

Sobre la fluorescència vermella de calcites de Catalunya

Adolf CORTEL ORTUÑO

Grup Mineralògic Català

Olesa de Montserrat, Barcelona, Espanya

adolf.cortel@gmail.com

RESUM

La calcita pot presentar fluorescència de molts colors. Quan té fluorescència vermella és degut al catió Mn^{2+} . Si només hi ha aquest, la intensitat de la fluorescència és molt dèbil, però la presència dels cations Ce^{3+} i Pb^{2+} , que funcionen com a coactivadors, la fa augmentar sensiblement. Tanmateix, aquests cations emeten la seva pròpia fluorescència en la regió de l'UV, la qual, encara que no es pugui observar a simple vista, es pot detectar amb espectròmetres sensibles a l'UV. Per tant és senzill determinar quins cations coactiven la fluorescència vermella de la calcita.

Aquest article és un estudi realitzat amb algunes mostres de calcita procedents de localitats de Catalunya i que presenten una intensa fluorescència vermella. A partir dels cations activadors que s'hi han detectat, s'analitza el comportament en la fluorescència del mineral quan s'excita amb diferents longituds d'ona.

PARAULES CLAU

Calcita, fluorescència vermella, catió Mn^{2+} , Catalunya.

ABSTRACT

Calcite may present fluorescence of many colours. Red fluorescence is mainly generated by the occurrence of Mn^{2+} cation, but it has a very low intensity. It can significantly increase by the occurrence of other elements such as Ce^{3+} and Pb^{2+} , which act as coactivators. These cations emit their fluorescence in the UV region, which is not visible, but can be detected using UV-sensitive spectrometers. Therefore, it is relatively easy to determine which cations produce red fluorescence in calcite.

The present article has been carried out by the study of calcite specimens with red fluorescence from different Catalonia localities. Based on the detection of activator cations, it is analysed the fluorescent behaviour of the specimens when they are excited using different wave lengths.

KEYWORDS

Calcite, red fluorescence, Mn^{2+} cation, Catalonia.

CORTEL ORTUÑO, Adolf (2021): "Sobre la fluorescència vermella de calcites de Catalunya". *Mineralogistes de Catalunya*; vol. 14, núm. 2 (2021-2), pp. 75-85.

INTRODUCCIÓ

La calcita presenta de vegades una fluorescència vermella intensa quan s'observa sota la llum UV d'ona curta. Això fa que molt sovint sigui present en les vitrines de minerals fluorescents. L'efecte és especialment intens i bonic en algunes mostres, com ara les de Franklin, on surt barrejada amb willemita, que té fluorescència verda. Com que molts col·leccionistes només disposen de làmpades d'ona llarga, molt més assequibles que les d'ona curta, aquesta fluorescència de les calcites pot passar desapercebuda.

Les calcites que presenten fluorescència vermella que he pogut estudiar provenen de diverses localitats de Catalunya: pedrera "Berta" (el Papiol-St.Cugat, Barcelona), mina "La Martorellense" (Castellví de Rosanes, Barcelona), mina "Matagalls" (Viladrau, Barcelona), mina "Ventura" (El Molar, Tarragona) i pedrera "Can Rovira" (Sant

Fost de Campsentelles, Barcelona). També s'ha estudiat la calcita de Franklin, Nova Jersey, EUA.

La fluorescència s'ha observat emprant una làmpada UV d'ona curta (254 nm), un LED UV d'ona curta (285 nm) i làsers de diferents longituds d'ona (405, 435 i 532 nm).

La figura 1 mostra el diferent comportament d'aquestes calcites. Algunes d'elles (pedrera "Berta", mina "La Martorellense" i mina "Matagalls") presenten una fluorescència d'un color similar quan s'exciten amb les dues longituds d'ona (254 i 285 nm). D'altres (Franklin, mina "Ventura") només tenen fluorescència a 254 nm i no en tenen (o és molt tènue) amb la radiació de 285 nm. Finalment, la calcita de la pedrera "Can Rovira" presenta regions amb fluorescència relativament intensa a 254 nm i regions amb una fluorescència més dèbil a 285 nm.

El propòsit d'aquest article és discutir les causes de la fluorescència d'aquestes calcites i les diferències en les seves respostes a la radiació UV, a partir de la com-

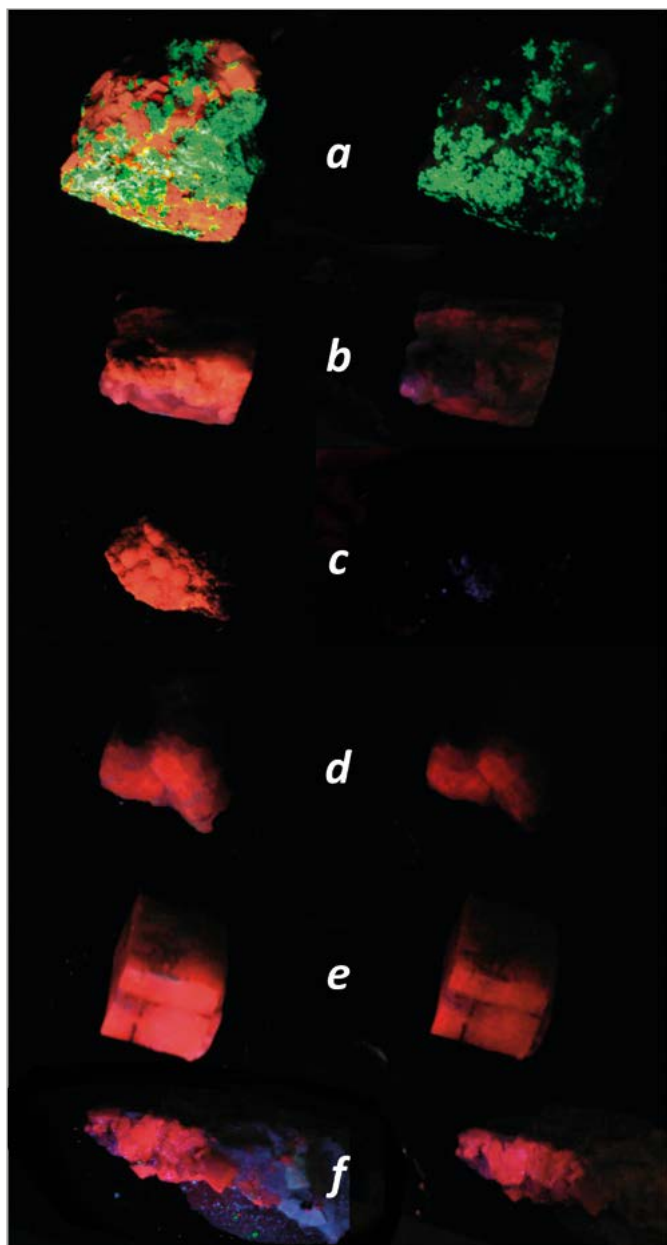


Figura 1. Calcites amb fluorescència vermella. Hi ha la mateixa mostra a l'esquerra, excitada amb una làmpada UV d'ona curta (254 nm) i a la dreta, amb un LED UV d'ona curta (285 nm). Les mostres són: *a*) calcita (i willemita) de Franklin; *b*) calcita de la pedrera "Can Rovira"; *c*) calcita de la mina "Ventura"; *d*) calcita de la mina "La Martorellense"; *e*) calcita de la pedrera "Berta"; *f*) calcita (i fluorita) de la mina "Matagalls". Foto: Adolf Cortel.

paració dels seus espectres de fluorescència en la regió visible i UV amb els d'altres calcites ben descrites a la bibliografia i de la durada de l'emissió de fluorescència.

La comprensió dels fenòmens implicats en la fluorescència suposa la utilització de conceptes associats a l'estructura atòmica i a les regles de la mecànica quàntica que regulen les transicions dels electrons. Tot i que s'ha procurat simplificar fins a on ha estat possible les explicacions, algunes seccions poden resultar difícils per a qui no tingui una formació en química, però són inevitables per a poder entendre els detalls de la fluorescència d'aquest mineral.

