

CORINDONE

I cromofori nei cristalli policromi di Amboarohy, Ihosy, Madagascar. Risultati degli studi microanalitici

Franca Caucia, Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi di Pavia, Via Ferrata 1, 27100 Pavia

Massimo Boiocchi, Centro Grandi Strumenti, Università degli Studi di Pavia, Cascina Cravino, Via Bassi 21, 27100 Pavia

INTRODUZIONE

Dal giacimento di Amboarohy (Ihosy, Madagascar) provengono cristalli di corindone con diverse tipologie cromatiche. In particolare in questo lavoro sono stati analizzati cristalli di dimensioni centimetriche di colore rosso, rosso-aranciato, rosso-violaceo, rosa, viola, blu, blu-violaceo, blu elettrico. I cristalli sono idiomorfi, con forme semplici facilmente riconoscibili; per questi campioni sono state fatte considerazioni sulla morfologia (abito cristallino, fratture, tracce di geminazione, ecc.) e sulle caratteristiche ottiche (colore, limpidezza).

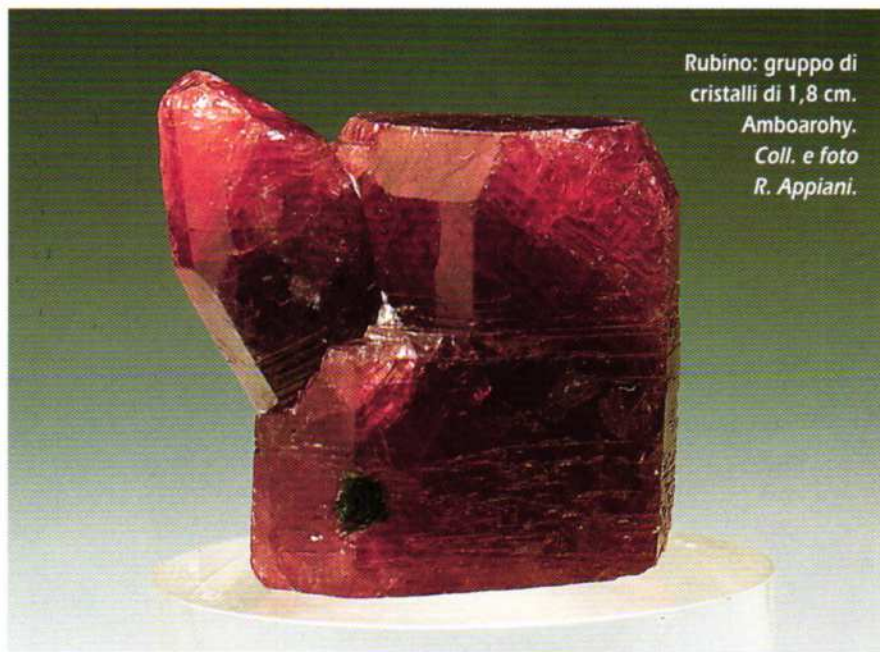
Frammenti prelevati da cristalli di differente colorazione sono stati utilizzati per effettuare indagini cristallografiche mediante diffrazione di raggi X su cristallo singolo. Sono inoltre state eseguite microanalisi con la tecnica LA-ICP-MS su altri frammenti, per definire e dosare gli elementi presenti in tracce nei campioni di diverso colore e verificare la natura degli elementi cromofori. In generale (Gems & Gemmology, 2000), la varietà rossa del corindone (rubino) deve il suo colore alla presenza di cromo, contenuto in minime quantità, che sostituirebbe in modo isomorfo e isovalente l'alluminio nel

reticolo cristallino; in quantità minori rispetto al cromo risulta anche presente il vanadio. I rubini violacei o con tonalità rossa più scura conterebbero anche ferro.

I corindoni blu (zaffiri) presentano come elementi cromofori il titanio e il ferro; questi due elementi in tenori inferiori darebbero delle tonalità azzurre e verdi. A volte però il cromo è presen-

te anche negli zaffiri (corindone azzurro-blu dello Sri Lanka).

