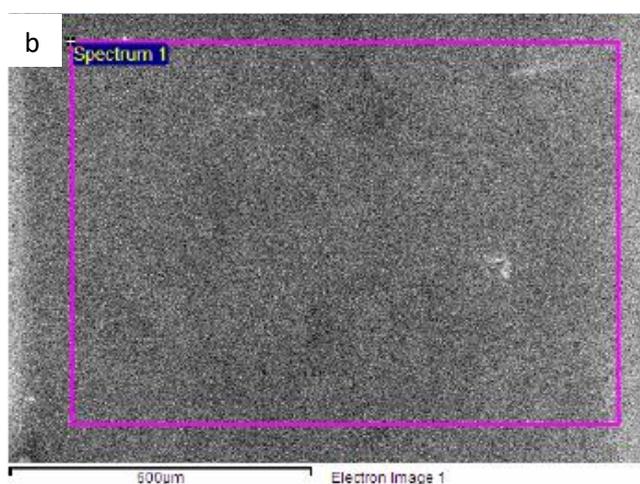


Elemento	Peso%
O	54,67
Na	1,43
Al	23,03
Si	20,57
Mn	0,12
Cu	0,18

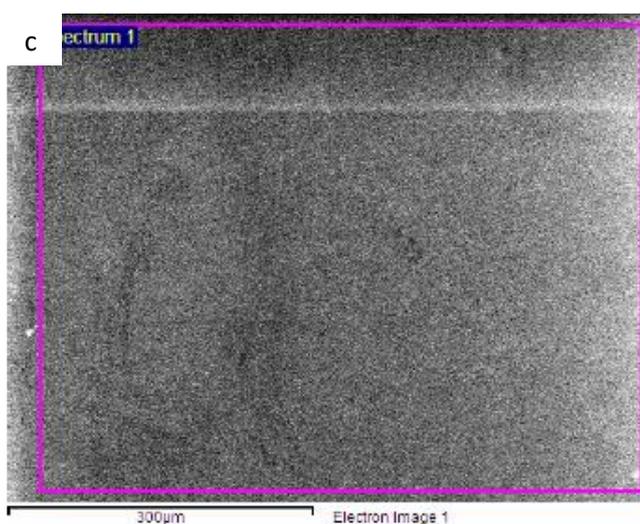
**Figura 69** Immagini ottenute al SEM di un campione di tormalina Paraíba proveniente dal Brasile (0,38 ct.). La linea rosa indica l'area di analisi, nelle tabelle è riportata la composizione percentuale individuata. a. al minimo ingrandimento (analisi estesa dalla tavola); b. ingrandimento a 300x; c. ingrandimento a 600x.