LA FLUORESCÈNCIA DE LA CALCITA

Qui hagi pogut observar la fluorescència de calcites de diferents procedències haurà pogut comprovar que:

- No totes presenten fluorescència vermella. De vegades la fluorescència és blanquinosa, blava, verdosa, groga o d'altres colors (Northup, 1972). N'hi ha que no són gens fluorescentes. Algunes mostres poden presentar fosforescència.
- La intensitat de la fluorescència vermella i la "tonalitat" del color varien amb la longitud d'ona de la radiació UV. No s'observa o és molt més dèbil amb una làmpada UV d'ona llarga (365 nm).
- La durada de la fluorescència vermella és relativament gran, quan es compara amb calcita fluorescent en altres colors o amb la d'altres minerals fluorescentes, com ara la fluorita o minerals d'uranil). Això, que no es veu bé amb una làmpada UV, es pot comprovar molt fàcilment fent moure el feix d'un punter làser violet per sobre d'una d'aquestes calcites: hi ha una "estela" vermella que segueix el punt on incideix el làser, degut al retard en l'emissió de la fluorescència (figura 2).
- Els làsers violats de 405 nm o blaus de 435 nm exciten la fluorescència vermella en moltes calcites. En alguns cristalls d'espalt d'Islàndia el feix del làser es veu vermell dins del cristall.
- Hi ha calcites que no presenten fluorescència vermella amb radiació UV (ona llarga o curta) però emeten llum vermella en el xoc amb electrons accelerats (Cortel, 2019) (figura 3).

ELS CATIONS RESPONSABLES DE LA FLUORESCÈNCIA: Mn^{2+} , Ce^{3+} , Pb^{2+}

El responsable de la fluorescència vermella de les calcites és el catió Mn^{2+} , però no n'hi ha prou amb la seva presència: cal que hi hagi algun mecanisme que li permeti absorbir energia. En les calcites descrites en la bibliografia s'ha comprovat que el Pb^{2+} i el Ce^{3+} funcionen com a coactivadors i fan aquesta transferència. Però hi ha casos en què el mecanisme no es basa en coactivadors i la luminescència s'estimula a partir de defectes en l'estructura cristal·lina o, si hi ha molt de manganès, en l'associació de parells de cations. Cal afegir que, a més del catió Mn^{2+} i la presència de coactivadors (Pb^{2+} i/o Ce^{3+}), només s'observa fluorescència si la concentració d'alguns cations inhibidors (*quenchers*), el més important dels quals és el Fe^{3+} , és molt baixa.

Com es discuteix més endavant, en les calcites amb fluorescència vermella que s'han pogut estudiar s'han trobat els cations coactivadors que es mostren a la taula de la figura 4.

Els espectres d'emissió de la fluorescència en la regió visible de totes aquestes calcites presenten una banda ampla corresponent al color vermell-taronja en la regió 590-650 nm, que correspon al catió Mn^{2+} , amb una durada relativament llarga (uns 30 mil·lisegons de "vida"

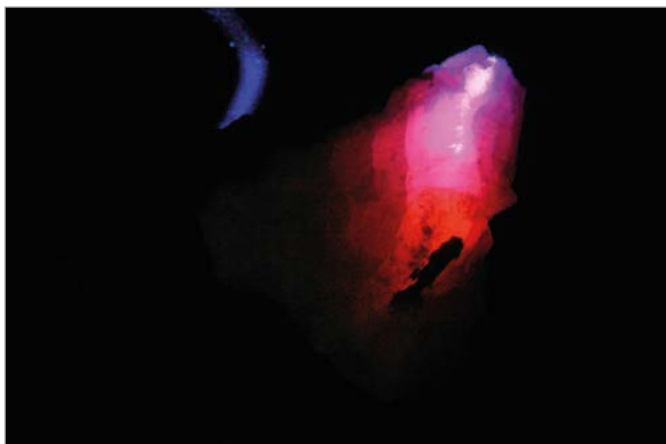


Figura 2. El feix d'un làser violet (405 nm) deixa una estela vermella quan es mou sobre un tros de calcita. Foto: Adolf Cortel.

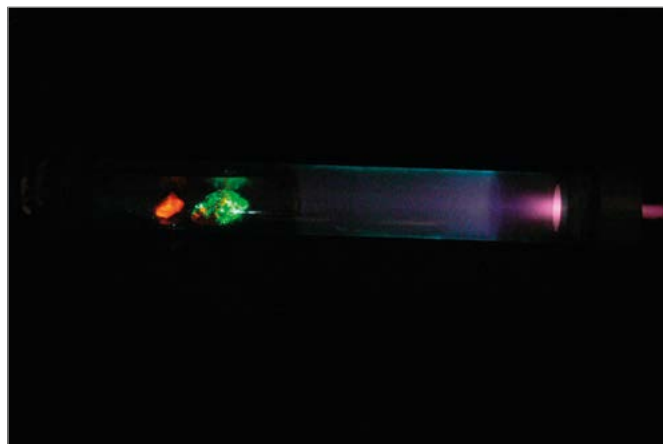


Figura 3. Catodoluminiscència produïda per un feix d'electrons accelerats que xoca amb la willemita i li provoca una luminescència verda. Amb la calcita la luminescència és vermella. Les dues mostres són de Franklin. Foto: Adolf Cortel.

mitjana, a temperatura ambient) després de l'excitació (Mason, 2005; Sidike, 2006). La banda apareix amb un desdoblament que varia una mica segons la longitud d'ona de l'excitació de la fluorescència (figures 5, 6 i 7). Sovint aquesta banda de fluorescència s'ha descrit com a gaussiana, però en totes les mostres estudiades, excitades amb làsers i una làmpada UV de 254 nm, apareix desdoblada en dues bandes amb molta superposició. Aquest desdoblament es pot justificar (Marfunin, 1979) considerant que a una concentració de Mn^{2+} prou alta (superior al 0,05%) hi ha formació de parells de cations $Mn^{2+}-Mn^{2+}$ amb un comportament espectroscòpic diferent dels cations Mn^{2+} individuals.

A més de l'emissió de fluorescència vermella s'ha comprovat que també hi ha emissió en la regió UV. Quan l'excitació es fa amb la làmpada UV (a 254 nm) la mostra de la mina "Ventura" i, especialment, la de la pedrera "Can Rovira", presenten una banda ampla centrada a 315-320 nm que correspon a la fluorescència UV del Pb^{2+} (Gaft, 2015; Sidike 2006). Aquesta banda també existeix, però amb

força menys intensitat, en la calcita de Franklin (figura 8).

En els espectres de fluorescència en la regió UV d'altres mostres (pedrera "Berta", mina "La Martorellense" i mina "Matagalls") s'observen, tant amb l'excitació a 254 nm com amb un LED de 285 nm, dues bandes a 340 i a 365 nm que corresponen a la fluorescència del Ce^{3+} (Blasse, 1984; Chapoulie, 1995; Sidike 2006) (figures 9 i 10).

La fluorescència UV de la mostra de la pedrera "Can Rovira" presenta les emissions UV degudes als dos cations. Sembla que hi hagi zones de la calcita amb Ce^{3+} , altres zones amb Pb^{2+} i zones amb tots dos cations. La figura 1 mostra com en l'excitació a 254 nm pràcticament tota la mostra presenta fluorescència mentre que a 285 nm són només unes zones més localitzades les que són fluorescentes. En aquesta mostra l'espectre excitat a 254 nm presenta el senyal del plom (i no els del ceri) mentre que amb excitació a 285 nm només s'observen els senyals del ceri, tal com es veu a la figura 11.

Els espectres anteriors permeten correlacionar el

Figura 4. Cations coactivadors en diferents calcites i fluorescència a 254 i 285 nm. Taula i font: Adolf Cortel.

Localitats de la calcita	Cations coactivadors	Fluorescència a 254 nm	Fluorescència a 285 nm
Franklin, Nova Jersey, EUA	Pb^{2+} (*)	Si (*)	No
Pedrera "Ventura", el Molar, Tarragona	Pb^{2+}	Si	No
Pedrera "Can Rovira", Sant Fost de Campsentelles, Barcelona	Pb^{2+} i Ce^{3+}	Si (**)	Si (**)
Mina "La Martorellense", Castellví de Rosanes, Barcelona	Ce^{3+}	Si	Si
Mina "Matagalls", Viladrau, Girona	Ce^{3+}	Si	Si
Pedrera "Berta", el Papiol - Sant Cugat del Vallès, Barcelona	Ce^{3+}	Si	Si

*) En la calcita de Franklin, la petita quantitat de Pb^{2+} és insuficient per a justificar la intensa fluorescència, per la qual cosa cal que hi hagi algun altre mecanisme d'activació.
 **) A 254 nm tota la mostra és fluorescent, a 285 nm només ho són algunes regions.