I cristalli di corindone studiati sono da trasparenti, con buona limpidezza, a traslucidi, con colori variabili dal rosso-aranciato, con venature dal viola, al viola con sfumature blu, al blu-viola non omogeneo con sfumature rosa, al blu elettrico molto intenso. Alcuni campioni presentano zone in cui sono



Rubino: gruppo di cristalli di 1,8 cm. Amboarohy. Coll. e foto R. Appiani.



Corindone: cristallo policromo di 2,5 cm in matrice. Amboarohy. Coll. F. Demartin. Foto R. Appiani.

riconoscibili le tracce di pseudo-sfaldatura secondo angoli di 120° (Leone *et al.*, 1995). Lungo queste zone la colorazione è spesso disomogenea. Alcuni campioni mostrano evidenti tace di geminazioni fra diversi individui, ben riconoscibili dagli angoli rientranti.

I cristalli sono talvolta fratturati e si riconoscono inclusioni di altre fasi (tra quelle identificate citiamo lamelle di mica nera, spinello "pleonasto", sillimanite e cristalli di ortoclasio). In prossimità di alcune fratture si osservano zone ossidate legate all'alterazione di minerali "opachi". La compattezza del materiale da destinarsi ad un uso gemologico è spesso compromessa dalla presenza di questi difetti cristallini.

Studi diffrattometrici e microanalitici

Indagini di diffrazione di raggi X su cristallo singolo e il raffinamento della struttura su campioni di varia colorazione hanno confermato, come era prevedibile, che la presenza in tracce degli elementi cromofori non comporta variazioni significative dei parametri della cella elementare rispetto a quelli di Al_2O_3 sintetico, né si osservano significative correlazioni fra occupazione e dimensioni del sito di coordinazione dell'alluminio. Frammenti dello stesso materiale utilizzato per l'analisi diffrattometrica sono stati analizzati mediante microsonda LA-ICP-MS (Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry), in cui una sorgente laser ($\lambda = 213$ nm) campiona il materiale da analizzare, ablandone porzioni variabili tra 40 e 50 μm che vengono ionizzate e analizza-

te mediante spettrometria di massa ThermoFinnigan Mat. La quantificazione dei costituenti chimici è stata effettuata usando Al_2O_3 come standard interno e il vetro sintetico NIST SRM 610 come standard esterno. La precisione e accuratezza dell'analisi è stata stimata analizzando uno standard certificato e risulta complessivamente nell'ordine del 3-9% per gli elementi analizzati.

Le microanalisi LA-ICP-MS hanno permesso di correlare le variazioni di colore a piccole variazioni composizionali degli elementi in tracce (che complessivamente rappresentano meno dell'1% del peso in ossidi), pur con i limiti dettati dalla non perfetta omogeneità cromatica dei campioni analizzati. In genere (Tabelle 1 e 2), il ferro è il sostituito isomorfo maggiormente presente nei campioni analizzati. Esso, assieme al cromo (che risulta come abbondanza il secondo elemento presente in tracce) costituisce circa lo 0,5 % in media del peso in ossidi. Gli altri elementi analizzati (Ti, V, Mn, Co, Cu, Ga) risultano sempre inferiori alle 100 parti per milione (ppm).

Si può notare che il ferro è meno abbondante nei campioni di colore rosso (COR1B, COR1C, COR2A, COR2C); in questi risulta invece maggiore la quantità di cromo; inoltre i campioni con colorazione rossa più omogenea (COR2A e COR2C) sono quelli caratterizzati dal

maggior contenuto in cromo (più di 1300 ppm), che quindi appare importante nel conferire il colore ai rubini. Il vanadio, che è indicato come un elemento cromoforo in molti minerali di qualità gemma (ad es. berillo nella varietà smeraldo), risulta presente in quantità assai simili in tutti i campioni analizzati (variabile tra 24 e 40 parti per milione), quindi la sua funzione di elemento cromoforo nei nostri campioni non risulta probabilmente apprezzabile.