Elemento	Peso%
O	55,37
Na	1,59
Al	22,25
Si	19,82
Ca	0,26
Mn	0,64
Cu	0,07

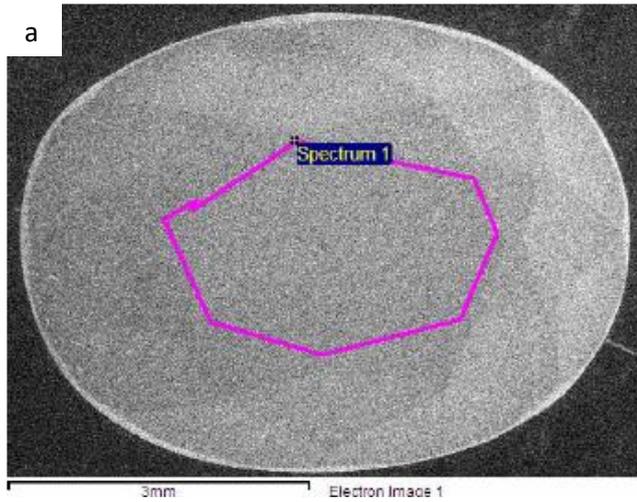


Elemento	Peso%
O	55,23
Na	1,58
Al	22,13
Si	19,87
Ca	0,25
Mn	0,71
Cu	0,23

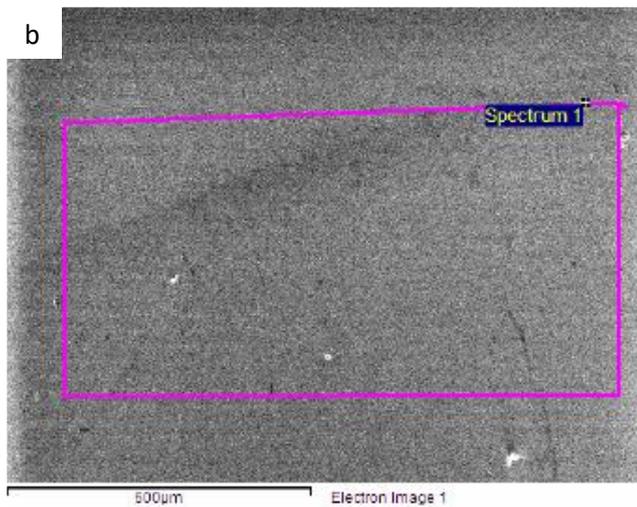


Elemento	Peso%
O	55,68
Na	1,54
Al	22,10
Si	19,64
Ca	0,19
Mn	0,67
Cu	0,17

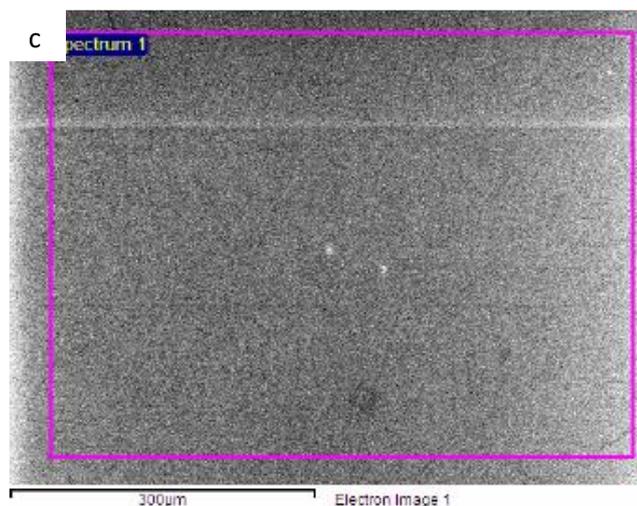
**Figura 70** Immagini ottenute al SEM di un campione di tormalina Paraíba proveniente dal Mozambico (0,72 ct.). La linea rosa indica l'area di analisi, nelle tabelle è riportata la composizione percentuale individuata. a. al minimo ingrandimento (analisi estesa dalla tavola); b. ingrandimento a 300x; c. ingrandimento a 600x.



Elemento	Peso%
O	54,45
Na	1,34
Al	22,78
Si	20,89
Ca	0,43
Mn	0,11



Elemento	Peso%
O	54,63
Na	1,33
Al	22,66
Si	20,79
Ca	0,43
Mn	0,17



Elemento	Peso%
O	54,66
Na	1,36
Al	22,52
Si	20,93
Ca	0,42
Mn	0,11

**Figura 71** Immagini ottenute al SEM di un campione di tormalina Paraiba proveniente dalla Nigeria (0,60 ct.). La linea rosa indica l'area di analisi, nelle tabelle è riportata la composizione percentuale individuata. a. al minimo ingrandimento (analisi estesa dalla tavola); b. ingrandimento a 300x; c. ingrandimento a 600x.

Confrontando le percentuali di rame e manganese ottenute con il SEM e i risultati, in parti per milione, ottenuti con la fluorescenza ai raggi X, si possono fare le seguenti considerazioni: per il campione brasiliano e per quello mozambicano i risultati sono confrontabili, sebbene la microscopia elettronica abbia registrato dei valori inferiori rispetto a quelli ottenuti in fluorescenza ai raggi X; per quanto concerne il campione nigeriano, invece, il manganese viene registrato con valori estremamente simili, mentre il rame non risulta presente nell'analisi al microscopio elettronico. Questa discrepanza può essere dovuta al fatto che il contenuto di rame nel campione non è molto elevato e quindi la sua rilevazione può essere più complessa; questo a conferma del fatto che, come precedentemente accennato, su percentuali molto basse non c'è una buona affidabilità.

## CAPITOLO 4 - CONCLUSIONI

Il presente lavoro consiste nella caratterizzazione gemmologica delle tormaline Paraiba e di altre tormaline qualità gemma, al fine di rispondere alle domande già esposte nell'introduzione alla tesi: quali saturazioni di azzurro e verde consentono di considerare una tormalina cuprifera come Paraiba? Sono sufficienti test gemmologici di prima istanza per riuscire a fare una distinzione univoca tra una tormalina e una tormalina Paraiba? è lecito attribuire il nome Paraiba anche alle tormaline cuprifere africane?