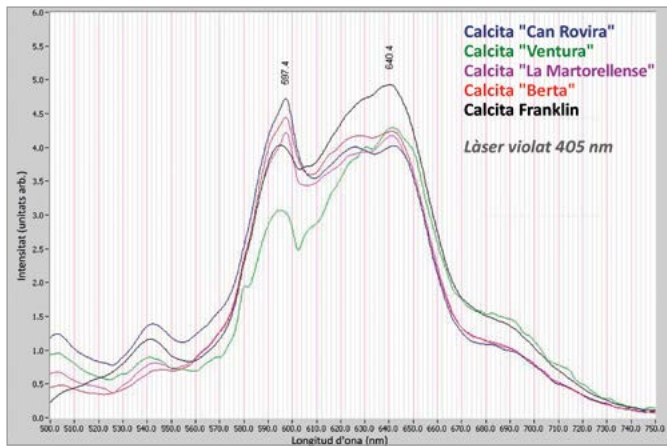


Figura 5. Espectres de fluorescència vermella de calcites (deguda al Mn^{2+}) excitada amb un làser violet de 405 nm. Font: Adolf Cortel.

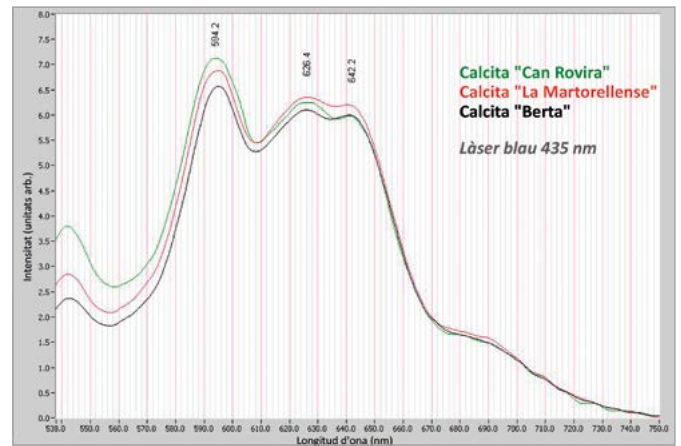


Figura 6. Espectres de fluorescència vermella de calcites (deguda al Mn^{2+}) excitada amb un làser blau de 435 nm. Font: Adolf Cortel.

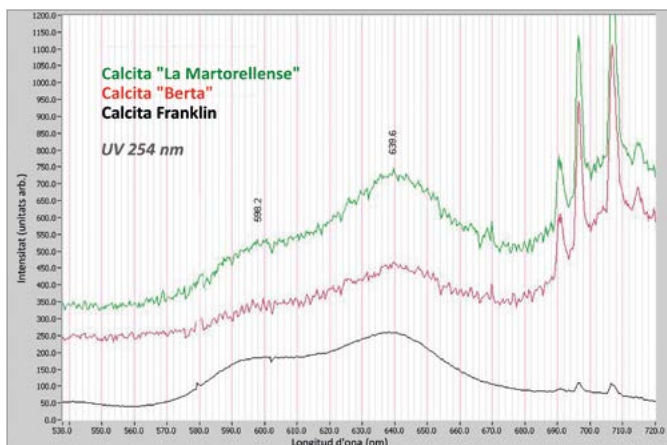


Figura 7. Espectres de fluorescència vermella de calcites excitada amb una làmpada UV d'ona curta (254 nm). Els senyals més fins corresponen a línies espectrals del mercuri i de l'argó del gas de la làmpada (i algun senyal és soroll del detector). Font: Adolf Cortel.

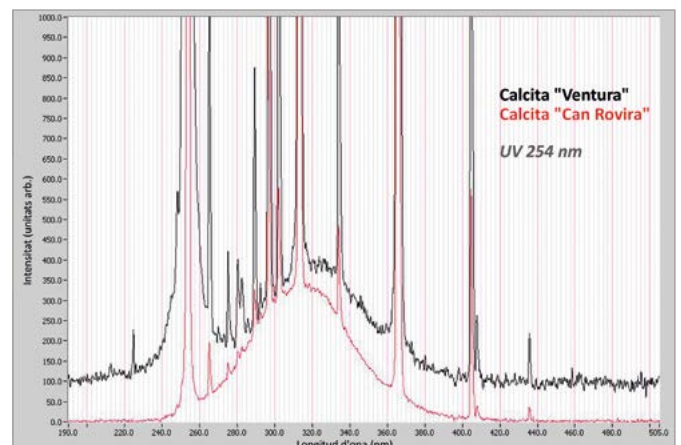


Figura 8. Banda de fluorescència deguda al Pb^{2+} centrada cap a 315-320 nm i superposada a les línies espectrals del mercuri de la làmpada de 254 que ha excitat la fluorescència. Els dos espectres no estan a la mateixa escala: el de la calcita de la pedrera "Can Rovira" és molt més intens. Font: Adolf Cortel.

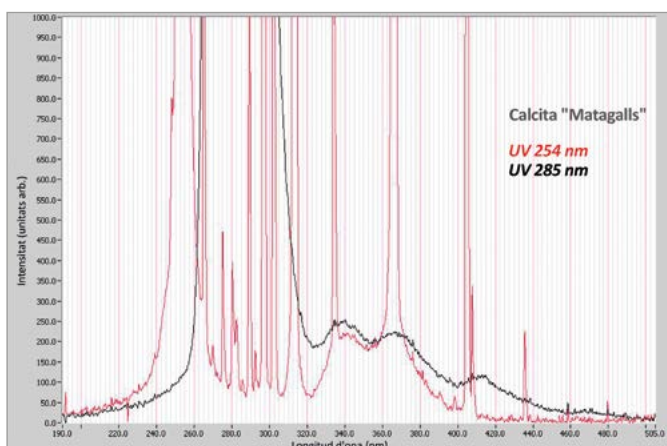


Figura 9. La fluorescència del Ce^{3+} en l'UV, tant amb excitació a 254 nm com a 285 nm, dóna lloc a dues bandes cap a 340 i 365 nm. Aquestes bandes apareixen en les mostres de la pedrera "Berta", la mina "La Martorellense" i la mina "Matagalls". Font: Adolf Cortel.

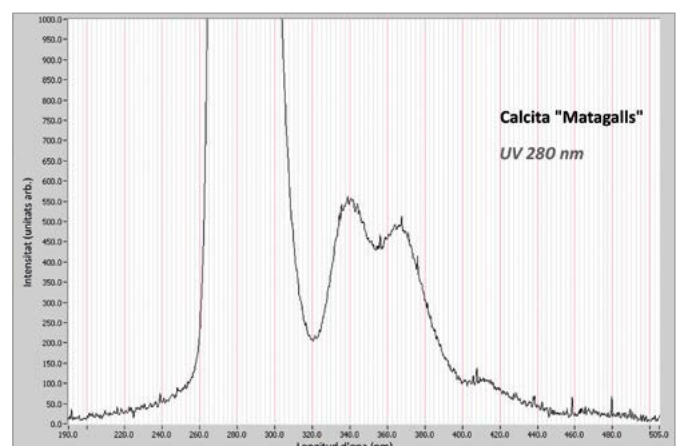


Figura 10. Fluorescència del Ce^{3+} en l'UV en una calcita de la mina "La Martorellense", excitada amb un LED de 285 nm. Les bandes de fluorescència cap a 340 i 365 nm apareixen ben separades de la intensa emissió del LED. Font: Adolf Cortel.

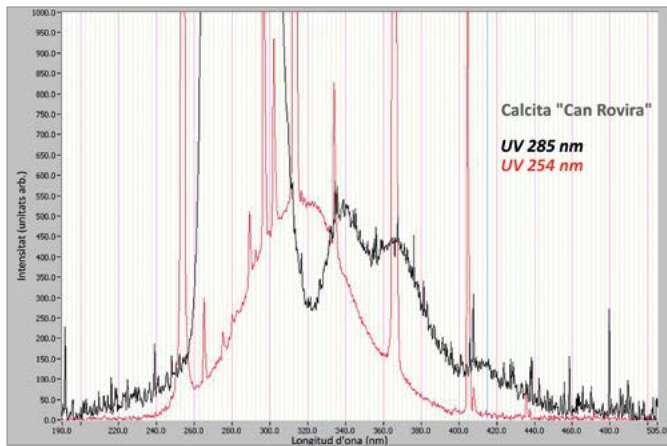


Figura 11. Fluorescència UV de la calcita de la pedrera "Can Rovira" excitada a 254 nm i amb un LED de 285 nm. En el primer cas s'observa només la fluorescència del Pb^{2+} i en el segon, la del Ce^{3+} . És possible que a la mostra hi hagi zones diferenciades amb aquests cations i zones on hi són tots dos.