Al contrario, il titanio risulta sistematicamente maggiore nei cristalli di colorazione blu, per i quali è stata dosata una concentrazione di

norma maggiore ai 50 ppm; esso si conferma quindi un importante cromoforo per gli zaffiri. Quando il titanio è contenuto in quantità minori di 50 ppm, la colorazione dei campioni appare rossa



Corindone: gruppo di cristalli policromi di 6 cm. Amboarohy. Coll. privata. Foto R. Appiani.

mentre tende al viola-bluceo se il cromo risulta poco presente. Questo accade ad esempio nel campione COR1D, ma anche nel punto analisi COR1A6, una porzione violacea di un cristallo che, nel suo insieme appare blu.

Per quanto riguarda le differenti concentrazioni dei due cromofori individuati in questi campioni (Ti quale probabile responsabile del colore blu, Cr per il colore rosso), va notato come il titanio presente sia probabilmente non isovalente (Ti^{4+}) con l'alluminio (Al^{3+}). Esso può quindi venire ospitato nella struttura del corindone in modo differente dagli altri due cationi isovalenti (Fe^{3+} e Cr^{3+}) e quindi indurre con la sua presenza maggiori anomalie cristallografiche (difetti reticolari, variazioni locali di stato di ossidazione) che possono giustificare variazioni cromatiche anche a fronte di variazioni della composizione molto piccole. Utilizzando i risultati microanalitici sono state calcolate la composizione in ossidi dei diversi campioni e la relativa formula cristallografica.

Conclusioni

Rispetto ad altri giacimenti più conosciuti (Gems & Gemmology, 2000), si può osservare come i corindoni rossi di Ihsy siano di colorazione meno intensa sia dei rubini della Birmania, che hanno invece una colorazione più pregiata nota come "sangue di piccione", che di quelli thailandesi, che sono per lo più di un rosso un po' più cupo (e perciò meno pregiati di quelli della Birmania). Al contrario, i campioni di Ihsy risultano di qualità paragonabile a quelli dello Sri Lanka, anch'essi con tinte poco intense e tendenti al violetto, al rosa e al giallo. I corindoni blu di Ihsy sono di qualità assai simile agli zaffiri birmani in quanto presentano un colore blu intenso vellutato, differente dal colore presentato, ad esempio, dagli zaffiri del Kashmir o dello Sri Lanka (azzurro fiordaliso e blu di intensità variabile) e del Pakistan (generalmente di colore più chiaro).

In conclusione, il corindone di Ihsy oggetto di questo studio risulta di colorazione accettabile per uso ornamentale e come materiale gemmologico. La pietra è tuttavia penalizzata dalla presenza di pseudosfaldature, fratture beanti e ricristallizzate e dalle diffuse geminazioni di compenetrazione, che probabilmente comporterebbero un elevato scarto durante le lavorazioni di sgrossatura e taglio del grezzo.

BIBLIOGRAFIA

GEMS & GEMMOLOGY, Winter (2000) - *Gem Localities of the 1990s*
LEONE E., LEONE A. & PROVERA G.

Tabella 1 - Risultati dell'analisi LA-ICP-MS sui campioni di corindone. I sette campioni analizzati avevano colorazione variabile dal blu (COR1A, COR2B) al viola (COR1D) al rosso (COR1B, COR1C, COR2A, COR2C) e presentavano spesso disomogeneità cromatiche; per questo, sono state eseguite analisi in differenti punti, indicati dal numero finale della sigla. Vengono riportate le stime (ppm) per gli isotopi degli elementi dosati. L'accuratezza dei risultati ottenuti, stimata eseguendo una indagine preliminare su uno standard certificato, è risultata del 3%, 4%, 9%, 2%, 2%, 4%, 4% e 3%, rispettivamente per Ti^{49} , V^{51} , Cr^{53} , Mn^{55} , Fe^{57} , Co^{59} , Cu^{65} e Ga^{69} .

