

Color y luminiscencia de fluoritas de Cataluña.

2.ª parte: la luminiscencia

Adolf CORTEL ORTUÑO

Grup Mineralògic Català
Olesa de Montserrat, Barcelona, España
adolf.cortel@gmail.com

Frederic VARELA BALCELLS

Grup Mineralògic Català
Terrassa, Barcelona, España
fredericvarela@hotmail.com

RESUMEN

En este artículo se estudia la luminiscencia de un conjunto de fluoritas de diferentes yacimientos de Cataluña, el color de las cuales se discutió en la primera parte de este estudio, al anterior número de esta revista.

En cuanto a su fluorescencia, la excitación con radiación UV de onda larga y corta ha permitido determinar la presencia de la Eu^{2+} i de Ce^{3+} como principal activador y coactivador, respectivamente, de la fluorescencia intensa de color violeta. Con un diode LED UV de onda corta también se ha podido observar la fluorescencia de la Eu^{3+} en la región visible, más intensa que la otros iones trivalentes de tierras raras presentes. En la fluorescencia inducida con láseres de diferentes longitudes de onda se han podido identificar los iones trivalentes de Sm, Er, Pr y Nd. La presencia de las señales de fluorescencia de todos estos iones se correlaciona bien con el contenido que indican las técnicas de análisis químico. Ha resultado interesante comprobar como los espectros de fluorescencia de algunos de estos iones permiten determinar de una manera muy sencilla si los centros de compensación de carga están formados por iones O^{2-} en una posición de ión fluoruro, o por iones F^- en posiciones intersticiales.

También se ha observado que, en las fluoritas verdes que se han estudiado, aparece la señal de fluorescencia del Sm^{2+} y que este ión es el responsable de su color; esta señal de fluorescencia desaparece cuando las fluoritas se decoloren calentándolas a alta temperatura. Se ha comprobado que en el calentamiento de estas fluoritas la decoloración va acompañada de un notable incremento de la proporción de los centros de luminiscencia que contienen O^{2-} .

En cuanto a la termoluminiscencia y triboluminiscencia de las muestras, no se ha podido ir más allá de observar en qué de las fluoritas estudiadas se manifiestan estas propiedades.

PALABRAS CLAVE

Fluorita; luminiscencia; fluorescencia; termoluminiscencia; triboluminiscencia; tierras raras.

ABSTRACT

This article studies the luminescence of a set of fluorites from different deposits in Catalonia, whose colour was discussed in the first part of this study, in the previous issue of this magazine.

Regarding its fluorescence, the excitation with long-wavelength and short-wavelength ultraviolet (UV) radiation has made it possible to determine the presence of Eu^{2+} and Ce^{3+} as the main activator and coactivator, respectively, of the intense violet fluorescence. With a short-wavelength UV LED diode, it was also possible to observe the fluorescence of Eu^{3+} in the visible region, more intense than that of other trivalent rare earth ions present. In the fluorescence induced with lasers of different wavelengths, the trivalent ions of Sm, Er, Pr and Nd have been identified. The presence of the fluorescence signals of all these ions correlates well with the content indicated by chemical analysis techniques. It has been interesting to check how the fluorescence spectra of some of these ions make it possible to determine in a very simple way whether the charge compensation centres are formed by O^{2-} ions in a fluoride ion position, or by F^- ions in interstitial positions.

It has also been observed that, in green fluorites those have been studied, the Sm^{2+} fluorescence signal appears, and that this ion is responsible for its colour; this fluorescence signal disappears when fluorites are decolorized by heating to high temperature. It has been verified that when these fluorites are heated, discoloration is accompanied by a notable increase in the proportion of luminescence centres containing O^{2-} .

Regarding the thermoluminescence and triboluminescence of the samples, it was not possible to go beyond observing which of the fluorites studied exhibit these properties.

KEYWORDS

Fluorite; luminescence; fluorescence; thermoluminescence; triboluminescence; rare earths.

CORTEL ORTUÑO, Adolf; VARELA BALCELLS, Frederic (2022): «Color y luminiscencia de fluoritas de Cataluña. 2.ª parte: la luminiscencia». *Parágenesis*; vol. 3, núm. 4 (2022-2), pp. 77-99.

INTRODUCCIÓN

Un mineral luminiscente transforma algún tipo de energía en radiación electromagnética (luz visible, radiación UV o IR) y calor (cambios en las vibraciones

de la red cristalina del mineral). La luminiscencia se puede excitar con radiación UV o visible (fotoluminiscencia), un fajo de electrones acelerados (catodoluminiscencia) o rayos X. También se puede excitar calentando el material (termoluminiscencia) e, incluso,

rompiéndolo o frotándolo (triboluminiscencia). En cuanto a la fotoluminiscencia, se denomina fluorescencia si la radiación se emite con un retraso corto (menor de unos cuantos milisegundos) respecto a la excitación, y fosforescencia cuando el retraso es mayor (Williams, 1966).

En los apartados siguientes se describe la luminiscencia, en cuanto a fluorescencia, termoluminiscencia y triboluminiscencia, del mismo conjunto de fluoritas de las cuales se describió el color en la primera parte de este trabajo (Cortel y Varela, 2022). Los instrumentos disponibles han permitido estudiar con un cierto detalle cuáles son los diferentes elementos responsables de la fluorescencia en algunas de las fluoritas y qué centros de luminiscencia están presentes. Se han estudiado con más detalle las fluoritas de las cuales se conoce el contenido en tierras raras (mina "Matagalls", cantera "Berta" y Singuerlín) en las que se han podido correlacionar, aunque sea parcialmente, la fluorescencia que se observa y el contenido en algunos de estos elementos. En cambio, en cuanto a la termoluminiscencia o la triboluminiscencia, la intensidad tan pequeña de la luz emitida no ha permitido obtener ningún espectro y no se ha podido ir más allá de constatar la presencia de estos fenómenos en algunas de las fluoritas.

Este trabajo se ha hecho con medios claramente insuficientes. Así, en el análisis del contenido de los elementos de las tierras raras (desde ahora, ETR) de las fluoritas de la cantera "Berta" y de Singuerlín solo se ha analizado una muestra de cada yacimiento. Considerando que en estos yacimientos, al menos en el primero, la fluorita se ha formado en más de una generación, sería interesante que en futuros estudios se pudieran correlacionar las condiciones fisicoquímicas de formación del mineral con el contenido de ETR y el tipo de centros de compensación de carga que, como se verá más adelante, se puede determinar fácilmente a partir del espectro de fluorescencia de los ETR³⁺.

Los espectrómetros que se han empleado, algunos de construcción casera, funcionan bien en las regiones correspondientes a la UV y la luz visible, pero dan muy poca respuesta en la región del IR (infrarrojo). El repertorio de fuentes de excitación de la fluorescencia se ha limitado a lámparas UV, ledes y diodos láser relativamente asequibles. Es de esperar que en pocos años el repertorio de láseres disponibles, con nuevas longitudes de onda, sea más extenso y se pueda excitar la fluorescencia de otros iones.

A pesar de los medios limitados, se ha confirmado que en todas las fluoritas verdes que se han podido estudiar (cantera "Berta", Singuerlín, mina "Gato" y Weardale), este color está asociado en la presencia de Sm²⁺; su fluorescencia se detecta muy bien solo en estas fluoritas y desaparece cuando se decoloren al calentarlas a alta temperatura. Se ha comprobado que la gradación de colores de la fluorita de Singuerlín desde el verde hasta el blanco es debido a una variación en

el contenido de Sm²⁺; todas las fluoritas que contienen este ión se decoloren cuando se calientan a alta temperatura debido a la oxidación a Sm³⁺. El cambio de intensidad en la fluorescencia de este ión después de calentar las muestras sugiere que en las fluoritas de la cantera "Berta" y Singuerlín el cociente de los contenidos de Sm²⁺/Sm³⁺ podría ser de la orden de 5.

La emisión muy intensa del ión Eu²⁺, que es el responsable de la fluorescencia violeta de la fluorita, se ha detectado claramente en casi todas las muestras, aunque su concentración sea muy baja. El iones Sm³⁺, Pr³⁺, Er³⁺ y Nd³⁺ también se han podido identificado a partir de su fluorescencia, que es muy débil y solo se puede observar si se excita con láser (la fluorescencia de estos iones es de la orden de un millón a veces menos intensa que la de la Eu²⁺). La fluorescencia del ión Eu³⁺ se ha podido observar sin necesidad de un láser, solo con un diodo UV de onda corta.