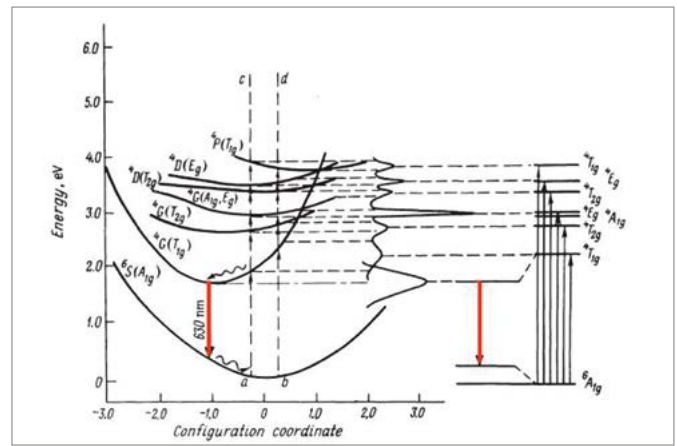


Figura 12. Esquerra: desdoblament dels nivells d'energia del catió Mn^{2+} en la calcita en funció de les distàncies mitjanes Mn-O. Centre: espectre d'excitació (o absorció). Dreta: les fletxes amunt indiquen excitacions; les fletxes avall, l'emissió de fluorescència vermella, que es mostra com una banda ampla degut a les vibracions de l'estructura. Font: Mason, 2015.

contingut de coactivadors (Pb^{2+} i Ce^{3+}) i la resposta de fluorescència de les mostres que es veu a la figura 1:

- Les calcites que contenen només Pb^{2+} com a coactivador de la fluorescència del Mn^{2+} només són fluorescents amb una longitud d'ona de 254 nm (les de Franklin i la mina "Ventura": mostres *a* i *c* en la figura 1). La radiació de 285 nm del LED té una longitud d'ona massa llarga per a excitar la fluorescència del Pb^{2+} .
- Les que només contenen Ce^{3+} són fluorescents tant a 254 nm com a 285 nm, tal com es veu a la figura 1 en les calcites de la pedrera "Berta" i de les mines "La Martorellense" i "Matagalls" (mostres *d*, *e* i *f*).
- La mostra que conté Pb^{2+} i Ce^{3+} (pedrera "Can Rovira") presenta una fluorescència d'intensitat diferent amb UV a 254 nm i a 285 nm. La de les zones amb Pb^{2+} és més intensa amb radiació de 254 nm.

Per a poder justificar com funciona tot això hem de considerar primer com s'origina la fluorescència deguda al manganès dins l'estructura de la calcita.

El catió Mn^{2+} en l'estructura de la calcita

L'emissió de llum sempre té lloc quan els electrons canvien d'un nivell d'energia alt a un altre d'energia menor. El catió Mn^{2+} conté 5 electrons a la darrera capa, en el que s'anomena orbitals *d*. Si el catió estigués lliure, sense res al voltant, tindrien tots el mateix nivell d'energia, però quan el catió es troba dins l'estructura de la calcita, en forma d'impuresa que substitueix al Ca^{2+} , està envoltat per 6 àtoms d'oxigen en un entorn octaèdric: d'acord amb la teoria del camp cristal·lí (Burns, 1993; Gaft, 2015) els nivells que ocupen els electrons deixen de tenir la mateixa energia i es desdoblen en una sèrie de nivells (figura 12).

Cal dir que quan el mateix catió està en una altra xarxa cristal·lina la posició d'aquests nivells canvia, ja que

el tipus, el nombre i les distàncies dels àtoms que l'envolten són diferents. Així, el mateix catió Mn^{2+} que en la calcita dóna lloc a la fluorescència vermella, és el que origina la fluorescència verda en la willemita o groga en l'apatita: els nivells d'energia són diferents en cada estructura cristal·lina, ja que l'entorn del catió és diferent.

La radiació UV d'ona curta fa que els electrons que ocupen els nivells més baixos passin als nivells alts (la radiació s'absorbeix i el procés s'anomena excitació). És important considerar que, en general, l'excitació pot tenir lloc: amb radiació, en el xoc amb electrons accelerats o d'altres maneres, una dels quals es basa en un àtom excitat que, sense radiació, transfereix energia directament a un altre diferent, excitant-lo.

Hi ha diferències importants pel que fa a la intensitat del procés d'excitació si es fa amb radiació o no. Amb radiació, només poden provocar excitació les longituds d'ona que comuniquin una energia igual a la d'alguna diferència de nivells dels electrons. En el cas del catió Mn^{2+} dins l'estructura de la calcita, aquestes longituds d'ona (espectre d'excitació, figura 13) corresponen a bandes amb els màxims a 245, 285, 313, 359, 402, 408, 427 i 526 nm. Això significa que només la radiació propera a aquestes longituds d'ona pot excitar els electrons del Mn^{2+} a nivells d'energia superiors.

Les transicions electròniques provocades per la radiació estan sotmeses a un conjunt de regles (anomenades regles de selecció) que regulen la probabilitat de què la transició tingui lloc. Ja podem anticipar que en el cas del Mn^{2+} les bandes d'excitació són molt poc intenses i això significa que l'excitació és molt dèbil si es fa amb radiació.

Suposem ara que el catió s'ha excitat amb radiació, o amb mecanismes alternatius que ja es discutiran. Els electrons que han passat a nivells superiors poden tornar al nivell inferior de diverses maneres:

- Emetent radiació directament, de la mateixa energia (i longitud d'ona) que la que ha provocat l'excitació.

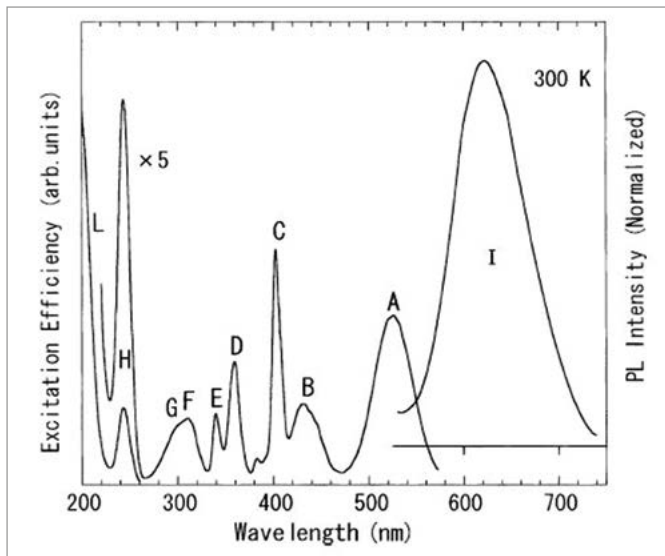


Figura 13. Espectre d'excitació del Mn^{2+} en la calcita (esquerra) i espectre de fluorescència (dreta) amb excitació a 402 nm. La intensitat d'excitació és molt dèbil però és més efectiva amb les longituds d'ona que corresponen als màxims de les bandes de l'espectre. Font: Sidike, 2006.