Sigla	COR1 B1	COR1 B2	COR1 B3	COR1 C1	COR2 A1	COR2 A3	COR2 C1	COR2 C2	COR2 C3
Ti^{49}	18	22	27	21	17	28	21	32	33
V^{51}	27	27	24	32	34	31	31	36	34
Cr^{53}	1012	1011	1010	1181	1679	1553	1307	1370	1318
Mn^{55}	<0.065	<0.062	<0.088	<0.057	<0.09	<0.055	<0.066	0.10	<0.062
Fe^{57}	2391	2224	2181	2408	2601	2441	2395	2685	2605
Co^{59}	<0.19	<0.165	<0.23	<0.17	<0.24	<0.19	<0.203	<0.20	0.27
Cu^{65}	<0.118	<0.099	<0.148	0.33	0.13	<0.086	0.11	<0.107	0.15
Ga^{69}	80	77	82	72	70	68	70	72	69

Sigla	COR1 A1	COR1 A2	COR1 A4	COR1 A	COR2 B1	COR2 B2	COR2 B3	COR1 D1	COR1 D3
Ti^{49}	60	60	51	40	53	54	56	24	19
V^{51}	39	34	33	33	32	32	32	30	28
Cr^{53}	779	610	562	476	876	961	894	979	931
Mn^{55}	<0.069	<0.076	<0.078	<0.070	<0.056	<0.076	<0.10	0.2	0.5
Fe^{57}	2937	2503	2300	2675	3097	3333	3214	2644	2345
Co^{59}	<0.183	0.268	<0.21	<0.21	<0.191	<0.184	<0.187	<0.168	<0.131
Cu^{65}	<0.114	0.232	<0.129	<0.110	0.25	<0.089	<0.094	<0.104	<0.19
Ga^{69}	90	79	84	80	68	71	75	88	90

Fig. 1. Stima (parti per milione) relativa al contenuto di ferro e cromo nei campioni analizzati. I campioni a destra sono di colorazione rossa più intensa e presentano un maggior tenore di Cr.

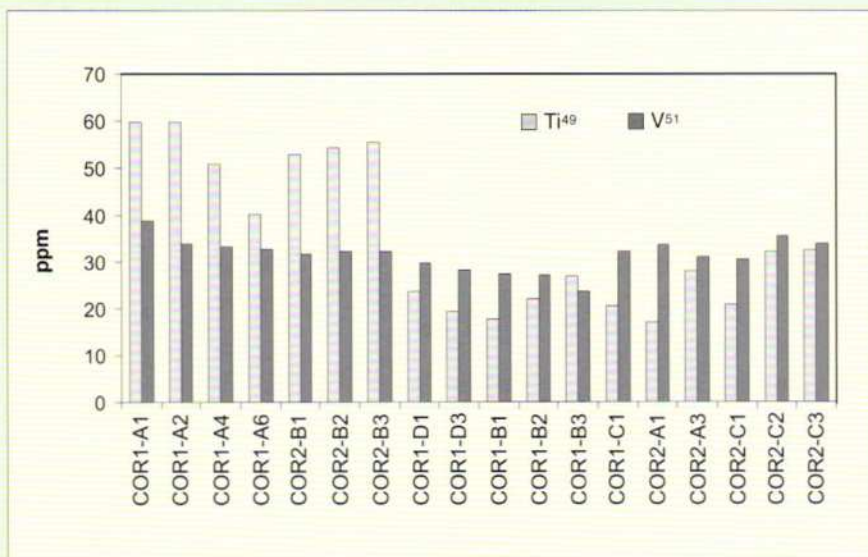


Tabella 2 - Composizione (% in peso) in ossidi dei campioni analizzati e formula cristallochimica (in atomi per formula unitaria, apfu) ottenute attraverso un ricalcolo delle stime analitiche (in ppm) per i cationi maggiormente presenti.