Per quanto concerne la prima domanda, poiché dal punto di vista gemmologico non è stato ancora stabilito con precisione, a livello internazionale, qual è il grado di saturazione di azzurro e/o verde necessario per considerare Paraiba una tormalina contenente rame e manganese, si può affermare che soltanto le pietre che hanno una colorazione che non è blu scuro, blu chiaro, blu-viola, blu-verde, verde, verde smeraldo o policrome (con colori compresi tra quelli elencati) non sono considerabili Paraiba. Seguendo questo ragionamento solo il campione viola utilizzato per questo lavoro non è una tormalina Paraiba, ma semplicemente una tormalina cuprifera e mangesifera. È pur vero che a livello commerciale è sufficiente che una pietra contenga rame per essere classificata come Paraiba; infatti, in numerose fiere internazionali e anche su svariati siti internet di vendita online, vengono indicate e vendute con il nome di Paraiba anche pietre di colore viola e rosa.

Passando alla seconda domanda, dai risultati ottenuti (cap. 3) è possibile vedere come con le sole analisi standard, ossia misura di densità e indici di rifrazione, valutazione del pleocroismo, ecc., oltre alla valutazione visiva del colore, permettano di fare una distinzione sommaria tra le diverse varietà: le densità e gli indici di rifrazione non sono indicativi, essendo abbastanza variabili (par. 3.1.1 e 3.1.2); il pleocroismo è estremamente variabile a seconda del colore e della sua intensità, quindi non è un dato molto affidabile; l'analisi con lo spettrofotometro permette di vedere, in modo approssimativo, delle differenze tra le pietre dei vari colori, legate alla presenza di diversi elementi cromofori, ma non è un dato così preciso quando si utilizza uno strumento portatile che permette di fare valutazioni di prima istanza; l'analisi al microscopio non è uno strumento utile per questo scopo in quanto le inclusioni che si riscontrano nelle tormaline sono tipiche di tutto il gruppo (par. 3.1.4). Quindi, sebbene si individuino delle differenze tra le pietre dei diversi colori, non è possibile sapere se la tormalina che si sta