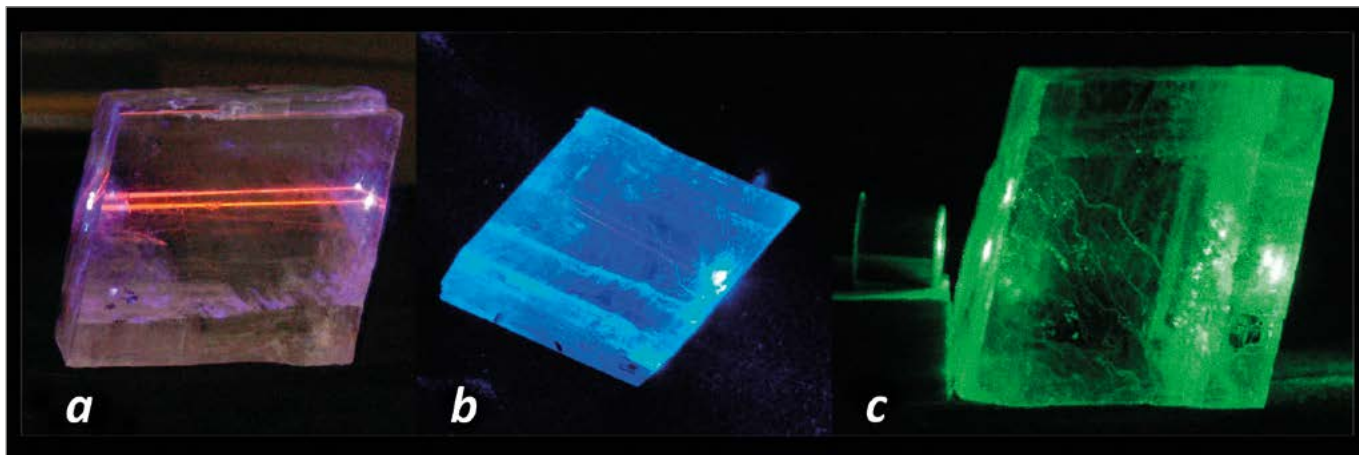
- Comunicant una part de la seva energia a la xarxa cristal·lina, en forma de vibracions i, a continuació, tornant al nivell més baix emetent l'energia que els queda en forma de radiació. Quan això succeeix, la radiació emesa té una longitud d'ona més gran que la que s'ha fet servir en l'excitació i el procés és la fluorescència. L'energia "perduda" és calor que s'ha transferit a la xarxa cristal·lina fent-la vibrar més.
- Transferint energia i excitant a un altre catió directament, sense que intervingui la radiació. A continuació, el catió que s'haurà excitat pot emetre la seva pròpia fluorescència o pot perdre l'energia que ha capturat comunicant vibracions a la xarxa.

Com ja s'ha dit, sempre que la radiació (llum visible o radiació UV) intervé en transicions dels electrons, tant si són d'excitació com d'emissió, el conjunt de regles (regles de selecció) que sorgeixen de la mecànica quàntica, indica la probabilitat de què les transicions entre dos nivells tinguin lloc. D'acord amb aquestes regles, hi ha transicions permeses, que tenen una probabilitat alta, suposen intensitats grans d'absorció o d'emissió i són ràpides. En canvi, altres transicions estan "prohibides", però això no significa que no tinguin lloc, sinó que la seva probabilitat és baixa, per tant succeeixen amb una intensitat petita i d'una manera molt més lenta.

D'acord amb les regles de selecció, les transicions entre estats del catió Mn^{2+} que impliquen radiació estan prohibides tant pel que fa a l'excitació a estats d'energia superiors com a la posterior emissió de llum. Per tant, la intensitat d'absorció i d'emissió de la radiació que correspon a aquestes transicions és petita. D'aquesta manera els compostos químics i minerals amb el catió Mn^{2+} tenen colors poc intensos, ja que absorbeixen dèbilment els components de la llum visible. Pel que fa a la fluorescència del catió Mn^{2+} en la calcita, l'absorció (i l'emissió) és tan dèbil que si només hi ha aquest catió com a impuresa no té fluorescència (o és molt dèbil) (Schulman, 1947). En canvi, quan una d'aquestes calcites s'excita amb el xoc d'electrons i no amb radiació, com succeeix en la catodoluminescència, l'excitació està permesa i l'emissió de llum vermella és molt més intensa.

Això és justificat perquè el feix d'un làser violet de 405 nm es veu vermell quan entra en un cristall d'espat d'Islàndia (figura 14). La fluorescència és deguda a quantitats molt petites de Mn^{2+} (concentracions de 10 a 20 ppm poden ser suficients per a produir fluorescència) en el mineral. Com mostren les figures 12 i 13, l'espectre d'excitació del Mn^{2+} té una banda més intensa amb un màxim a 402 nm, molt propera a la longitud d'ona del làser violet, per tant, encara que l'excitació estigui

Figura 14. Fluorescència deguda al Mn^{2+} en un cristall de calcita (var. espat d'Islàndia): a) la fluorescència és relativament intensa amb un làser violet de 405 nm, ja que aquesta longitud d'ona és molt propera a una banda d'excitació del catió Mn^{2+} ; b) la fluorescència s'observa molt més dèbilment amb un làser blau (més potent) de 435 nm, ja que l'excitació a aquesta longitud d'ona és menor; c) amb un làser verd (de 532 nm) s'observa només una fluorescència molt dèbil, que la fotografia no reproduïx bé. En a i b s'observa el desdoblament del feix degut a la birefringència. Foto: Adolf Cortel.



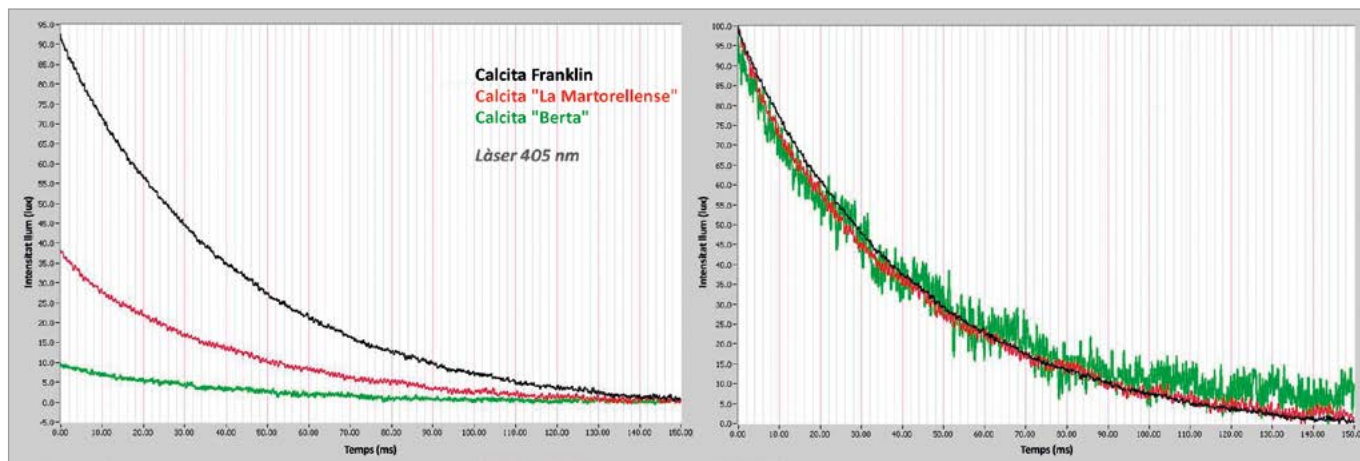


Figura 15. Esquerra: disminució exponencial de la intensitat de llum en la fluorescència de calcites de Franklin, de la mina "La Martorellense" i de la pedrera "Berta" després d'un pols d'un làser de 405 nm. La lluminositat triga uns 150 ms a extingir-se. Dreta: els mateixos espectres normalitzats a la mateixa intensitat màxima.

prohibida per les regles de selecció, la fluorescència és apreciable degut a la gran intensitat de la radiació del làser. Un làser blau de 435 nm produeix una excitació molt menor; i encara menys un làser de 532 nm tal com mostra la figura 14.

Els làsers que tinguin una longitud d'ona corresponent a una banda d'excitació del Mn^{2+} poden provocar fluorescència vermella apreciable encara que les transicions estiguin prohibides. La condició és que la calcita contingui Mn^{2+} (i que no hi hagi inhibidors), encara que sigui en una proporció molt petita. L'emissió de fluorescència també està prohibida i per això, la intensitat de la llum vermella és relativament dèbil i la transició lenta, d'unes desenes de mil·lsegons després de l'excitació (figures 15 i 16) i això justifica l'estela vermella que deixa el feix d'un làser violet quan es mou sobre un tros de calcita (i d'altres minerals amb fluorescència deguda al Mn^{2+}).