Sigla	COR1 B1	COR1 B2	COR1 B3	COR1 C1	COR2 A1	COR2 A3	COR2 C1	COR2 C2	COR2 C3
% peso									
Al ₂ O ₃	99.506	99.529	99.535	99.478	99.379	99.418	99.462	99.409	99.428
TiO ₂	0.003	0.004	0.004	0.003	0.003	0.005	0.003	0.005	0.005
Fe ₂ O ₃	0.340	0.316	0.310	0.342	0.370	0.347	0.341	0.382	0.370
Cr ₂ O ₃	0.147	0.147	0.147	0.172	0.244	0.226	0.190	0.199	0.191
V ₂ O ₃	0.004	0.004	0.003	0.005	0.005	0.005	0.004	0.005	0.005
apfu									
Al	1.994	1.994	1.994	1.994	1.992	1.993	1.993	1.992	1.992
Fe ³⁺	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	0.004	0.004	0.005	0.005
Cr ³⁺	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003

Sigla	COR1 A1	COR1 A2	COR1 A4	COR1 A6	COR2 B1	COR2 B2	COR2 B3	COR1 D1	COR1 D3
% peso									
Al ₂ O ₃	99.454	99.540	99.577	99.539	99.419	99.373	99.399	99.473	99.524
TiO ₂	0.010	0.010	0.008	0.007	0.009	0.009	0.009	0.004	0.003
Fe ₂ O ₃	0.418	0.356	0.327	0.381	0.440	0.474	0.457	0.376	0.334
Cr ₂ O ₃	0.113	0.089	0.082	0.069	0.127	0.140	0.130	0.142	0.135
V ₂ O ₃	0.006	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.004	0.004
apfu									
Al	1.993	1.994	1.995	1.994	1.992	1.992	1.992	1.993	1.994
Fe ³⁺	0.005	0.005	0.004	0.005	0.006	0.006	0.006	0.005	0.004
Cr ³⁺	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002

Fig. 2 Stima (parti per milione) relativa al contenuto di titanio e vanadio nei campioni analizzati. Si vede una significativa maggior abbondanza di titanio nei campioni di colorazione blu, situati nella parte sinistra del diagramma.



(1995) - Il libro delle gemme - Edizioni AISG, Valenza, Italy.

Mineral powder diffraction file data book(1986). JCPDS, Swarthmore, USA.

ABSTRACT

CHROMOPHORE ELEMENTS IN POLYCHROME CORINDUM FROM AMBOAROHOY, IHOSY, MADAGASCAR: MICROANALYSIS AND X-RAY DIFFRACTION RESULTS

Corundum samples from Amboarohy (Ihosy, Madagascar), have been studied by X-ray diffraction and LA-ICP-MS microprobe, to obtain their crystallographic features and to measure the content of minor and trace elements. Crystals show different color, from red to blue and often intermediate tonalities (red-blue, pink, blue-violet) are appreciable. Microanalysis shows that red corundum crystals are enriched in Cr, while blue crystals contain a significant amount of Ti.

Fe is a minor element present in all analyzed crystals. Gem quality material from Amboarohy is partly compromised by diffuse twinnings and partings of crystals.

ZUSAMMENFASSUNG

FARBENFÜHRENDE ELEMENTE IN MEHRFARBIGEN KORUNDEN VON AMBOAROHOY. ERGEBNISSE DER MIKROANALYTISCHEN UND DIFFRAKTOMETRISCHEN ERFORSCHUNGEN

Korunde, die aus der Lagerstätte von Amboarohy (Ihosy, Madagaskar) stammen, wurden durch analytische zerstörende Techniken untersucht, um kristallographischen Eigenschaften zu bestimmen und nebensächliche Bestandteile und Anflüge zu schätzen. Die Lagerstätte ist interessant wegen der farblichen Varietäten der Proben die, neben dem Rot und Blau, auch schätzbare mittlere Farbentönen (Rot-Blau, Rosa, Veilchenblau) aufweisen. Mikrochemische Analysen haben gestattet Beziehungen zwischen roter Farbe und Chromüberfluß, sowie zwischen blauer Farbe und Titanüberfluß zu bestätigen. Eisen in Spuren ist der häufigste Bestandteil in all erforschten Proben.

Das Material besitzt gute farbliche Eigenschaft aber oft, reich an Bruchs- und Zwillingspuren, zum Schleifen wenig geeignet.