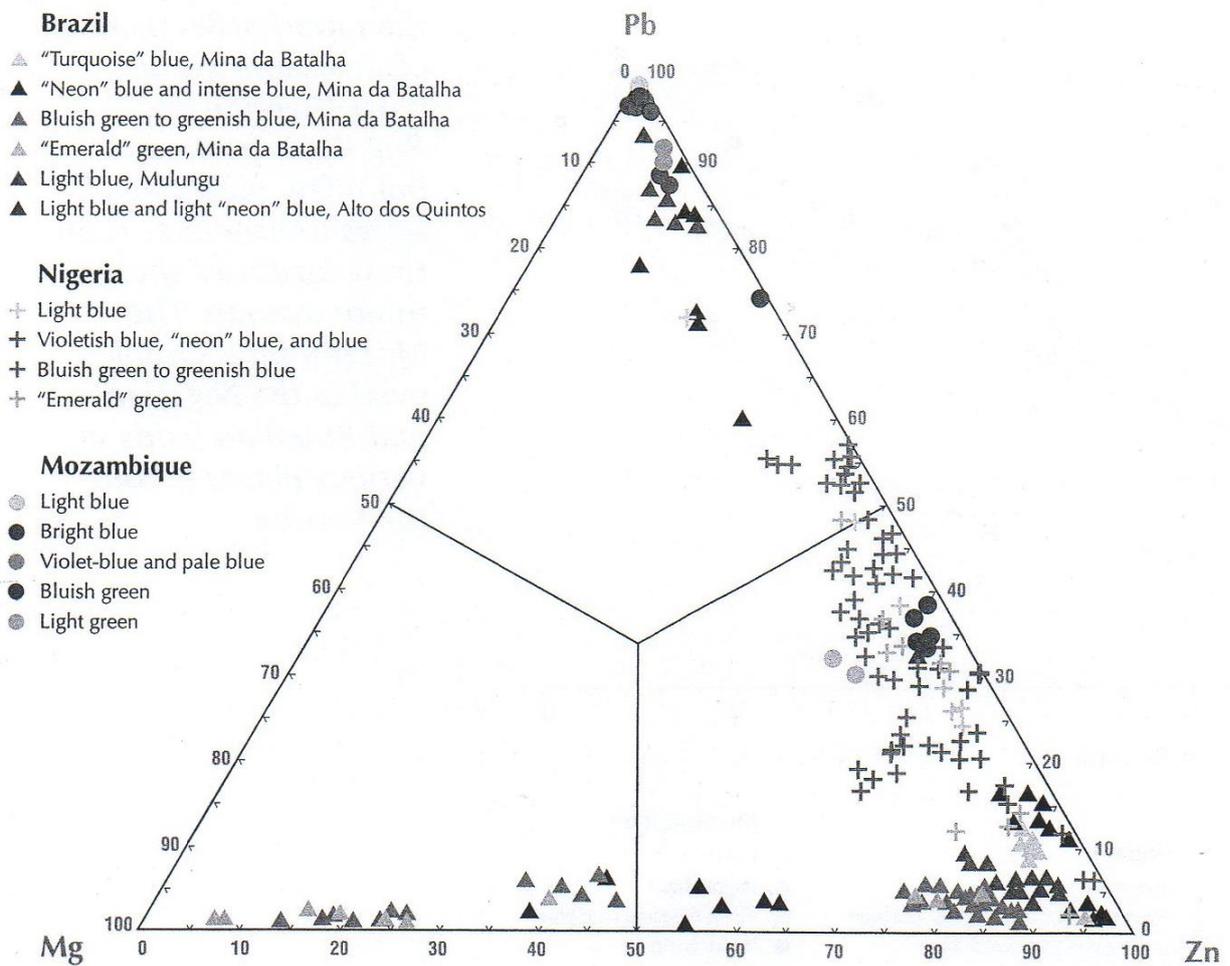
analizzando è una Paraiba. Se però sono presenti inclusioni di rame nativo all'interno della pietra, questa potrebbe essere un'informazione abbastanza indicativa.

Per questo, oltre a un piccolo aiuto fornito dal colore della pietra e dallo spettrometro, è necessario utilizzare tecnologie più avanzate che permettono di fare valutazioni sulla composizione chimica. L'utilizzo della spettrofotometria nell'UV-Visibile fornisce buone indicazioni (par. 3.2) che consentono abbastanza facilmente di fare individuare quali tormaline sono Paraiba, mentre la spettroscopia nell'IR, almeno in questo lavoro, non ha dato informazioni utili. L'analisi chimica qualitativa con la fluorescenza ai raggi X evidenzia la complessità di questo gruppo di minerali e, fornendo la misura della quantità degli elementi presenti, permette una immediata individuazione di quelle che sono le tormaline Paraiba (poiché è subito visibile la presenza o meno di rame) (par. 3.3). Anche l'analisi al SEM, seppure con i suoi limiti per il tipo di analisi richiesto in questo lavoro, dando un'indicazione di massima della composizione chimica, può permettere una distinzione (anche se questo non è sempre vero, infatti, come mostrato nel par. 3.4, è possibile che quantitativi non sufficientemente elevati di un elemento non vengano registrati). Tecnologie più complesse consentono di distinguere tra una tormalina Paraiba e una non Paraiba.

Se si volesse operare una distinzione di provenienza tra i campioni di tormalina Paraiba, sarebbe necessario utilizzare tecnologie che un laboratorio gemmologico normalmente non possiede. Dagli studi di Abduriyim et al. (2006) e (Rondeau & Delaunay 2007) si evince che, oltre ad essere necessaria un'analisi chimica quantitativa molto precisa, che consente di individuare in modo accurato anche quantità minime di elementi in traccia, ottenuta dagli autori con la tecnica LA-ICP-MS (*Laser Ablation – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy*), è indispensabile elaborare i dati e visualizzarli su dei grafici complessi, ad esempio diagrammi ternari Mg/Zn/Pb (fig. 72), che consentono di avere una distinzione visiva tra le diverse famiglie di dati. Dalla figura è possibile vedere come nelle tormaline provenienti dal Brasile siano, generalmente, dominanti Mg e Zn, in quelle provenienti dal Mozambico predomini il Pb, con alcune transizioni a composizioni con Pb e Zn, e in quelle provenienti dalla Nigeria siano dominanti Pb e Zn.