Les mesures de durada de la fluorescència vermella de totes les calcites de la taula de la figura 4 indiquen un comportament similar. La figura 15 mostra la comparació de la disminució de la fluorescència de les calcites de Franklin, de la mina "La Martorellense" i de la pedrera "Berta". Després de l'excitació la fluorescència disminueix d'una manera exponencial amb una vida mitjana (temps que triga la lluminositat en reduir-se a la meitat) d'uns 30 mil·lsegons, que correspon al que s'ha descrit per al Mn^{2+} en la calcita a la bibliografia (Marfunin, 1979) (figura 16). Cal tenir en compte que aquesta durada és força més gran que la d'elements de les terres rares (de l'ordre de pocs mil·lsegons) i mil·lers de vegades més gran que quan hi ha transicions permeses, com en l'autunita o la fluorita, amb una vida mitjana de pocs microsegons.

Cations coactivadors de la fluorescència: Ce^{3+} i Pb^{2+}

Ja fa molt de temps que se sap que les calcites sintètiques dopades només amb Mn^{2+} no tenen fluorescència

o és molt dèbil (Schulman, 1947) i es va suposar que aquest catió, tot sol, no podia ser el responsable de la fluorescència vermella relativament intensa de la calcita. Avui sabem que en els carbonats la presència de Pb^{2+} i Ce^{3+} , encara que sigui en una concentració molt baixa (10 ppm poden ser suficients), estimula la fluorescència del Mn^{2+} . Aquest catió és l'activador de la fluorescència i els cations Pb^{2+} i Ce^{3+} són coactivadors (també s'anomenen sensibilitzadors).

S'ha de considerar que la fluorescència només té lloc en absència d'inhibidors. En el cas de la calcita, el principal és el Fe^{3+} ; també ho són els cations divalents de Co, Ni i Fe. Aquests inhibidors poden ser efectius en concentracions baixes (30-40 ppm). En qualsevol cas, en absència d'inhibidors, la presència de Pb^{2+} o Ce^{3+} permet un mecanisme d'excitació del Mn^{2+} que, a la pràctica, suposa un curtcircuit que elimina el caràcter prohibit de la seva excitació.

Les regles de selecció que prohibeixen l'excitació dels electrons en el catió Mn^{2+} només s'apliquen a la radiació. L'excitació deixa d'estar prohibida si es fa amb el xoc d'electrons accelerats o, com veurem tot seguit, si un catió diferent, que s'hagi excitat en una transició permesa, transfereix la seva energia directament, sense emissió, i excita al catió Mn^{2+} . Amb aquesta alternativa l'eficiència de l'excitació és molt alta.

En la bibliografia s'ha descrit com els cations Pb^{2+} i Ce^{3+} , junts o per separat, són coactivadors de la fluorescència deguda al Mn^{2+} . Ambdós cations s'han trobat en les calcites que s'han estudiat (figura 4).

La informació sobre la naturalesa dels coactivadors procedeix dels espectres de fluorescència en la regió UV: les calcites que tenen fluorescència intensa en la regió del vermell també presenten bandes de fluorescència en la regió UV que corresponen a la presència de Ce^{3+} i/o Pb^{2+} en la regió de 320 a 380 nm, aproximadament. Quan algun d'aquests cations hi és present, encara que hi sigui en una concentració petita, la fluorescència de la calcita té una intensitat molt més gran. Degut a la seva

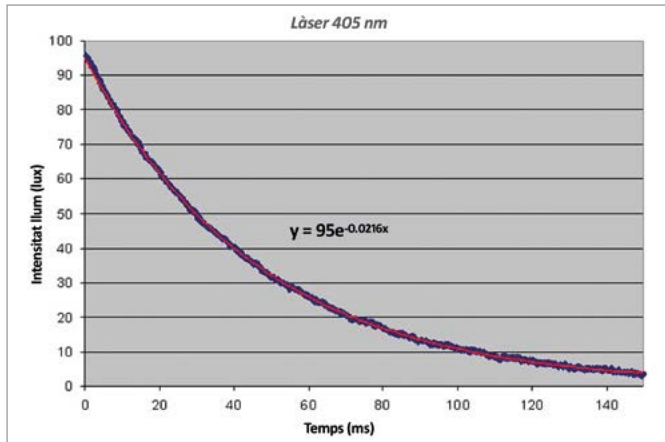


Figura 16. Disminució de la intensitat en la fluorescència de la calcita de Franklin després d'il·luminar-la amb un pols d'un làser de 405 nm. L'aproximació de les mesures a una funció exponencial indica una vida mitjana de fluorescència d'uns 32 ms. Això significa que cada vegada que passa aquest interval de temps la intensitat de la llum es redueix a la meitat. Font: Adolf Cortel.

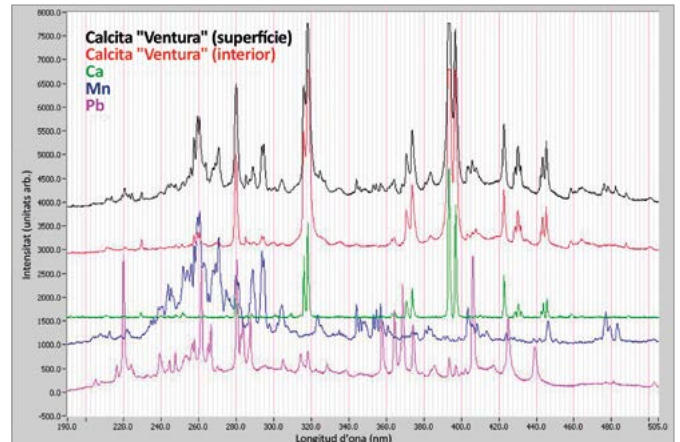


Figura 17. És excepcional poder detectar la presència de Mn (activador) i Pb o Ce (coactivadors) quan la calcita s'analitza amb LIBS. En aquest cas, a més de les intenses línies espectrals del Ca, mostra línies dèbils degudes al Mn i al Pb, que són més intenses a la superfície del mineral. En les altres calcites estudiades les anàlisis LIBS mostren línies del Mn molt febles, excepte en la calcita de Franklin, on són molt més intenses. Font: Adolf Cortel.

poca concentració, sovint no es poden detectar en anàlisi (figura 17) si no s'utilitzen tècniques molt sensibles (absorció atòmica, ICP-MS...).

El Ce^{3+} que substitueix al Ca^{2+} en la calcita es troba en un entorn de simetria octaèdrica, envoltat de 6 àtoms d'oxigen i, com que s'ha de compensar l'excés de càrrega positiva, molt probablement ha d'estar associat a algun tipus de defecte en l'estructura. Els seus nivells d'energia en l'estat més baix corresponen a orbitals de tipus f i quan el catió s'ha excitat els nivells corresponen a orbitals d , tal com es mostra a la figura 18. Al contrari del que succeeix amb el Mn^{2+} , on les transicions són del tipus $d \leftrightarrow d$, les transicions entre els nivells $f \leftrightarrow d$ estan permeses, per tant, el catió Ce^{3+} s'excita i emet fluorescència d'una manera intensa i ràpida (la intensitat, naturalment, també depèn de la concentració del catió), per això, quan hi ha Ce^{3+} es detecten fàcilment dues bandes de fluorescència UV cap a 340 i 365 nm (o una banda ampla centrada en aquesta regió). El Pb^{2+} funciona d'una forma semblant (les seves transicions són permeses) i emet una banda de fluorescència cap a 320 nm. La posició d'aquestes bandes és sensible a l'entorn dels cations en l'estructura.

El que fa que el Ce^{3+} i el Pb^{2+} siguin coactivadors de la fluorescència del Mn^{2+} és, en primer lloc, que la seva excitació amb radiació UV està permesa per les regles de selecció i, en segon lloc, que la longitud d'ona (o l'energia) que correspon a les seves bandes d'emissió de fluorescència coincideix amb alguna de les bandes d'excitació del Mn^{2+} , tal com es pot veure comparant les figures 12 i 13, on es mostren aquestes bandes d'excitació, amb les figures 9, 10 i 11, on hi ha les bandes d'emissió de Ce^{3+} i Pb^{2+} .

D'aquesta manera, una part de l'energia que aquests cations excitats podrien emetre en forma de radiació es

transfereix directament al catió Mn^{2+} , sense que intervingui la radiació. El mecanisme s'anomena transferència d'energia per ressonància (Marfunin, 1979) i el resultat és l'excitació del Mn^{2+} d'una manera permesa per les regles de selecció i un augment molt important en la intensitat de la fluorescència.