Se sabe desde hace muchos años que las fluoritas sintéticas dopadas con ETR³⁺ tienen espectros de fluorescencia diferentes según las condiciones en que se hayan preparado. Se comprobó que cuando en la preparación se tenía cuidado de excluir el oxígeno, de manera que este elemento no se pudiera incorporar a la estructura, el espectro era diferente del de la misma fluorita donde se hubiera incorporado oxígeno. En su momento se hablaba de espectros de fluorescencia de tipo I y de tipo II para los diferentes ETR³⁺ (Muto y Awazu, 1968). Actualmente sabemos que el espectro de fluorescencia de un ETR³⁺ determinado dentro de la estructura de la fluorita depende de cuáles son los centros de compensación de carga: básicamente hay centros con O²⁻ o centros con F⁻ en diferentes posiciones intersticiales de la estructura. De este modo, resulta especialmente interesante que los espectros de fluorescencia de los ETR permitan identificar los centros de compensación de cargas asociados a la incorporación de iones ETR³⁺ que substituyen al Ca²⁺.

Se ha podido comprobar que en la fluorita de la mina "Matagalls" los centros de compensación de carga son casi exclusivamente iones O²⁻ que substituyen a iones F⁻ en posiciones de la estructura. En la fluorita de Singuerlín estos centros son los predominantes pero también hay centros con iones F⁻ intersticiales. Estos últimos son los mayoritarios en la fluorita de la cantera "Berta". Se ha comprobado que el calentamiento a una temperatura entre 800 y 900 °C de las fluoritas de Singuerlín y la cantera "Berta", en presencia de aire, provoca la incorporación de iones O²⁻ y el aumento de la intensidad de las señales de fluorescencia asociados a este centro de compensación.

En cuanto a la termoluminiscencia y la triboluminiscencia, la luz emitida es tan débil que no la hemos podido analizar con los instrumentos a nuestro alcance. Solo se ha podido verificar en qué fluoritas se observan mejor estas propiedades. Se ha aprovechado la ocasión para discutir aspectos generales en relación a estos dos fenómenos.

Muestra	Localidades	Color luz natural	Fluorescencia (color)		Termoluminiscencia	Triboluminiscencia
			Onda corta - 254 nm -	Onda larga - 365 nm -		
1	mina "María Magdalena"	amarillo claro	débil (blanco amarillento)	moderada (rosa*)	débil	no
2	grupo minero "La Martorellense"	incoloro	no	débil	débil	**
3	cantera "Berta"	verde claro	intensa (azul-violeta)	muy intensa (azul-violeta)	intensa	moderada
4	afloramientos de Singuerlín	verde claro	moderada (azul)	intensa (azul-violeta)	intensa	débil
5	mina "Teresita"	incoloro	no	débil (naranja*)	débil	débil
6	cantera de can Rovira	incoloro	no	débil (azul-violeta)	moderada	**
7	mina "Gato"	verde claro	intensa / azul	intensa (azul-violeta)	intensa	moderada
8A	mina "Matagalls"	azul-gris	débil (azul-violeta)	moderada (azul)	intensa	débil
8B		incoloro	débil (rosa)	débil (rosa*)	intensa	no
9A	mina "San Ramón"	incoloro	no	muy débil (-)	moderada	**
9B		azul-gris	débil (rosa)	intensa (rosa*)	moderada	no
10	minas de can Magre	amarillo-naranja	débil (blanco amarillento)	muy débil (-)	intensa	no
11	mina "Carmen"	incoloro	muy débil (rosa)	moderada (azul-violeta)	débil	débil
12	cantera "Balmaña"	incoloro	no	no	moderada	no

* color observado a través de un filtro amarillo // ** no se ha podido observar

Figura 1. Color y luminiscencia de las fluoritas estudiadas en este trabajo. Tabla y fuente: Adolf Cortel.

LA FLUORESCENCIA DE LAS FLUORITAS

Muchas fluoritas presentan fluorescencia intensa, de color azul-violeta, cuando se observan con una lámpara UV de onda larga. En general, la fluorescencia de este mineral es bastante más intensa con radiación UV de onda larga (típicamente 365 nm) que con radiación de onda corta (254 nm). En la **FIG. 1** aparecen las características de la fluorescencia de las muestras estudiadas con lámparas UV de onda larga o corta. Se ha observado fluorescencia en otros colores, diferentes del azul-violeta, pero siempre es mucho más débil. Además de la fluorescencia excitada con lámparas de mercurio, también se ha estudiado la fluorescencia provocada por diodos led UV de onda corta (banda centrada a unos 280 nm), que permiten observar la fluorescencia debida al Ce^{3+} en la región UV y al Eu^{3+} en la región del amarillo al rojo. La fluorescencia excitada con diodos led de onda larga (de unos 370-380 nm) es similar a la que hay cuando se excita con una lámpara de 365 nm. Una fluorescencia mucho más débil, que no se observa a simple vista, aparece cuando la muestra se ilumina con láseres de diferentes longitudes de onda. Esta fluorescencia, llamada fluorescencia inducida con láser, es especialmente interesante, puesto que da información de cuáles son los iones ETR presentes y qué defectos hay a su alrededor dentro de la estructura.

Así como la interpretación de las causas del color de fluoritas es bastante compleja, puesto que se tiene que considerar la combinación de defectos estructurales,

substitución de calcio por ETR, irradiación de la estructura por impurezas radiactivas e historial térmico de la muestra, la interpretación de su fluorescencia puede ser algo más sencilla, puesto que generalmente está asociada a los iones ETR. Aun así, hay que considerar que las características de la fluorescencia de estos iones dependen (además de la red cristalina donde se encuentran), del elemento químico concreto, de la carga del ión, su concentración, la longitud de onda de excitación y, para los iones ETR trivalentes, de los centros de compensación de carga próximos al ión. Todos estos factores dificultan la interpretación de los espectros. Hay que advertir que la luminiscencia de la fluorita también puede ser debida a defectos, sin que intervenga ningún ETR, como por ejemplo la fluorescencia roja asociada a los iones Na^+ con centros M (vacantes de ión fluoruro que contienen dos electrones) (Gaft et al., 2020). En las fluoritas estudiadas no se han observado estos defectos.

En las fluoritas naturales el ión Eu^{2+} es el que provoca la fluorescencia intensa de color azul-violeta, que es la más característica del mineral (Bodyl, 2009). La fluorescencia es tan intensa, incluso cuando el Eu^{2+} está presente en una proporción baja, que hace difícil poder observar las emisiones de fluorescencia debidas a otros elementos. Si una fluorita presenta una fluorescencia de color diferente al azul-violeta es casi seguro que su contenido en Eu^{2+} es muy bajo. En presencia de este ión, la fluorescencia debida a otros elementos se puede detectar excitándola selectivamente con láseres de diferentes longitudes de onda y/o con la técnica llamada fluores-

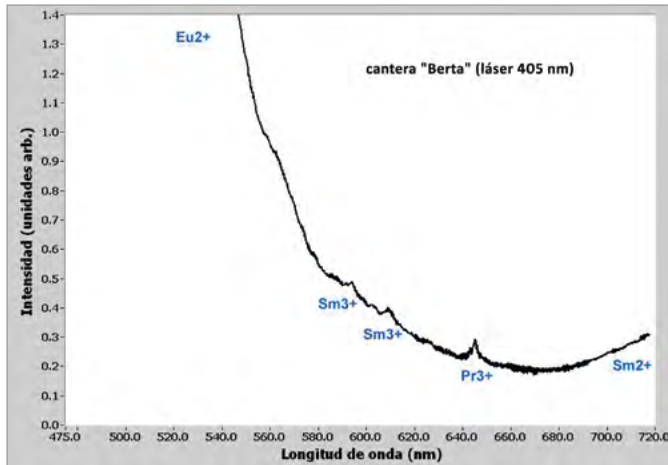


Figura 2. Órdenes de magnitud de la fluorescencia de los iones de los ETR 3+ y 2+ en la fluorita de la cantera "Berta", con un láser de 405 nm. En la izquierda de la gráfica, la banda enorme de fluorescencia del Eu^{2+} ; en el centro, las pequeñas señales de Sm^{3+} y Pr^{3+} ; en la derecha, parte de la banda de fluorescencia del Sm^{2+} . Fuente: Adolf Cortel.

cencia resuelta en el tiempo (TRF), tal como se explica más adelante. De una manera general, la fluorescencia de los ETR con carga 2+ tiene lugar en forma de bandas anchas e intensas de las cuales, en las fluoritas naturales, se pueden observar bien las del Eu^{2+} y del Sm^{2+} , en cambio la fluorescencia de los ETR trivalentes consiste en líneas espectrales finas y muy débiles (FIG. 2).