Passando al terzo quesito, è opinione di chi scrive che poiché le tormaline Paraiba provenienti dalle tre località presentano delle caratteristiche del tutto analoghe e sono difficilmente distinguibili tra loro, è lecito ascriverle tutte ad un'unica varietà e quindi attribuire loro lo stesso nome. È infatti prassi comune chiamare minerali provenienti da posti diversi, ma

sostanzialmente uguali tra loro, con il nome dato al primo esemplare scoperto, che può essere relativo alla località o allo scopritore (discorso valido anche in altri campi, come in geologia).



**Figura 72** Diagramma ternario Mg-Zn-Pb preso dal lavoro di Abduriyim et al. 2006).

## BIBLIOGRAFIA

- Abduriyim, A., Kitawaki, H., Furuya, M., Schwarz, D., 2006. *"Paraiba"-type copper-bearing tourmaline from Brazil, Nigeria, and Mozambique: chemical fingerprint by LA-ICP-MS*. *Gems & Gemology*, v. 42(1), pp. 4-21;
- Anderson, B.W., 1973. *Gemme al microscopio*. Ed. Boringhieri;
- Anderson, B.W., 1990. *Gem testing tenth edition*. Butter Worths Ed.;
- Arem, J.E., 1977. *Color encyclopedia of gemstones*. Van Nostrand Reinhold Company;
- Aslanian, D., oulin, M., 2010. *Commento on "A new scheme for the opening of the South Atlantic and the dissection of an Aptian sal basin" by T.H. Trosvk, S. Rouse, C. Labails and M.A. Smethurst*. *Geophysical Journal International*, v. 183(1) pp. 20-28;
- Carobbi, G., Bernardini, G.P., Cipriani, C., Caravelli, C., Mazzi, F., 1971. *Mineralogia*. USES – UTET – Sansoni Edizioni Scientifiche, Firenze;
- Cavenago - Bignami S. - *"G e m m o l o g i a"* - U. Hoepli Milano 1980;
- Cerny, P., 1991. *Rare-element granitic pegmatites. I. Anatomy and internal evolution of pegmatite deposits*. *Geoscience Canada*, v. 18, pp. 49-67;
- Choudhary, G., Golecha, C., 2007. *A study of nail-head spicule inclusions in natural gemstones*. *Gems & Gemology*, v. 43(3), pp. 228-235;
- Choudhary, G., Golecha, C., 2007. *Field study of Cu-bearing tourmaline mines in Mozambique*. *Gems & Gemology*, v. 43(4), pp. 383-387;
- Cipriani, C., Borelli, A., 1993. *Simon & Schuster's Guide to gems and precious stones*. Kennie Lynnon, U.S. Editor;
- Cleland, T.M., 1921. *The Munsell color book – A practical description with suggestion for its use*. Munsell Color Company;

- Creer, K.M., Mitchell J.G., Abou Deeb J., 1972. *Palaeomagnetism and radiometric age of the Jurassic Chon Aike Formation from Santa Cruz Province, Argentina: implications for the opening of the South Atlantic*. Earth and Planetary Science Letters, v. 14, pp. 131-138;
- De Brito Barreto, S., Bretas Bittar, S.M., 2010. *The gemstone deposits of Brazil: occurrences, production and economic impact*. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, v. 62(1), pp. 123-140;
- Deckart, K., Féraud, G., Marques, L.S., Bertrand, H., 1998. *New time constraints on dyke swarms related to the Paraná-Etendeka magmatic province, and subsequent South Atlantic opening, southeastern Brazil*. Journal of Volcanology and Geothermal Research, v. 80, pp.67-83;
- Furuya, M., 2007. *Copper-bearing tourmalines from new deposits in Paraíba State, Brazil*. Gems & Gemology, v. 43(3), pp. 236-239;
- Furuya, M., 2007. *Paraíba Tourmaline*. The World of Gemstones, Japan Gemmological Laboratory;
- Gemological Institute of America, 1980. *Colored stones*. GIA, Assignment 27;
- Gemmological Association of Great Britain, 2003. *The foundation course in gemology*. GEM-A;
- Gubelin, E.J., Koivula, J.I., 2005. *Photoatlas of inclusions in gemstones, volume 1*. Opinio Publishers, Basel, Switzerland;
- Gubelin, E.J., Koivula, J.I., 2005. *Photoatlas of inclusions in gemstones, volume 2*. Opinio Publishers, Basel, Switzerland, pp.763-784;
- Henry, D.J., Dutrow, B.L., 1996. *Metamorphic tourmaline and its petrologic applications*. Grew, E.S. & Antonowitz, L.M. eds: Boron – Mineralogy, Petrology and Geochemistry, Review in Mineralogy, v. 33, pp. 503-557;
- Istituto Gemmologico Italiano, 1994. *Corso di gemmologia*. V. 3;

