

Spinello blu cobalto

Abstract

Lo spinello blu cobalto negli ultimi decenni ha acquisito valore sul mercato delle gemme a causa della bassa disponibilità, ma anche per la difficoltà nell'identificazione di questa gemma, a causa della mancanza di dati analitici che permettano di definire delle linee guida per l'attribuzione condivisa del nome "blue cobalt", che ad oggi è una definizione commerciale, e non una varietà mineralogica certificata. Tuttavia, a parità di caratura, taglio, trasparenza e origine, il valore di mercato di uno spinello blue cobalt può essere fino a 10 volte quello di un normale spinello blu.

Lo scopo di questo articolo è porre l'attenzione sulla valutazione dei fattori realmente rilevanti nell'attribuzione di un valore economico in base alla "varietà" gemmologica con cui è stata identificata e certificata una gemma, e per farlo saranno discussi di seguito dei dati analitici (XRF e spettroscopia UV-VIS) raccolti su 10 campioni di spinelli blu di diverse tonalità e saturazione.

Introduzione e stato dell'arte

Dal latino "spinella", piccola spina, allusiva ai suoi cristalli ottaedrici taglienti, lo spinello è un minerale appartenente alla classe degli ossidi di formula generale AB_2O_4 . Fin dal I secolo a.C. era usato in gioielleria, impropriamente confuso con i più pregiati corindoni, rubino e zaffiro.

La sua struttura cristallina consiste di un'impalcatura di atomi di ossigeno (anioni) disposti secondo un impaccamento cubico compatto (CCP), con una discreta varietà di possibili cationi bivalenti o trivalenti che occupano siti tetraedrici (T) e ottaedrici (M) in modo disordinato. Questa vicarianza rende possibile l'esistenza di varietà gemmologiche di spinello di ogni colore e sfumatura.

Figura 1 - esempi di cristalli euedrali di spinelli naturali di diversi colori.



Questa versatilità che contraddistingue gli spinelli pone delle domande a cui cercheremo di rispondere con questo articolo, ovvero:

- "Cobalt blue spinel" può essere certificata come varietà gemmologica?

- Se sì, quali sono le cause del colore e i limiti di attribuzione di questa definizione?

Negli ultimi anni diversi studio hanno affrontato il problema sulle cause del colore degli spinelli “Cobalt Blue”. Generalmente le gemme associate a questo nome sul mercato sono contraddistinte da un’intensa e distintiva tonalità blu elettrico, ma quello che la comunità gemmologica e i mineralogisti si sono chiesti è se il colore sia un parametro sufficiente per la classificazione di una varietà gemmologica. Di spinelli blu ne esistono di tantissime sfumature diverse: light, purplish, greenish, dark, ecc. In letteratura sono presenti studi su campioni di ogni tipo di spinello per valutare l’incidenza del Co come elemento cromoforo. Ad esempio, D'Ippolito et al. (2015) a questo scopo hanno analizzato decine di campioni di spinelli di diverse tonalità e provenienze con diversi metodi strumentali, tra cui EMP, LA-ICP-MS, XRF e soprattutto spettroscopia UV-VIS-NIR. Lo studio ha fornito dati importanti, dimostrando che il Co^{2+} partecipa come cromoforo già con >10 ppm con tonalità “light blue”, dando bande di assorbimento tra 550 e 650 nm e colore blu. Quando la presenza di Co è insignificante (<10 ppm) il colore è “greenish” o “purplish”, causato da transizioni elettroniche in $[\text{T}] \text{Fe}^{2+}$, $[\text{M}]\text{Fe}^{2+}$, $[\text{M}]\text{Fe}^{3+}$ e dai cationi $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$.

Anche l’IGN, Istituto Gemmologico Nazionale, ha voluto dare il suo contributo al database esistente sugli spinelli blu, così sono stati analizzate undici gemme di diverse tonalità di blu (Fig. 1). Sono state usate due tecniche strumentali per rilevare la presenza di Co^{2+} : spettrofotometria di fluorescenza ai raggi X (XRF) e spettroscopia UV-VIS.



Figura 2- Da sinistra a destra i campioni: 11, 10, 8, 4, 5.

Metodi, analisi e risultati

Questo articolo si propone di approfondire le **cause chimico-fisiche del colore blu cobalto nello spinello**, presentando i risultati ottenuti tramite **analisi XRF e spettroscopia UV-Vis**, con l'obiettivo di fornire strumenti concreti per il riconoscimento gemmologico e la valutazione qualitativa di questa gemma rara.