A continuación se describe la fluorescencia de las diferentes muestras estudiadas cuando se excitan con diferentes fuentes de radiación. Por un lado, la excitación con radiación UV de lámparas de mercurio de onda larga o corta, y diodos led de onda larga, permite detectar muy fácilmente la fluorescencia violeta característica de la fluorita debida al Eu^{2+} . Con una lámpara UV de onda corta o con un diodo led de onda corta también se puede observar la fluorescencia del Ce^{3+} dentro de la región UV y la del Eu^{3+} en la región visible.

Tanto la excitación como la emisión de fluorescencia de los iones ETR^{3+} son procesos "prohibidos" por las reglas de selección que rigen las transiciones electrónicas, por lo que la intensidad de su fluorescencia es tan débil que solo se puede observar si la excitación se hace con fuentes de radiación muy intensas, en particular, con láseres. Empleando un pequeño repertorio de láseres se han podido identificar Sm^{3+} , Pr^{3+} , Er^{3+} y Nd^{3+} . La fluorescencia del Er^{3+} es compleja, con muchas líneas de emisión, y la del Nd^{3+} tiene lugar en la región IR, donde el sensor de luz del espectrómetro que se ha empleado tiene poca sensibilidad. En cuanto a Sm^{3+} y Pr^{3+} , ha resultado interesante constatar como los espectros correspondientes a la fluorescencia de distintas fluoritas pueden ser de dos tipos diferentes y cómo esta diferencia viene causada por los distintos centros de compensación de carga. De este modo, como se verá más adelante, los espectros de fluorescencia correspondientes a Sm y Pr trivalentes permiten determinar si los centros de compensación de carga corresponden al ión O^{2-} que

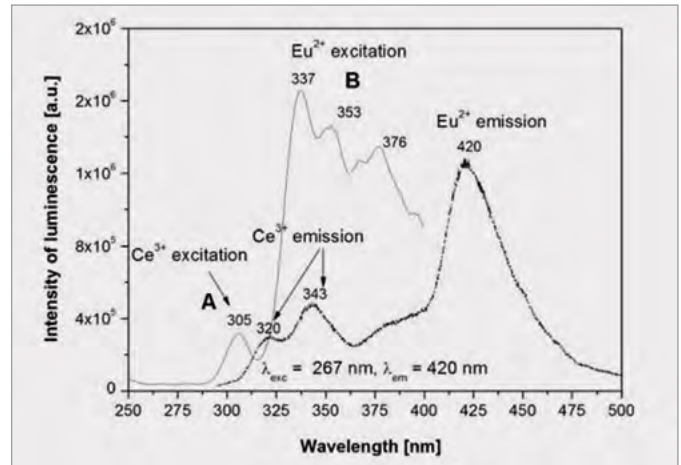


Figura 3. El espectro de excitación de la fluorescencia del Eu^{2+} en la fluorita justifica por qué una lámpara UV de onda larga (365 nm) excita mucho mejor la fluorescencia que una de onda corta (254 nm). Un led UV de 275 nm sería poco eficiente para excitar la fluorescencia, en cambio un led de onda larga (380 nm) funcionaría bien. Fuente: Bodyl, 2009.

ha substituido a F^- o a iones F^- que se han incorporado a posiciones intersticiales de la estructura. Si esta información se correlaciona con otros datos de tipos geoquímico, en cuanto a la génesis del mineral, el estudio de la fluorescencia de algunos iones ETR^{3+} puede suponer un método sencillo para saber si se ha incorporado el ión O^{2-} a la estructura.

Técnicas de estudio de la luminiscencia

En algunos minerales la luminiscencia depende de la propia estructura, como sucede en minerales de uranio, scheelita, powellita y otros, pero lo más frecuente es que la luminiscencia sea debida a la presencia de algunos iones de impurezas en la red cristalina. Estos iones substituyen a iones propios de la red; así, el Mn^{2+} puede substituir al Ca^{2+} y Mg^{2+} o el Cr^{3+} al Al^{3+} . Los iones trivalentes (y algunos divalentes) de las tierras raras también pueden substituir al Ca^{2+} . Cuando el ión es trivalente tiene que haber alguna otra substitución que permita compensar el exceso de carga positiva. Estos iones y su entorno próximo son centros de luminiscencia dentro de la red cristalina y la simetría alrededor del ión es lo que determina cómo será la luminiscencia.

Las técnicas modernas que se emplean para estudiar las impurezas y defectos de la estructura responsables de la luminiscencia (y muy a menudo, del color) son complejas y requieren una instrumentación especializada. Tanto en cuanto al coste como a los conocimientos asociados a su utilización, están al alcance de grupos de investigación especializados.

En cuanto a la concentración de las impurezas responsables de la luminiscencia, generalmente es muy baja, de la orden de ppm (partes por millón, equivalente a mg/kg o g/t) y las técnicas de análisis químico convencionales, o incluso SEM-EDS, no son bastante sensibles. Hay que utilizar espectroscopia de absorción atómica, ionización

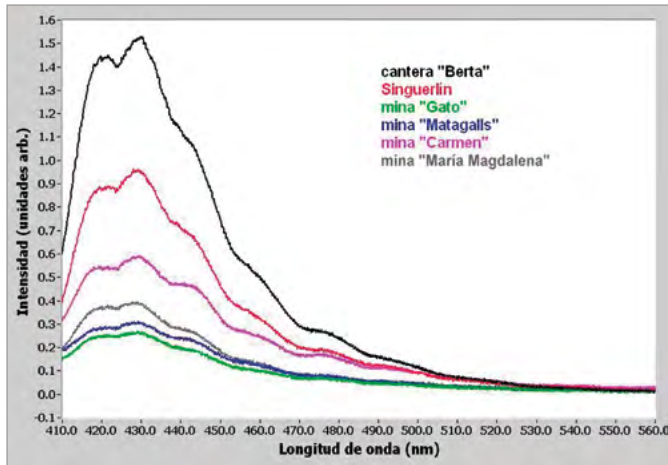


Figura 4. Fluorescencia azul-violeta debida al Eu^{2+} de diferentes fluoritas excitadas con un diodo led de 380 nm. La de la cantera "Berta" es la que presenta una fluorescencia más intensa. A esta longitud de onda la excitación de la fluorescencia es muy eficiente. Fuente: Adolf Cortel.

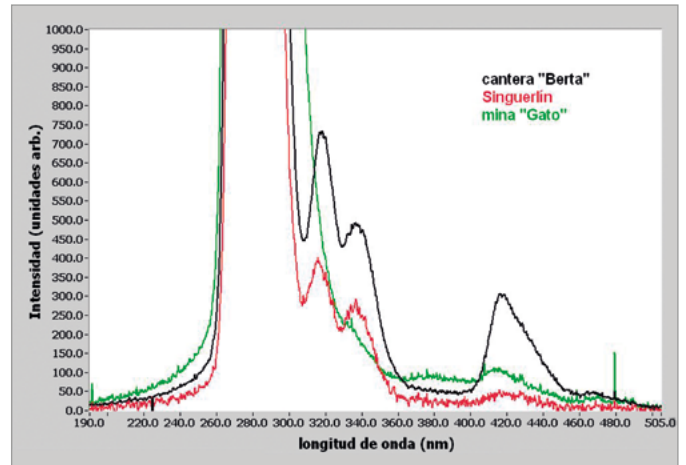


Figura 5. Fluorescencia de las fluoritas de la cantera "Berta", Singuerlín y mina "Gato" excitada con un led UV de onda corta con la banda centrada en 280 nm. Fuente: Adolf Cortel.

por plasma acoplada a espectrometría de masas (ICP-MS) o, incluso, activación de neutrones.

La luminiscencia que provocan los iones de las impurezas es diferente según la carga del ión, la naturaleza de los defectos a su alrededor y la longitud de la radiación que se use para excitarla. Para saber cuál es la carga de los iones (metales de transición, tierras raras) hay que utilizar técnicas que se basan en la detección de su número de electrones desapareados. Estas técnicas también son esenciales para estudiar los defectos de la estructura que corresponden a uno o más electrones que ocupan vacantes o posiciones intersticiales. Una de estas técnicas es la resonancia paramagnética electrónica (EPR) (también llamada resonancia de espín electrónico, ESR). Otra técnica que permite diferenciar la carga de los iones presentes es la espectroscopia electrónica para análisis químico (YESCA) (que también se denomina espectroscopia fotoelectrónica, XPS).