- Kennedy, W.J., Cooper, M., 2003. *Cretaceous ammonite distributions and the opening of the South Atlantic*. Journal of South American Earth Sciences, v.15(7), pp. 765-774;
- Klein, C., 2004. *Mineralogia*. Ed. Zanichelli;
- Larson, R.L., Ladd, J.W., 1973. *Evidence for the opening of the South Atlantic in the Early Cretaceous*. Nature, v. 246, pp.209-212;
- Laurs, B.M., (Hanco) Zwaan, J.C., Breeding, C.M., (Skip) Simmons, W.B., Beaton, D., Rijdsdijk, K.F., Befi, R., Falster, U., 2008. *Copper-bearing (Paraiba-type) tourmaline from Mozambique*. Gems & Gemology, v. 44(1), pp. 4-30;
- London, D., Morgan, G.B., Vi & Wolf, M.B., 1996. *Boron in granitic rocks and their contact aureoles*. Grew, E.S. & Antonowitz, L.M. eds: Boron – Mineralogy, Petrology and Geochemistry, Review in Mineralogy, v. 33, pp. 299-330;
- Napoli, A., 1977. *Spettroscopia applicata all'analisi chimica*. La goliardica editrice;
- Newmann, R.G.G., 2007. *Gemstone, buying guide to evaluate, identify, select & care for colored gems; 2<sup>nd</sup> edition*. International Jewelry Publications, Los Angeles;
- Novak, M., Povondra, P., 1995. *Elbaite pegmatites in the Moldanubicum; a new subtype of the rare-element class*. Mineralogy and Petrology, v. 55, pp. 159-176;
- Number, D., Muller, R.D., 1991. *The tectonic evolution of the South Atlantic from Late Jurassic to present*. Tectonophysics, v. 191(1-2), pp. 27-53;
- Pimentel Mizusaki, A.M., Filho, A.T., de Cesero, P., 1998. *Ages of the magmatism and the opening of the South Atlantic Ocean*. Pesquisas em Geociencias, v. 25(2), pp. 47-57;
- Rondeau, B., Delaunay, A., 2007. *Le tormaline cuprifere della Nigeria e del Mozambico*. Rivista Gemmologica Italiana, v. 2(3), pp. 165-172;
- Selway, J.B., Novak, M., Hawthorne, F.C., 1999. *Compositional evolution of tourmaline in lepidolite-subtype pegmatites*. European Journal of mineralogy, v. 11, pp. 569-584;
- Slack, J.F., 1996. *Tourmaline associations with hydrothermal ore deposit*. Grew, E.S. & Antonowitz, L.M. eds: Boron – Mineralogy, Petrology and Geochemistry, Review in Mineralogy, v. 33, pp. 560-643;

- Torsvik, T.H., Rouse, S., Cinthia, L., Smetgurst, M.A., 2009. *A new basin scheme for the opening of the South Atlantic Ocean and the dissection of an Aptian salt basin*. *Geophysical Journal International*, v. 177(3), pp. 1315-1333;
- Visconti, P., 2000. *Gemme: guida ad una migliore comprensione*. Ed. Coiné, Forlì;
- Webster R., 1994. *Gemme*. Ed. Zanichelli;
- Wilson, M., 1992. *Magmatism ad continental drifting during the opening of the South Atlantic Ocean: a consequence of Lower Cretaceous super-plume activity?* *Geological Society, London, Special Publications*, v. 68, pp. 241-255;
- Zang, J.W., Milisenda, C.C., da Fonseca-Zang, W.A.B., Novak, M., Falz, E., 2000. *Turmalin 2000*. *Deutschen Edelsteinmuseum Idar-Oberstein*, v. 19.2.