Una vegada s'ha excitat el Mn^{2+} per la transferència d'energia ressonant del Ce^{3+} o el Pb^{2+} , pot emetre la fluorescència vermella en una transició que està "prohibida" però que, degut a l'eficiència de l'excitació, dona una fluorescència relativament intensa, tal com succeiria si l'excitació es fes amb el xoc d'electrons accelerats. Amb qualsevol dels dos coactivadors l'emissió de fluorescència visible de color vermell-taronja només depèn del Mn^{2+} . En canvi, les bandes d'emissió pròpies dels dos coactivadors no contribueixen a la fluorescència visible ja que estan dins de la regió UV.

La transferència d'energia per ressonància entre els cations coactivadors i el Mn^{2+} implica una certa proximitat entre aquests cations en la xarxa cristal·lina. Els cations coactivadors que no tinguin cap catió Mn^{2+} a prop no podran transferir energia amb aquest mecanisme i emetran la seva pròpia fluorescència donant lloc a les bandes d'emissió en l'UV.

La luminescència del Ce^{3+} en la regió UV es va estudiar amb catodoluminescència (Chapoulie, 1995) en carbonats de calci sintètics dopats amb diferents concentracions de ceri i es va confirmar l'emissió de dues bandes amb diferents graus de solapament, en funció de la temperatura i de la concentració del dopant. Les dues bandes de fluorescència del Ce^{3+} també apareixen en fluorites que tenen una intensa fluorescència violada, una mica desplaçada (uns 20 nm) respecte la calcita, a 320 i 342 nm.

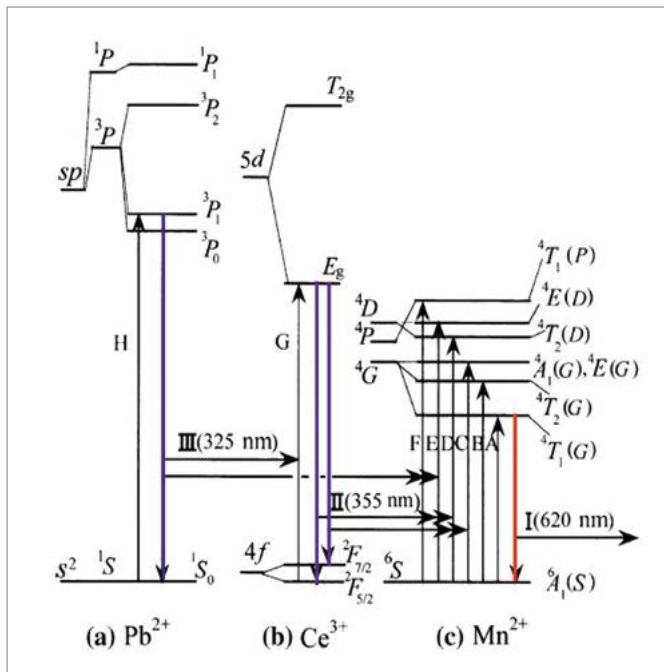


Figura 18. Tant el Ce^{3+} com el Pb^{2+} poden transferir energia directament excitant el catió Mn^{2+} . S'ha comprovat que el Pb^{2+} també pot transferir energia directament al Ce^{3+} . Hi ha emissió de llum vermella del Mn^{2+} en la regió visible i emissió del Pb^{2+} i/o Ce^{3+} en la regió UV. Font: Sidike, 2006.

Excitació dels coactivadors Ce^{3+} i Pb^{2+}

Per a poder actuar com a coactivadors i poder transferir energia per ressonància al Mn^{2+} , el Ce^{3+} o el Pb^{2+} s'han d'haver excitat abans. Com que les transicions provocades per radiació estan permeses en aquests cations, l'excitació es pot fer amb radiació UV (figura 18).

D'acord amb tot això, es pot justificar que una longitud d'ona de 365 nm (d'una làmpada UV de mercuri d'ona llarga) o un LED UV d'ona llarga (superior a 370 nm) no excitin bé la fluorescència vermella de la calcita: com que el Ce^{3+} té bandes d'emissió a 340-370 nm, i el Pb^{2+} a 315 nm, les longituds d'ona d'excitació han de ser menors que aquestes, tal com estableix la Llei de Stokes. Per la mateixa raó, un punter làser violat de 405 nm o de longituds d'ona més grans no poden excitar al Ce^{3+} ni al Pb^{2+} , i si s'observa una debil fluorescència vermella és deguda a l'excitació "prohibida" del catió Mn^{2+} sense que hi intervinguin aquests coactivadors.

Les longituds d'ona efectives descrites a la bibliografia en relació a l'excitació del Ce^{3+} en l'estructura de la calcita estan entre 300 i 317 nm (Sidike, 2006), i a 266 nm (Gaft, 2015). Això justifica que, com mostra la passada figura 1, la fluorescència del Ce^{3+} s'exciti tant amb una làmpada UV de 254 nm com amb un LED UV de 285 nm i les mostres que contenen aquest coactivador presentin fluorescència amb els dos tipus d'excitació.

Quan només hi ha Pb^{2+} com a coactivador, donat que el seu espectre d'excitació té una banda centrada a 243 nm (Sidike, 2006) es justifica que una longitud d'ona de 254 nm (molt propera al màxim d'excitació) provoqui la

fluorescència del catió, mentre que l'emissió d'un LED a 285 nm està massa lluny per a provocar-la (figura 1).

Abans d'acabar, cal remarcar que les dues bandes de fluorescència degudes al Ce^{3+} que s'han observat en les calcites de la pedrera "Berta", de la mina "La Martorellense" i de la mina "Matagalls" es veuen ben separades, al contrari del que succeeix en altres calcites descrites a la bibliografia, on aquestes bandes estan molt més superposades o, simplement, hi ha una banda ampla. S'ignoren les causes però cal dir que teòricament es justifica que el Ce^{3+} doni lloc a dues bandes (figura 18), que en el cas de les fluorites amb aquest catió apareixen separades clarament. Com que el Ce (trivalent) està substituït al calci (divalent) això implica que cal que hi hagi algun altre defecte o substitució que permeti compensar l'excés de càrrega positiva. S'ignoren els canvis que el Ce^{3+} provoca en l'estructura i com els defectes associats poden estar relacionats amb la diferenciació o solapament de les seves bandes de fluorescència en l'UV.

COMENTARIS SOBRE LA FLUORESCÈNCIA VERMELLA DE LA CALCITA DE FRANKLIN

Dintre de les calcites estudiades, la de Franklin és especial. Molts dels minerals de Franklin són fluorescents i la seva composició s'ha estudiat extensament. Pel que fa a les calcites d'aquesta localitat, moltes presenten fluorescència vermella i, tal com mostra la figura 19, en totes les que tenen aquest color de fluorescència (mostres 1 a 6) el contingut de manganès és alt. Els estudis fets amb aquestes calcites indiquen que hi ha fluorescència amb un contingut de Mn entre el 0,5% i el 17% en pes (DeMenna, 1984), amb un màxim de la intensitat cap a un 3,5% (Northup, 1972).

Les anàlisis indiquen que en moltes de les mostres de calcita fluorescent de Franklin el contingut de Pb és força baix i això descarta, com s'havia suposat prèviament que, almenys en alguns casos, la presència de Pb^{2+} com a coactivador sigui suficient per a justificar la intensa fluorescència vermella del mineral.

En l'anàlisi SEM-EDS de la mostra de calcita de Franklin que s'ha estudiat s'ha comprovat que el contingut de Mn^{2+} és força alt, d'un 2,7% en pes, que equival a una substitució d'1 àtom de Mn per cada 20 àtoms de Ca (figura 20).

En les mostres amb fluorescència vermella de Franklin corresponents a la figura 19 la substitució de Ca per Mn varia des d'1 àtom de Mn per cada 7 àtoms de Ca (mostra 4) fins a 1 àtom de Mn per cada 80 àtoms de Ca (mostra 3).