A menudo la luminiscencia es debida a la emisión simultánea de más de una impureza o defecto. Como que cada una tiene una duración (vida mediana de emisión de fluorescencia) característica, si las vidas medianas son bastante diferentes, la técnica llamada fluorescencia resuelta en el tiempo (TRF) permite obtener los espectros de fluorescencia con diferentes retrasos de emisión. En esta técnica, la utilización de fuentes potentes de luz monocromática permite excitar selectivamente la fluorescencia solo de algunos de los iones presentes (Gaft et al., 2015).

La mayor parte de lo que se conoce sobre las causas del color y la luminiscencia de los minerales se basa en las medidas hechas en diferentes compuestos sintéticos de gran pureza, dopados con cantidades muy controladas de diferentes impurezas; esto permite determinar cuáles son las propiedades asociadas a la presencia de cada ión dentro de cada estructura cristalina. Muchos de estos estudios se hicieron en la investigación de materia-

les adecuados para láseres de estado sólido. En cualquier caso, no es sencillo extrapolar los resultados a muestras naturales, donde puede haber muchas impurezas y defectos de diferentes tipos.

Excitación de la fluorescencia con radiación UV

La fluorescencia azul-violeta tan característica de la fluorita, debida al Eu^{2+} , se puede excitar con una lámpara de luz UV de onda larga (365 nm) o algún diodo led que emita entre 340 y 380 nm. La **FIG. 3** muestra el espectro de absorción (o excitación) del Eu^{2+} , donde hay las longitudes de onda que son más efectivas para excitar su fluorescencia, comprendidas en una banda entre 325 y 410 nm. Por esta razón, una lámpara UV de onda larga (365 nm) excita mucho mejor la fluorescencia que una de onda corta (254 nm). Un led UV de 280 nm sería poco eficiente para excitar la fluorescencia, en cambio un led de onda larga (380 nm) funcionaría bien. Aunque también excitan la fluorescencia, no conviene emplear diodos led con longitudes de onda superiores a 380, puesto que estas longitudes de onda se ven de un color violeta similar al de la fluorescencia.

Una vez excitado, el ión Eu^{2+} emite fluorescencia con una banda que tiene un máximo hacia 420 nm, que corresponde al color azul-violeta (**FIG. 3 y 4**). La presencia de Ce^{3+} puede permitir la excitación indirecta de la fluorescencia del Eu^{2+} con longitudes de onda próximas a 300 nm, que no permitirían excitarlo directamente. El ión Ce^{3+} funciona como coactivador de la fluorescencia violeta del Eu^{2+} , puesto que una de las bandas de emisión del Ce^{3+} (a 343 nm) coincide con una banda intensa de absorción del Eu^{2+} . Así, el Ce^{3+} excitado puede transferir energía internamente a un ión Eu^{2+} que esté en una posición próxima. Esto permite que haya fluorescencia del Eu^{2+} excitándolo indirectamente a través del Ce^{3+} , con unas longitudes de onda que no serían efectivas si el ión

Eu^{2+} estuviera solo (Bodyl, 2009; Czaja et al., 2012).

El espectro de la emisión que se observa en la región visible solo depende del Eu^{2+} . El ión Ce^{3+} también tiene fluorescencia, en forma de dos bandas en la región del UV, como se puede ver en la FIG. 5 (nuestra visión no es sensible en esta región, por lo tanto, no se modifica el color que se observa). El Ce^{3+} actúa como coactivador de la fluorescencia, tanto del Eu^{2+} en la fluorita, como del Mn^{2+} en la calcita, si se excita a una longitud de onda próxima a 305 nm (Cortel, 2021). La FIG. 6 muestra la fluorescencia simultánea de calcita y fluorita en una muestra de la cantera “Berta”, excitada con una lámpara de 312 nm.

La emisión de fluorescencia violeta del Eu^{2+} es una banda ancha desdoblada con máximos hacia 417 y 438 nm, con unas intensidades relativas que varían un poco según la fuente de excitación, tal como se puede comprobar comparando las FIG. 4 y 5. Si la fluorescencia se excita con un led de onda corta de 280 nm el desdoblamiento se aprecia menos que con un led UV de onda larga, con un pico de emisión hacia 380 nm.

En cuanto a la comparación de la fluorescencia de las muestras estudiadas, la fluorita de la cantera “Berta” es, de largo, la que presenta una fluorescencia más intensa, seguida de la de Singuerlín. Todas las muestras de fluorita de la cantera “Berta” tienen una fluorescencia con una intensidad similar; en cambio, en las muestras de Singuerlín, la intensidad de la fluorescencia de diferentes muestras puede variar mucho. Si se considera, tal como muestra la FIG. 7, que la concentración de Eu y de Ce es similar en las muestras de los dos yacimientos no está claro porque la fluorescencia de la fluorita de la cantera “Berta” es mucho más intensa. Una posible justificación de la diferencia en la intensidad de fluorescencia de estas dos fluoritas podría ser una proporción entre los iones Eu^{2+} y Eu^{3+} diferente en cada fluorita (la fluorescencia violeta solo es debida al Eu^{2+}) o la presencia de inhibidores (entre los más importantes están los iones de Fe y Ni) que, en muy poca concentración, reducen eficazmente la fluorescencia. Estos elementos no se han analizado y se desconoce su contenido. En otras fluoritas, como las del filón ‘Rigròs’, la poca intensidad de la fluorescencia se puede justificar considerando la baja concentración de Eu (unas 10 veces menor que en la de las fluoritas de Singuerlín o cantera “Berta”), al margen de que pueda haber inhibidores.

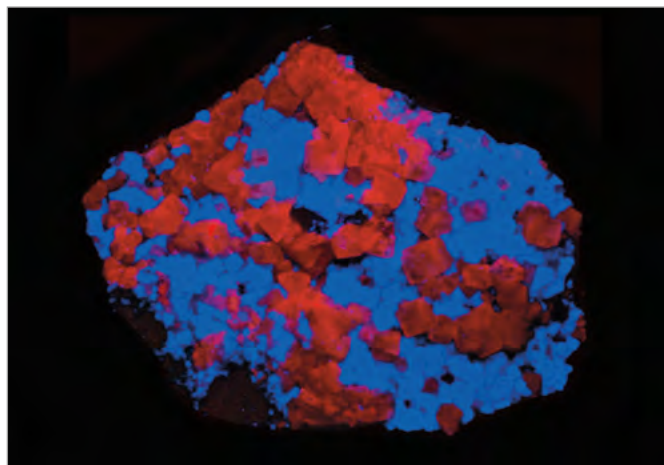


Figura 6. Fluorescencia violeta de la fluorita y roja de la calcita en una muestra de la cantera “Berta”, excitada con una lámpara de 312 nm. Con esta longitud de onda se excita el Ce^{3+} , que es un coactivador tanto del Mn^{2+} en la calcita como del Eu^{2+} en la fluorita. Foto y colección: Daniel C. Montero.

Si se emplea un espectrómetro sensible a la radiación UV se puede observar la fluorescencia debida al Ce^{3+} , con bandas intensas hacia 320 y 340 nm. La excitación se tiene que hacer con longitudes de onda más cortas, como por ejemplo con una lámpara UV de onda corta (254 nm) o un led UV que emita con una longitud de onda corta (próxima a la de excitación del Ce^{3+} , a 300 nm), como muestran las FIG. 5 y 8.

De todas las fluoritas estudiadas, las de la cantera “Berta” y de Singuerlín y, en muy menor grado, la de la mina “Gato”, tienen espectros con las señales de la fluorescencia mencionados debidos a Eu^{2+} y Ce^{3+} . Las señales debidas al Ce^{3+} son mucho más débiles en las otras fluoritas estudiadas. En los análisis de las fluoritas del filón ‘Rigròs’ el contenido de Ce es unas 10 veces inferior a las de Singuerlín y la cantera “Berta”, por lo tanto no tiene que sorprender que no se observen las bandas de fluorescencia debidas al Ce^{3+} .

En la fluorita los iones Ce^{3+} están en el centro de un cubo rodeado de 8 iones fluoruro (con iones F^- intersticiales que compensan la carga, algo más lejos, o con un ión O^{2-} substituyendo a un ión F^-). En estos entornos, de acuerdo con la teoría del campo cristalino (Blasse y Grabmaier, 1994; Marfunin, 1979) el estado excitado del ión se desdobra en dos niveles, tal como muestra la FIG. 9.

Figura 7. Contenido (en ppm, equivalente a g/t) de ETR (excepto escandio) en diferentes fluoritas. En color negro intenso se han resaltado los contenidos de los elementos que se discuten en este trabajo. Se ha incluido el contenido en ETR de la fluorita de Weardale, que también se ha estudiado. Tabla: Adolf Cortel; fuentes: 1 y 2) Adolf Cortel, para este artículo (analizadas con ICP-MS), 3) Canals, 1989, 4) Curry, 2018.