Le gemme analizzate in questo studio sono 11 spinelli blu di diverse tonalità e provenienza (5 campioni dalla Tanzania, i restanti di origine ignota).

Dapprima, sono state effettuate misure di base per ciascuno degli 11 campioni: peso specifico, indice di rifrazione, confronto con tavole Munsell (figura 2). I dati sono riportati in tabella 1.

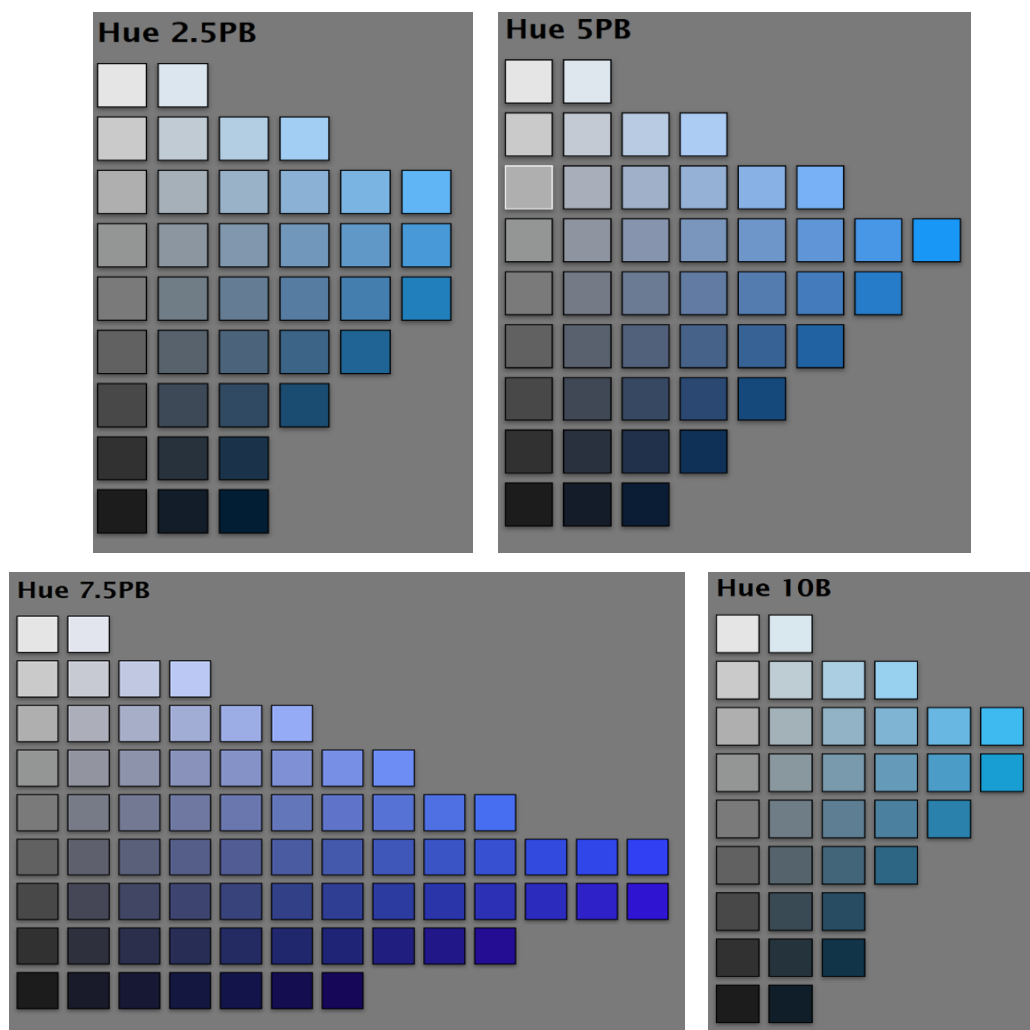


Figura 3 - tavole Munsell per l'attribuzione della tonalità di blu agli spinelli studiati.

Tecniche analitiche come la **fluorescenza a raggi X (XRF)** e la **spettroscopia UV-VIS-NIR** giocano un ruolo fondamentale nell'identificazione e caratterizzazione di gemme.

XRF:

la spettrofotometria di fluorescenza ai raggi X è una tecnica analitica non distruttiva che permette di determinare la composizione elementare di un campione anche in parti per milione (ppm), sia esso solido o liquido, attraverso l'analisi della radiazione di fluorescenza emessa. I dati ottenuti sono riportati di seguito in tabella 1.