En l'espectre de fluorescència d'aquesta calcita de Franklin es detecta el senyal de fluorescència UV del Pb^{2+} , encara que aquesta és força més debil que en altres calcites amb Pb^{2+} , que són força menys fluorescents, com les de la pedrera "Can Rovira" i de la mina "Ventura". Per això, la fluorescència tan intensa de la mostra de Franklin suggereix que ha d'haver-hi o algun altre element que participi coactivant la fluorescència del Mn^{2+} o

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
CaO	56.62	47.46	48.84	44.06	48.96	51.24	42.28	25.76	40.74	29.26	39.90
MgO	0.126	2.338	0.217	0.548	0.051	0.403	0.978	30.34	5.123	0.318	10.58
SrO	0.065	0.050	0.071	0.140	0.105	0.050	0.256	0.060	0.064	0.017	0.025
BaO	0.093	0.019	0.150	0.090	0.022	0.006	0.042	0.015	0.013	0.008	0.002
MnO	1.652	1.614	0.793	10.43	3.177	5.680	8.261	2.814	8.030	17.56	10.26
ZnO	0.005	0.065	0.011	0.198	0.035	0.024	0.039	1.185	0.812	2.054	0.477
Cr ₂ O ₃	0.001	0.006	0.001	0.005	0.001	0.004	0.004	0.015	0.017	0.041	0.015
FeO	0.017	0.042	0.032	0.176	0.073	0.219	0.024	0.311	0.277	1.596	0.979
NiO	0.005	0.004	0.005	0.004	0.006	0.004	0.005	0.003	0.005	0.008	0.006
CuO	<0.001	<0.001	—	—	0.004	—	—	—	—	0.002	—
Ag ₂ O	—	<0.001	—	0.003	0.002	0.001	<0.001	—	<0.001	0.001	0.002
MoO ₃	<0.002	0.003	—	0.003	—	0.005	0.002	0.017	0.014	0.003	0.012
Al ₂ O ₃	0.004	0.002	0.004	<0.001	0.017	—	0.004	—	—	<0.001	—
PbO	0.183	0.015	0.033	0.073	0.265	0.012	0.123	0.094	0.087	0.016	0.023
SiO ₂	0.024	0.030	0.004	—	0.141	—	0.411	0.006	—	4.136	—
B ₂ O ₃	—	<0.001	—	<0.001	0.019	<0.001	—	—	0.003	0.011	0.003
P ₂ O ₅	0.003	0.050	0.014	0.018	0.025	0.044	—	0.016	0.030	0.069	0.075
As ₂ O ₅	0.071	0.141	0.095	0.083	0.206	0.061	0.038	0.098	0.085	0.019	0.069
RE ₂ O ₃	0.039	0.103	0.021	0.038	0.009	0.025	0.005	<0.001	<0.001	0.051	0.093
CO ₂	43.10	45.9	35.3	42.5	42.3	40.4	43.3	37.8	43.5	42.1	28.8
H ₂ O	0.894	1.32	0.429	0.766	1.86	0.201	1.54	2.26	0.628	1.07	1.69
SO ₃	<0.3	0.65	9.9	1.2	1.79	1.47	1.55	<0.3	<0.3	0.72	6.8
Total	99.90	99.20	95.92	100.4	99.07	99.85	98.90	101.1	99.73	99.06	99.81

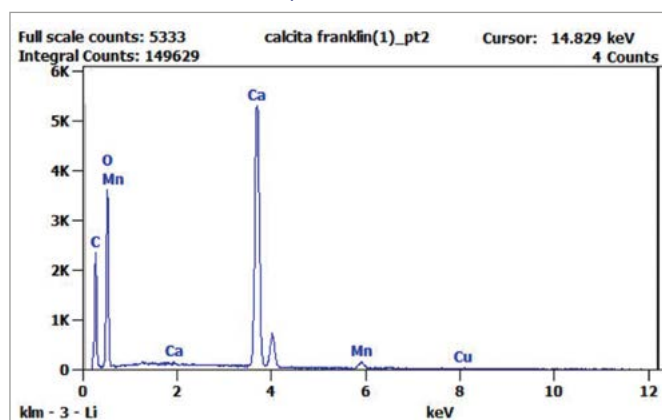
- Sample description: Number 1 - Brightest red (SW) from clean, crystalline cleavage specimen.
 2 - Clean red (SW) w/ phosphorescent willemite.
 3 - Flat red (SW) w/ spots of barite disseminated throughout.
 4 - Red-pink (SW) w/ sphalerite, willemite, and non-fluorescent areas ("crazy").
 5 - Red-orange (SW) visibly brown w/ margarosanite.
 6 - Red-orange (SW) visibly tan-peach w/ sphalerite.
 7 - Dull pale-red (SW) visibly gray w/ brown willemite.
 8 - Non-fluorescent area ("crazy") from sample 4.
 9 - Non-fluorescent area from small grained "crazy" calcite specimen.
 10 - Yellow (LW/SW) visibly yellow w/ clean crystalline rhodonite.
 11 - Pale blue (SW) visibly gray w/ sphalerite from sample 6.

Figura 19. Composició (percentatge en pes) d'onze mostres de calcita de Franklin, de les quals les set primeres tenen fluorescència vermella. Font: DeMenna, 1984.

algun altre mecanisme que la intensifiqui. En les anàlisis que es mostren a la figura 19, el contingut d'elements de terres rares (RE) és molt baix, i no es veuen clarament altres elements que puguin ser coactivadors de la fluorescència del Mn²⁺.

Una possible justificació de la fluorescència tan intensa, que es correlaciona amb un contingut de manganès alt, tal com s'observa en la mostra estudiada, es basa en la formació de parelles de cations Mn²⁺-Mn²⁺: si la concentració de Mn²⁺ es prou alta es formen parelles de cations Mn²⁺-Mn²⁺ amb un comportament espectroscòpic diferent dels cations individuals i la banda d'emissió de fluorescència apareix més intensa i desdoblada (Ronda, 1996; Marfunin 1979).

Figura 20. Espectre EDS de la mostra de calcita de Franklin estudiada. Hi ha una substitució aproximada d'1 àtom de Mn per cada 20 de Ca. Font: Adolf Cortel.



Agraïments

A Eloi de San Martín i Xavier Rodríguez, per les mostres de calcita de la mina "Ventura" i de la pedrera "Can Rovira", respectivament.

L'anàlisi SEM-EDS de la calcita de Franklin es va realitzar en els Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiTUB), gràcies al conveni del Grup Mineralògic Català amb la UB, per gentilesa del Dr. Antoni Roca.

Referències

- BLASSE, G.; Aguilar, M. (1984): "Luminescence of natural calcite". *Journal of Luminescence*; vol. 29, pp. 239-241.
- BURNS, R.G. (1993): *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*. Cambridge (Regne Unit): Cambridge University Press.
- CHAPOULIE, R.; BECHTEL, F.; BORSCHNECK, D.; SCBVOERER, M.; REMOND, G. (1995): "Cathodoluminescence of some synthetic calcite crystals. Investigation of the role played by cerium". *Scanning Microscopy Supplement*; vol. 9, pp. 225-232.
- CORTEL, Adolf (2019): "Observació de la catodoluminescència". Butlletí del GMC en línia *Infominer*, 18-09-19. A <<https://infominer.minercat.com/2019/09/18/observacio-de-la-catodoluminescencia>>.
- DEMENNA, G.J. (1984): "Fluorescent Calcites. A Comprehensive Chemical Study". *The Picking Table*; vol. 25, pp. 3-4.
- GAFT, M., REISFELD, R., PANCZER, G. (2005): *Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*. Berlín: Springer-Verlag.
- MARFUNIN, A.S.(1979): *Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals*. Berlín: Springer Verlag.
- MASON, R.; CLOUTER, M.; GOULDING, R. (2005): "The luminescence decay-time of Mn²⁺ activated calcite". *Physics and Chemistry of Minerals*; vol. 32, pp. 451-459.
- NORTHUP, A. (1972): "The luminescence of calcite". *Rocks & Minerals*; vol. 47, pp. 659-669.
- RONDA, C.R.; AMREIN, T. (1996): "Evidence for exchange-induced luminescence in ZnSiO₄:Mn". *Journal of Luminescence*; vol. 69, pp. 245-248.
- SCHULMAN, J.H.; EVANS, L.W.; GINTHER, R.J.; MURATA, K.J. (1947): "The Sensitized Luminescence of Manganese-Activated Calcite". *Journal of Applied Physics*; vol. 18 pp. 732-739.
- SIDIKE, A.; WANG, X.M.; SAWUTI, A.; ZHU, H.J. (2006): "Energy transfer among Pb, Ce and Mn on fluorescent calcite from Kuerle, Xinjiang, China". *Physics and Chemistry of Minerals*; vol. 33, pp. 559-566.

DATA RECEPCIÓ: 27-05-21. DATA ACCEPTACIÓ: 29-08-21. DATA INICI EDICIÓ: 04-10-21.