Número atómico (Z)	39	57	58	59	60	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Elemento	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1. Fluorita “Berta”	64,8	37,2	129,2	23,7	111,3	23,0	22,2	19,6	2,3	8,5	1,3	3,2	0,3	1,7	0,2
2. Fluorita Singuerlín	560,4	44,6	158,5	34,4	198,7	72,5	22,1	68,3	13,8	74,8	13,8	34,1	3,9	22,1	2,7
3. Fluorita ‘Rigròs’ (aprox.)		8	15	2	13	6	2,5	10		8	2	3		1	0,1
4. Fluorita Weardale	173	100	200	30	130	50	55	70	11	55	8	15		7	1

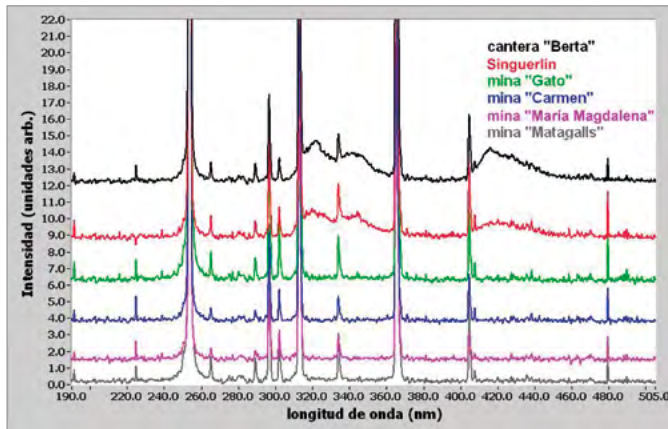


Figura 8. Fluorescencia de varias fluoritas excitada con una lámpara UV de onda corta. A 420 nm aparece la fluorescencia debida al Eu^{2+} ; a 320 y 340 nm la fluorescencia debida al Ce^{3+} . En el espectro aparecen, muy intensas y estrechas, las líneas de emisión de la lámpara de mercurio. Fuente: Adolf Cortel.

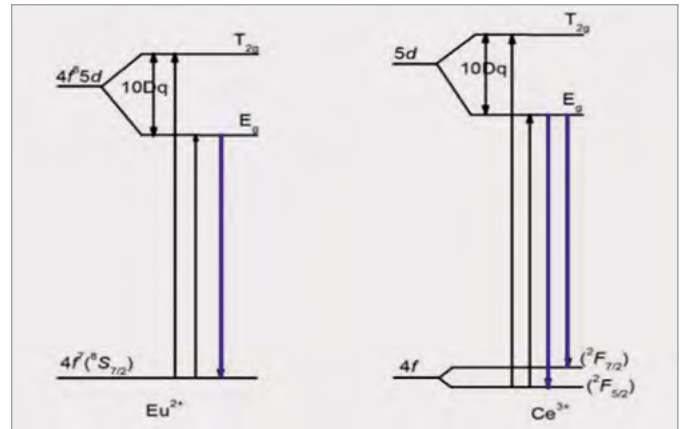


Figura 9. Niveles de energía responsables de la absorción de radiación UV y de emisión de fluorescencia en los iones Ce^{3+} y Eu^{2+} . Fuente: Czaja et al., 2012.

Debido al tipo de orbitales atómicos que participan en las transiciones ($f \leftrightarrow d$) las bandas correspondientes, tanto en la absorción como en la posterior emisión de luz por fluorescencia, son muy intensas y corresponden a duraciones de emisión muy cortas, de unos 10 a 100 nanosegundos. En los iones Eu^{2+} hay una situación similar pero el nivel de baja energía no está desdoblado. El resultado es que el Ce^{3+} origina dos bandas de emisión en la región UV hacia 320 y 340 nm, mientras que la fluorescencia del Eu^{2+} tiene lugar en la región visible, con una única banda, hacia unos 420 nm. El pequeño desdoblamiento de esta última banda podría ser debido a la existencia de diferentes entornos del ión Eu^{2+} en la red cristalina, cada uno de los cuales se comportaría de manera un poco diferente desde el punto de vista espectroscópico.

El color y la fluorescencia violeta de las fluoritas no son propiedades vinculadas. Este color de fluorescencia es debido al Eu^{2+} que, al tener la misma carga que el Ca^{2+} , no requiere centros de compensación de carga. En cambio,

el color puede tener muchas causas. Se ha comprobado que la fluorescencia de la fluorita de la cantera "Berta" no se pierde aunque el mineral se haya descolorido, tal como muestra la **FIG. 10**. También se ha confirmado que en las fluoritas fuertemente zonadas de color blanco-verde de la mina "Gato", la fluorescencia es uniforme, tal como es de esperar si las causas del color no están vinculadas a las de la fluorescencia.

Cuando se expusieron muestras de fluorita al sol y a lámparas de radiación UV de onda corta, para comprobar si el descoloramiento provocaba una variación en la fluorescencia, se comprobó que, en varias muestras de fluoritas de color azul de la mina "Matagalls" y la mina "San Ramón", que se descoloraron rápidamente con una lámpara UV de onda corta, la intensidad de la fluorescencia, curiosamente, aumentó un poco (**FIG. 11**). Una posible justificación de este aumento de la fluorescencia podría ser que el descoloramiento esté asociado a la liberación de electrones atrapados en defectos y que es-

Figura 10. Izquierda: fluorita de la cantera "Berta", descolorida por haber sido expuesta a la intemperie; derecha: a pesar del descoloramiento, la muestra presenta una intensa fluorescencia azul-violeta. Foto y colección: Jesús Franquesa.



tos electrones pueden reducir la carga 3+ del Eu, que no da fluorescencia, a 2+, que sí la da, incrementándose un poco la concentración de este ión y, por lo tanto, la fluorescencia de la muestra.

Un diodo UV de onda corta con una banda centrada en 280 nm también permite excitar la fluorescencia del Eu^{3+} , que se observa como un conjunto de líneas finas desde 573 hasta 631 nm (FIG. 12). Se ha verificado que estas líneas corresponden a la emisión del Eu^{3+} en un centro con un ión O^{2-} substituyendo a F^- (Gustafson y Wright, 1977), que, como se verá más adelante, es el tipo de centro predominante en la fluorita de la mina "Matagalls". Este centro también está, sin ser el predominante, en las de Singuerlín y la cantera "Berta", donde igualmente se observa débilmente la fluorescencia del Eu^{3+} . Se ha comprobado que en la fluorita de Weardale estas líneas son bastante más intensas. Se sabe que en el caso del Eu^{3+} asociado a O^{2-} hay una banda de excitación intensa de transferencia de carga (transferencia de electrones del ión O^{2-} directamente al Eu^{3+}) en la región de 250 a 330 nm, que corresponde a la longitud de onda del diodo empleado (Van der Woort et al., 1992) y que permite observar claramente la fluorescencia de este ión. Es excepcional poder observar su fluorescencia empleando como excitador un led en lugar de un láser. Cuando el Eu^{3+} se encuentra en un centro que no corresponde a O^{2-} sino a F^- intersticial, no hay transferencia de carga y su fluorescencia, a pesar de que se observa, es mucho más débil.