Tabella 1 – concentrazioni dei principali elementi minori negli 11 spinelli studiati. I dati sono stati ottenuti dall'analisi di fluorescenza ai raggi X (XRF) presso l'IGN di Roma.

	Tanzania					Origine ignota					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
peso	ct. 2,58	ct. 2,26	ct. 1,71	ct. 0,26	ct. 0,11	ct. 2,14	ct. 1,54	ct. 1,46	ct. 1,42	ct. 1,38	ct. 1,31
ppm											
Ti	111	102	120	184	168	\	53	< 38	51	31	89
V	40	29	27	34	74	\	17	10	69	41	6
Cr	49	29	231	32	41	< 17	189	< 15	< 14	24	< 14
Mn	135	125	\	223	\	91	117	126	85	\	\
Fe	4137	5534	6477	11600	21321	10500	6442	8702	\	4318	4544
Co	< 24	< 30	< 31	< 150	< 208	< 36	< 33	< 37	< 26	< 25	< 31
Ni	48	14	36	209	192	28	\	30	\	\	20
Zn	3639	7012	4598	74750	54730	469	3066	356	2182	635	1742
Specific Gravity	3,58	3,64	3,56	3,71	3,66	3,64	3,65	3,59	3,62	3,61	3,68
Refractive index	1,715	1,719	1,719	1,720	1,720	1,719	1,719	1,715	1,715	1,720	1,719
Munsell	7.5 PB 7/6	5 PB 7/6	5 PB 3/8	5 PB 4/10	10 B 4/10	5 PB 2/8	5 PB 2/4	7.5 PB 4/10	2.5 PB 4/4	2.5 PB 5/4	7.5 PB 5/6

Spettroscopia UV-VIS:

Questa tecnica permette di rilevare la presenza di elementi cromofori grazie all'assorbimento di radiazione elettromagnetica monocromatica nel range UV-VIS da parte di tali elementi, nel nostro caso è importante identificare le bande di assorbimento caratteristiche degli ioni Co^{2+} e del $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ per confermare l'origine del colore. Sono riportati in figura 2 gli spettri di soli cinque campioni, rappresentativi delle principali differenze di tonalità e saturazione del colore blu. In ordine dalla A alla E:

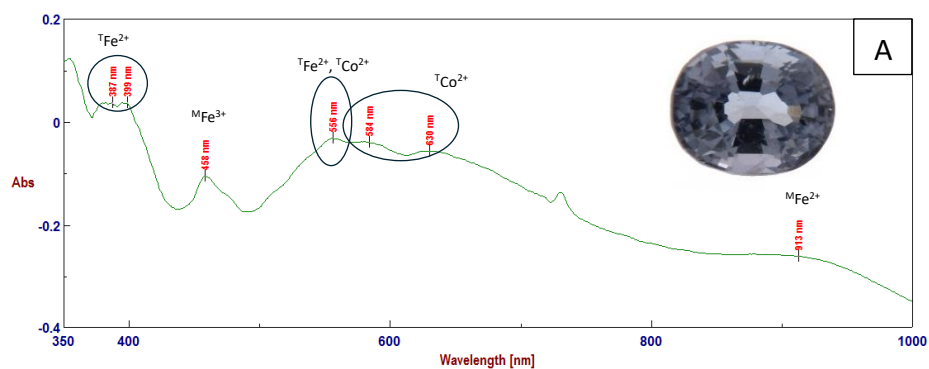
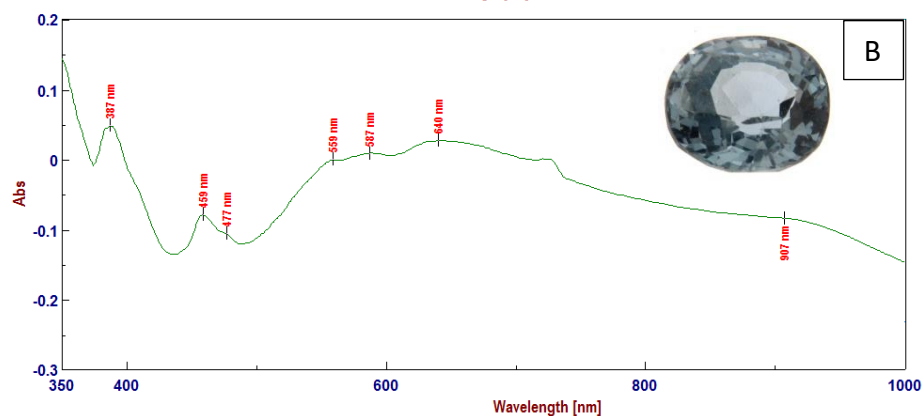


Figura 4 - Spettri UV-VIS:

le bande di assorbimento sono state attribuite all'occupazione di siti tetraedrici (T) e ottaedrici (O) di Fe^{2+} , Fe^{3+} e Co^{2+} sulla base di studi precedenti.