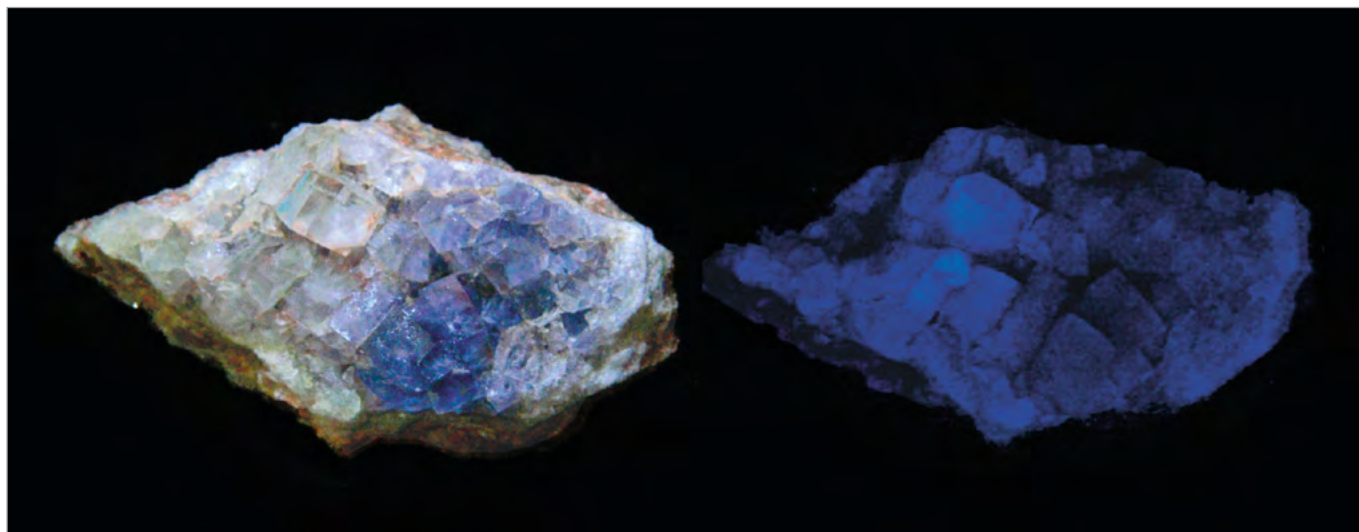
La diferencia en las intensidades de la fluorescencia del ión Eu^{3+} en las fluoritas de la FIG. 12 se puede justificar considerando el contenido (global de Eu^{3+} , como iones 2+ y 3+) de cada una, que se puede ver en la FIG. 7, y que los centros con Eu^{3+} y O^{2-} , que dan una fluorescencia relativamente intensa, son los predominantes en las fluoritas de Weardale y de la mina "Matagalls" (como se discutirá en el apartado sobre la fluorescencia del Sm^{3+}). En las de Singuerlín y cantera "Berta" también aparecen

estos centros, pero en una proporción más baja (los que son predominantes son los que contienen F^- intersticial) y por eso la fluorescencia del Eu^{3+} que se observa es mucho menos intensa.

Fluorescencia de las fluoritas inducida con láser

La fluorescencia de una muestra depende, en primer lugar, de cuáles son las transiciones que se excitan y, por lo tanto, de la fuente de radiación que se emplea en la excitación. Cuando se quiere emplear la fluorescencia para determinar si un elemento químico está presente en un mineral es muy conveniente usar un método de excitación que solo provoque transiciones en este elemento, con una longitud de onda muy definida. Normalmente esto se consigue con un láser sintonizable. Típicamente se trata de un láser de nitrógeno que emite radiación UV y que se transforma en luz visible al pasar por un colorante, dentro de una cavidad que se ajusta de manera que la longitud de onda de la emisión se puede variar. Este tipo de láseres permiten determinar el espectro de excitación de la muestra (que es característico de cada ión y de cada centro de luminiscencia), comprobando qué longitudes de onda del láser son absorbidas. Conocidas estas longitudes de onda, se puede elegir la más adecuada para excitar solo una transición. La técnica es especialmente útil para estudiar los iones ETR^{3+} . En el extremo opuesto de esta excitación tan selectiva habría el bombardeo con electrones acelerados, con el cual se excitarían todas las transiciones y todas las emisiones de fluorescencia posibles. Obviamente, los espectros de fluorescencia que se obtienen son muy complejos y difíciles de interpretar. Una analogía de la diferencia entre la excitación selectiva con un láser o con electrones acelerados para estudiar la fluorescencia es comparar el sonido que hace un piano cuando se toca una tecla con el sonido que haría el piano si se echara escaleras abajo (Blasse y Grabmaier, 1994).

Figura 11. Izquierda: fluorita azul-violeta de la mina "Matagalls", la mitad de la cual se ha descolorido exponiéndola a la radiación de una lámpara UV de onda corta; derecha: se comprueba como la parte descolorida la fluorescencia es algo más intensa. Foto: Adolf Cortel; colección: Jesús Franquesa.



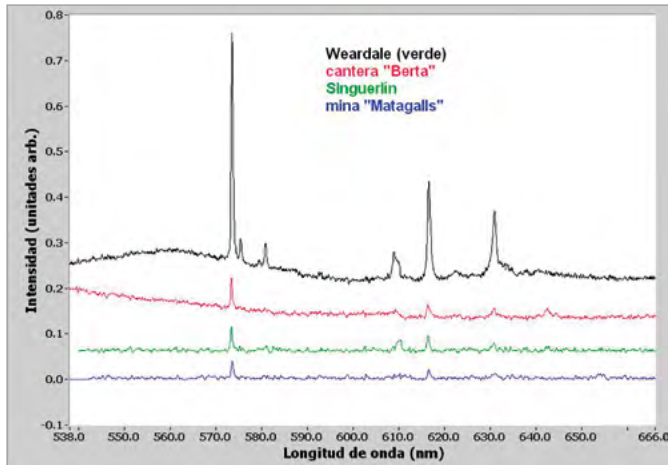


Figura 12. Señales de fluorescencia debidas al ión Eu^{3+} en diferentes fluoritas. La excitación se ha hecho con un diodo led de onda corta (banda centrada en 280 nm). Fuente: Adolf Cortel.

La excitación con la luz de diodos led es poco selectiva, puesto que su emisión tiene lugar en forma de bandas un poco anchas, de unas decenas de nanómetros (en comparación, un diodo láser de 405 nm emite una longitud de onda con un ancho de banda de pocas décimas de nanómetro). En las lámparas de mercurio de onda corta la radiación predominante es la de 254 nm, pero también están presentes otras longitudes de onda (FIG. 8). Lo mismo sucede en una lámpara de mercurio de onda larga donde, al margen de la radiación predominante a 365 nm, también se emite radiación con otras longitudes de onda debida al mercurio. En cualquier caso, se trata de fuentes poco potentes para estudiar la fluorescencia de los ETR^{3+} .

El gran desarrollo de los diodos láser en la última década ha hecho asequible un repertorio, aunque de momento no es muy extenso, de láseres con diferentes longitudes de onda en el rango de la luz visible. Aunque la excitación no sea tan eficaz como se haría con un láser sintonizable, donde la longitud de onda se puede ajustar cuidadosamente, los diodos láser a menudo resultan útiles. Como que la potencia (de unos 100 mW) del láser se puede concentrar en un punto muy pequeño, la intensidad lumínica (potencia por unidad de superficie) es enorme; de este modo se pueden observar las señales muy débiles de fluorescencia de los ETR^{3+} .

La FIG. 13 muestra las señales de fluorescencia de la fluorita verde de la cantera "Berta" que aparecen en diferentes regiones, desde la UV hasta la IR, cuando se excita con diferentes fuentes de radiación UV y láseres de luz visible. Hay que advertir que la intensidad de la fluorescencia en las diferentes regiones que se muestran en la figura se ha modificado para poder observar bien las señales. Realmente, la fluorescencia en la región UV y violeta es mucho más intensa que la que se observa en el resto de regiones. Un led UV de 370 nm excita muy eficazmente esta fluorescencia tan intensa del Eu^{2+} ha-

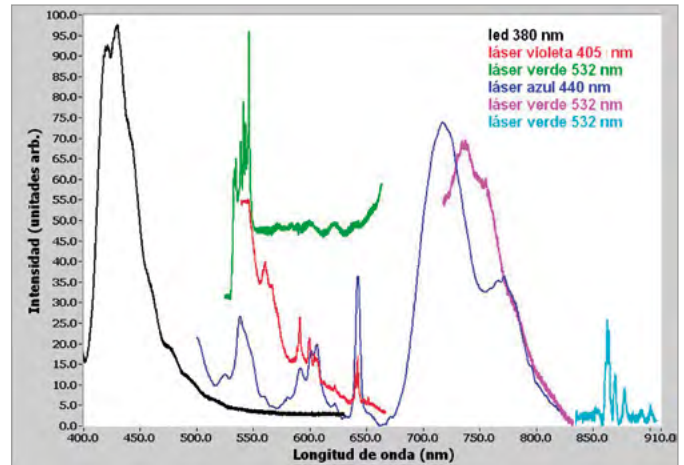


Fig. 13. Fluorescencia de la fluorita de la cantera "Berta" en diferentes regiones y con diferentes fuentes de excitación: led UV de 380 nm y láseres de 405, 440 y 532 nm. Las escalas son diferentes para cada región para poder ver bien las señales débiles correspondientes a los iones ETR^{3+} , mucho más débiles que las de los iones ETR^{2+} . Fuente: Adolf Cortel.

cia 420 nm. Un láser violeta de 405 nm también excita la fluorescencia del Eu^{2+} y las señales de fluorescencia débiles del Sm^{3+} y el Pr^{3+} . Un láser azul de 440 nm solo excita la del Pr^{3+} y la banda de fluorescencia del Sm^{2+} . Un láser verde de 532 nm excita tanto al Er^{3+} en la región entre 535 y 550 nm como al Nd^{3+} en la región del infrarrojo, entre 850 y 900 nm.