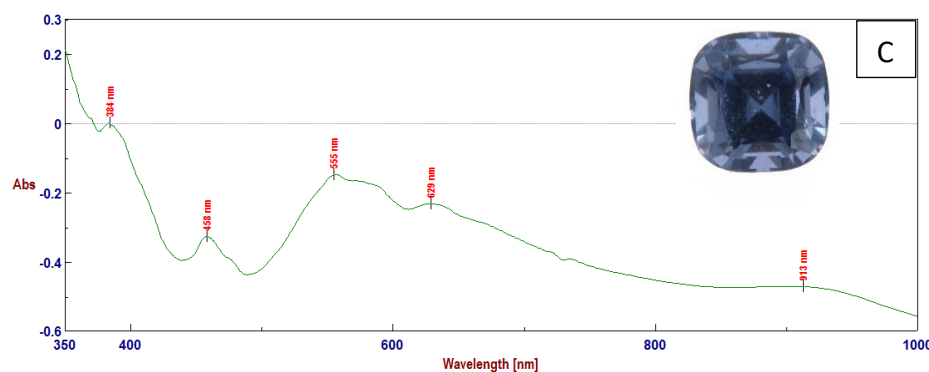


A – campione 11, 1,31 ct, Munsell hue 7.5BP, 5/6;

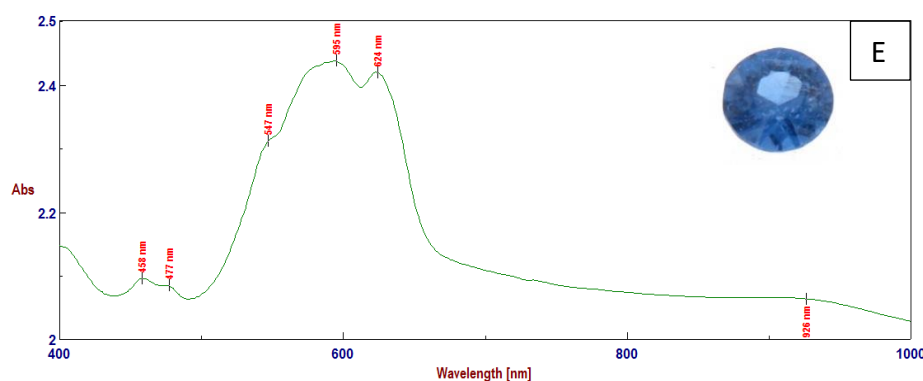
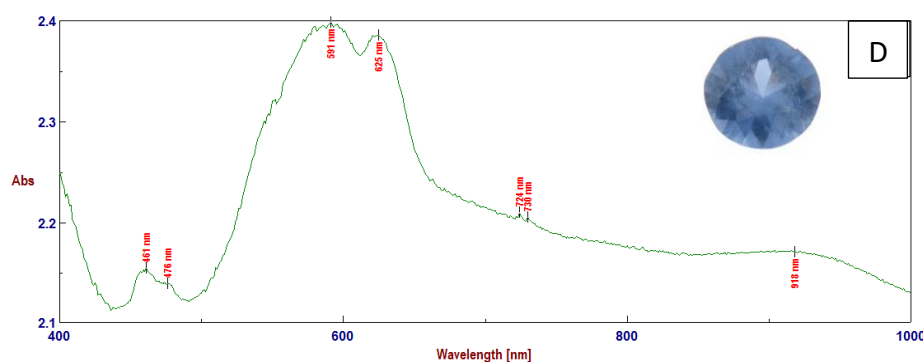
B – campione 10, 1,38 ct, Munsell hue 2.5PB, 5/4;

C – campione 8, 1,46 ct, Munsell hue 7.5PB 4/10;

D – campione 4, 0,26 ct; Munsell hue 5PB, 4/10;



E – campione 5, 0.11 ct, Munsell hue 10B, 4/10.



Negli spinelli blu cobalto, gli **ioni Co^{2+}** presenti nel sito ottaedrico (in sostituzione parziale di Mg^{2+}) sono responsabili di bande di assorbimento fortemente caratteristiche nello spettro UV-Vis. Le bande principali si osservano generalmente tra:

- **535–555 nm**: banda intensa, associata alle transizioni elettroniche d–d del Co^{2+} , responsabile del colore blu saturo.
- **580–600 nm**: banda secondaria, che contribuisce alla modulazione della tonalità.
- **Minore assorbimento nel rosso (>650 nm)**, che lascia passare questa parte dello spettro, esaltando la tonalità fredda e brillante del blu.