Las señales débiles y estrechas de fluorescencia de los ETR^{3+} excitada con un láser verde se pueden confundir fácilmente con señales Raman. Esto ha motivado varios estudios sobre la asignación de las señales de fluorescencia debidas a estos elementos en la zona del espectro que corresponde al rango en el que se mide el espectro Raman (200 a 3700 cm^{-1} , que es el intervalo desde 534 hasta 670 nm, aproximadamente, en el caso de un espectrómetro Raman con un láser verde). Estos estudios se han hecho en monazita y titanita sintéticas dopadas con ETR (Reisfeld et al., 1996; Lenz et al., 2015). En cuanto a la fluorita, en la Canterbury University (Nueva Zelanda) se han realizado numerosas tesis relacionadas con la excitación y la fluorescencia de iones ETR^{3+} en diferentes centros de luminiscencia de fluorita sintética. Estas tesis constituyen fuentes extraordinariamente detalladas de la luminiscencia de estos elementos en fluorita (<https://canterbury.libguides.com/rights/theses>). También hay mucha información dispersa en numerosos artículos (Czaja et al., 2008, 2012 y 2013) y, a pesar de que hay algunas recopilaciones (MacRae y Wilson, 2008), o información en sitios web dedicados a minerales fluorescentes, como por ejemplo en <http://www.fluomin.org/uk/contact.php>, la que se puede encontrar con relación a la fluorescencia inducida con láser en la fluorita es claramente insuficiente. A diferencia de las líneas espectrales de emisión de los elementos químicos en estado gaseoso (en una llama, un arco o un plasma), que siempre aparecen en la misma posición y lo que cambia es su intensidad relativa, en un sólido, como por ejemplo la fluorita,

las líneas de emisión de fluorescencia de un ión determinado, especialmente de los ETR, son diferentes para cada centro de luminiscencia.

Centros de luminiscencia de los iones ETR³⁺ en la fluorita

Cuando un ión ETR³⁺ substituye al Ca²⁺ en la red de la fluorita, el exceso de carga positiva se tiene que compensar. Las diferentes alternativas dan lugar a diferentes tipos de centros, constituidos por el ión ETR y otros iones, electrones o vacantes a su alrededor, y se modifica la simetría cúbica alrededor del ión ETR³⁺. Además de la compensación de carga debida a cambios en las posiciones próximas al ión, puede haber una compensación remota donde el cambio, normalmente la incorporación de un ión fluoruro en una posición intersticial, tiene lugar en una posición más alejada; en este caso, prácticamente no se modifica la simetría alrededor de la ETR³⁺, con 8 iones fluoruro.

Se conoce un buen número de centros de compensación de carga en la fluorita, pero cuando la concentración de ETR³⁺ es baja, hay 4 centros que son los más frecuentes (FIG. 14). Cuando la concentración de ETR aumenta aparecen muchos más centros, con agrupaciones (clústeres) de iones ETR³⁺. Estos centros se han podido estudiar con un detalle extraordinario en fluoritas sintéticas dopadas con uno (o pocos) ETR (Wells, 1996; Cortante y Wright, 1975; Moore y Wright, 1981). Se ha comprobado que a menudo hay más de un centro y que el predominio de uno o de otro depende de las condiciones de preparación de la muestra, de la medida del ión ETR³⁺ y, muy especialmente, de la posibilidad de que el oxígeno se haya podido incorporar a la

estructura (Muto y Awazu, 1968). El espectro de fluorescencia con una excitación determinada es diferente para cada ión y para cada centro.

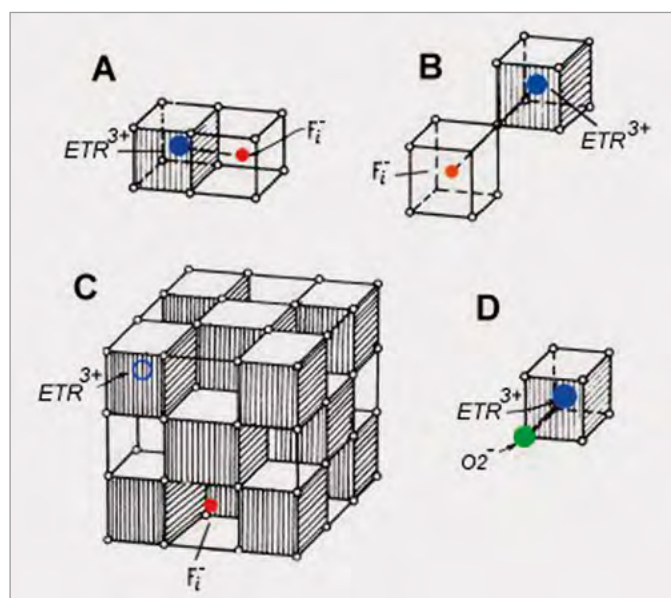
Así pues, a priori, a partir de las características de la fluorescencia es posible determinar qué ETR³⁺ hay en una fluorita y cuáles son los centros de compensación de la carga. Algunos de estos iones y los centros de compensación correspondientes son relativamente fáciles de identificar, entre ellos los del Sm³⁺.

Si se considera la estructura de la fluorita, formada por cubos llenos (con el ión Ca²⁺ en el centro y un ión F⁻ en cada vértice) intercalados con cubos vacíos, los 4 centros de luminiscencia predominantes y que pueden coexistir en una muestra (FIG. 14) son el resultado de:

- 1) La incorporación de un ión F⁻ en una posición intersticial:
 - Dentro de un "cubo" adyacente, en la dirección [100], al que contiene el ión ETR³⁺. Hay una alteración de la simetría cúbica *m3m*, correspondiente al ión ETR³⁺ rodeado de 8 iones fluoruro, a simetría tetragonal *4mm*, donde el eje de simetría tiene la dirección de la recta que une el ETR³⁺ y el ión F⁻ intersticial (FIG. 14A).
 - Dentro de un "cubo" adyacente, en la dirección [111]. Similar al anterior pero, en este caso, la simetría alrededor del ión es trigonal *3m* y el ión fluoruro está algo más lejos (FIG. 14B).
 - En un "cubo" más alejado (compensación de carga remota). El ión F⁻ que compensa la carga está dentro de un cubo vacío más alejado que en los dos casos anteriores. La simetría alrededor del ión (cúbica *m3m*) no se modifica apreciablemente (FIG. 14C). Las intensidades de las emisiones de fluorescencia que corresponden a esta simetría son más débiles que las de los otros centros.
- 2) La incorporación de un ión O²⁻ en lugar de uno de los iones F⁻ más próximos al ETR³⁺. Debido a la mayor proximidad al ión, la alteración de las propiedades espectroscópicas del ión ETR³⁺ es mayor que en los centros anteriores. La simetría es trigonal *3m* (FIG. 14D). Estos centros pueden ser los predominantes cuando se ha podido incorporar oxígeno a la estructura.

Como que en los centros que contienen F⁻ intersticial este ión está relativamente lejos del ETR³⁺, las diferencias entre los espectros de fluorescencia correspondientes a cada uno de estos centros es pequeña. En cambio en los centros donde hay un ión O²⁻ que ha substituido a un F⁻ adyacente al ETR³⁺ la modificación de los niveles de energía que dan lugar a los espectros es más grande. Es frecuente que en la bibliografía de los años 60 se haga referencia a los espectros de fluorescencia de algunos de los ETR³⁺ como de tipos I y II. Estos dos tipos designan fluoritas donde los centros contienen O²⁻ o F⁻ intersticial, sin diferenciar entre los tres centros donde hay F⁻ intersticial. Con los medios disponibles, sin poder ajustar cuidadosamente la longitud de onda de excitación, tampoco hemos podido ir

Figura 14. Los centros de luminiscencia debidos a la compensación de cargas más frecuentes en fluoritas. Un ión ETR³⁺ (círculo azul) ha substituido a un ión Ca²⁺; los iones fluoruro de la fluorita se han representado como pequeños círculos; de color rojo, los iones fluoruro intersticiales (F_i⁻), y verdes los iones óxido. Fuente: modificada de Marfunin, 1979.