Queste bande sono nettamente differenti da quelle causate da **$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$** (spinelli grigio-azzurri o blu scuro) o **Cr^{3+}** (spinelli rosa-rossi o violacei), rendendo la spettroscopia UV-Vis uno strumento altamente diagnostico.

Dagli spettri riportati in figura 4 si evince la presenza in tutti i campioni di Co^{2+} come elemento cromoforo. Le intensità dei picchi non sono indicative della quantità dell'elemento cromoforo.

L'elaborazione dei dati XRF e UV-VIS ci permette di confermare quanto presente in letteratura.

Tendenzialmente il contenuto di ferro totale nelle gemme analizzate è sempre elevato (>4137 ppm), causando tonalità più grigie e scure in relazione all'apporto di cobalto, che si conferma essere il principale responsabile delle tonalità più brillanti di spinello blu. Infatti, le gemme con minori concentrazioni di Co presentano tonalità verdastre (campione 10) indotte dalla presenza di Fe^{2+} o grigiastre (campione 11), mentre quelle con più alte concentrazioni di Co sono di un blu più vivido (campioni 4 e 5).

È da considerare anche la presenza del Mn in molti dei campioni analizzati, contribuendo alla complessità delle possibili sfumature presenti.

Discussione e conclusioni

Notoriamente lo spinello blu, se di un colore vivido e brillante, è facilmente confondibile con uno zaffiro ad un occhio non esperto. Infatti, il colore è una caratteristica fisica che presa singolarmente non è utile alla identificazione certa di una gemma. Se consideriamo un caso simile affrontato in passato: sappiamo tutti che esistono zaffiri rosa e zaffiri arancioni, ma esiste anche una particolare varietà di zaffiro, il padparadscha, che si contraddistingue per la presenza di questi due colori *contemporaneamente*. Secondo l'Istituto gemmologico americano (GIA) lo zaffiro padparadscha è considerabile tale solo se il suo colore è definito come "to light to medium tones of pinkish orange to orange-pink hues". Questo colore così distintivo è dovuto a specifici elementi cromofori e la loro interazione (Cr, Fe, Ti) all'interno della struttura del corindone.

Analogamente possiamo ipotizzare che lo spinello Cobalt Blue possa essere una varietà gemmologica di uno spinello caratterizzato da un colore che sia apprezzabile per la sua rarità, quindi

un colore blu vivido e brillante, e che questo sia causato da una condizione specifica: il catione **Co²⁺ (cobalto bivalente)** nei siti tetraedrici, in sostituzione parziale della struttura dello spinello.

La comprensione precisa delle cause cromatiche è essenziale per fini gemmologici, per la corretta distinzione tra spinelli naturali, trattati o sintetici ma anche per fini commerciali. È noto che la provenienza di una gemma sia un fattore rilevante nella valutazione del suo valore gemmologico e commerciale. La certificazione dell'origine di una gemma è fondamentale, ed è possibile risalire alla sua provenienza anche tramite i dati analitici come quelli riportati in questo studio. Per gli spinelli blu cobalto, il contenuto di Co, Fe ma anche del Mn può essere distintivo. Cinque dei campioni analizzati in questo studio provengono dalla Tanzania, e ciò è confermato dalla elevata concentrazione di ferro e zinco e dalla presenza del Mn che conferisce variazioni di sfumature.

Bibliografia

Belley, Schollenbruch, Groat, Wilson (2024) – Cobalt-Blue Spinel from Canada: comparison to other Mg-Al Spinel and a Chemical Discrimination Approach for the Colouration of Spinel. *The Journal of Gemmology*, 39 (3), 220-240.

Chauviré, Rondeau, Fritsch, Ressigeac, Devidal (2015) – Blue Spinel from Luc Yen, Vietnam. *Gems & Gemology*, Vol. 51, No. 1, 2-17.

D'Ippolito, Andreozzi, Halenius, Skogby, Hametner, Günther (2015) – Color mechanism in spinel: cobalt and iron interplay for the blue color. *Physics and chemistry of minerals*, 42:431–439.

Schollenbruch, Blauwet, Malsy, Bosshard (2021) - Cobalt-Blue Spinel from Northern Pakistan. *The journal of gemmology*, 37 (7), 726-737.