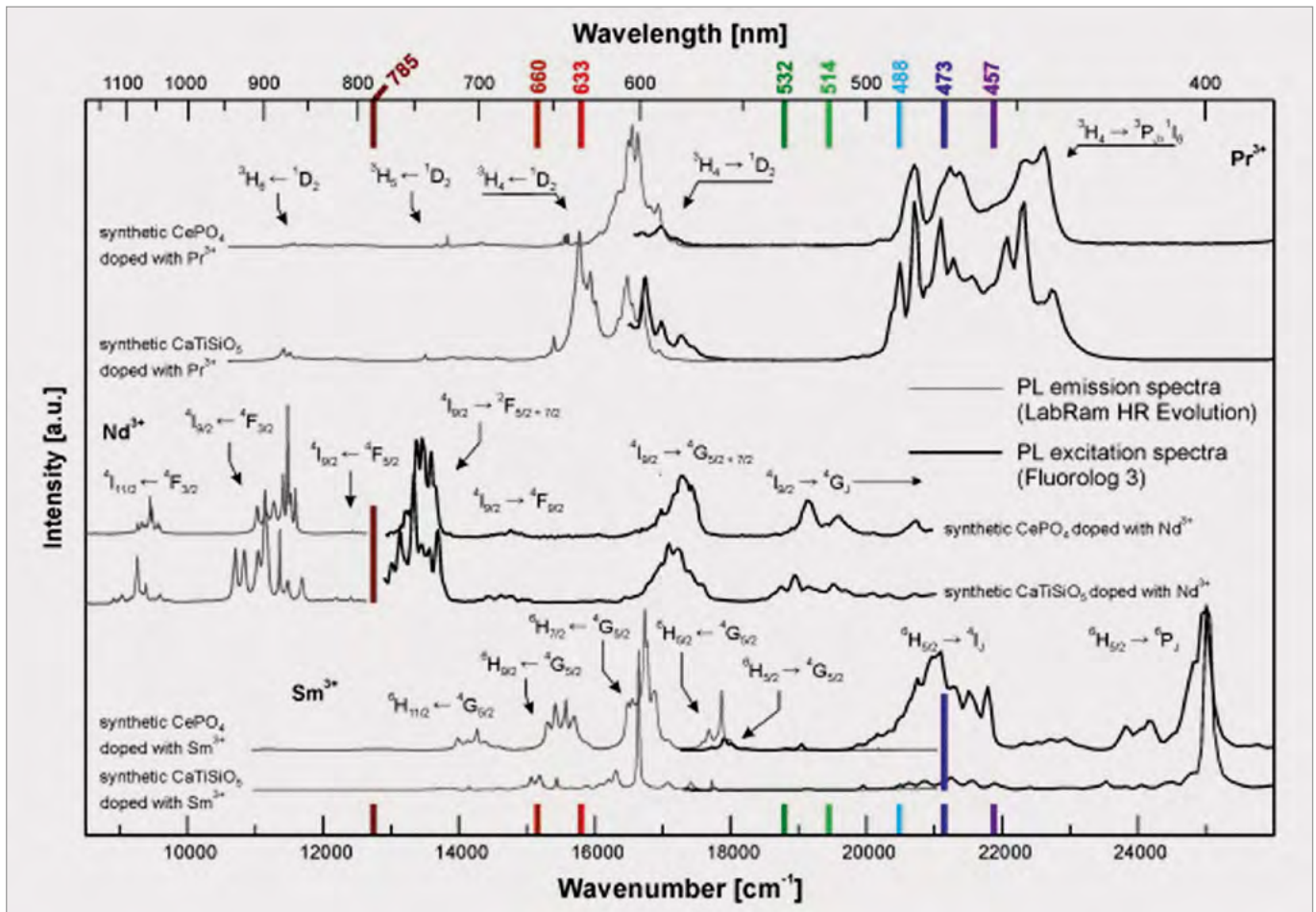


Figura 15. Espectros de excitación (derecha) y fluorescencia (izquierda) de monazita y titanita sintéticas dopadas con Pr, Nd y Sm trivalentes. Cuando la longitud de onda del láser corresponde a una banda de excitación se provoca la fluorescencia del ión correspondiente. Fuente: Lenz et al., 2015.

más allá de diferenciar los dos tipos de centros y, en los casos en que hay F^- intersticial, no hemos podido averiguar su posición.

Los espectros de luminiscencia de muchos de los iones ETR^{3+} pueden ser bastante complejos debido, por un lado, al número relativamente grande de líneas espectrales y, por otro, a que a menudo hay más de un centro, cada uno con líneas en posiciones un poco diferentes de las de los otros. Afortunadamente, estas líneas son muy finas y aparecen muy definidas. El Sm^{3+} puede llegar a tener unas 80 líneas en una región relativamente pequeña, de 550 a 660 nm. A menudo, la excitación también tiene lugar como líneas de absorción muy estrechas. Pero, en algunos casos, hay bandas de excitación más anchas y basta con que la longitud de onda del láser esté dentro de la banda para producir una excitación suficiente para detectar la fluorescencia (FIG. 15).

Las características de la luminiscencia de muchos de los centros asociados a los iones ETR en la fluorita se estudiaron de una forma exhaustiva en relación con la investigación de materiales adecuados para la construcción de láseres de estado sólido (Görlich et al., 1964). Dentro de estos estudios, la resonancia paramagnética electrónica resultó una herramienta esen-

cial para poder determinar la simetría de los centros de luminiscencia de los ETR^{3+} . Esta técnica, combinada con excitación selectiva con láseres “sintonizables” y polarizados, ha permitido conocer tanto los espectros de excitación como de luminiscencia, con diferentes direcciones de polarización y en diferentes centros. De este modo, se conocen los niveles de energía responsables de cada línea espectral. Todos estos datos se pueden emplear como referencias para determinar qué iones y centros hay en una fluorita usando equipos mucho más modestos. La baja cantidad de láseres asequibles ha limitado el número de ETR^{3+} que se han podido identificar.

Las fluoritas que hemos estudiado con más detalle han sido aquellas de las cuales se dispone del análisis del contenido de ETR (cantera “Berta”, Singuerlín, mina “Matagalls”). Como que también se ha descrito en la literatura el contenido de ETR de la fluorita de Wear-dale, ha resultado útil poder comparar sus espectros de fluorescencia con los de las muestras catalanas.

Fluorescencia excitada con un láser violeta de 405 nm

Con un láser de 405 nm, de todos los ETR^{3+} , solo el Sm^{3+} se puede excitar directamente a esta longitud de onda. Indirectamente, tal como veremos más ade-

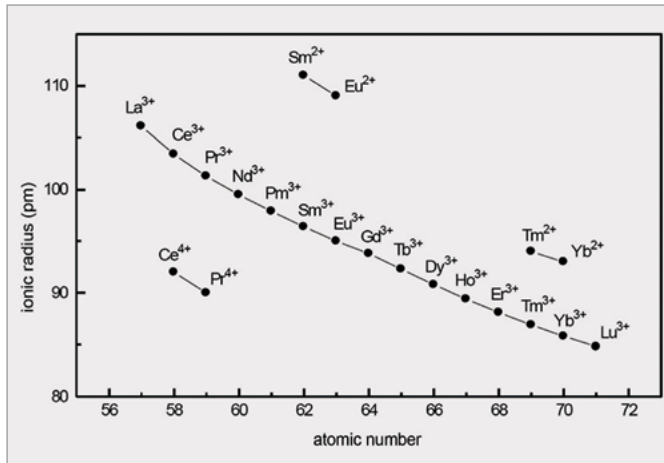


Figura 16. Radios de diferentes iones ETR. No son muy diferentes del radio iónico del Ca^{2+} (99 pm), por lo tanto, lo pueden sustituir en sus posiciones en la estructura de la fluorita.
Fuente: Atanassova et al., 2016.

lante, igualmente se puede excitar el Pr^{3+} . También se puede excitar el Eu^{2+} , puesto que esta longitud de onda es próxima a su banda de excitación.

Centros de luminiscencia del Sm^{3+} en la fluorita

La resonancia paramagnética electrónica (EPR) de la fluorita sintética que contiene Sm^{3+} indica que el entorno del Sm^{3+} puede contener centros con tres tipos de simetría diferente (tetragonal, trigonal y cúbica), en una proporción que depende de la técnica con que se ha preparado el material (Rabbiner, 1969). Paralelamente, en los estudios con EPR, los análisis de los espectros de fluorescencia del Sm^{3+} en la fluorita también indican que las señales cambian de una muestra a otra (Rabbiner, 1963, 1967, 1969; Wells 1996) según las condiciones de preparación, en particular si se ha permitido o no que se pudiera incorporar oxígeno. Se comprobó que los centros que contienen un ión O^{2-} , con simetría trigonal (FIG. 14D) predominan cuando la fluorita sintética dopada con Sm^{2+} se ha sometido a hidrólisis calentándola en presencia de oxígeno y vapor de agua (Muto y Awazu, 1968; Gustafson y Wright, 1977). En estas condiciones, la fluorita de color verde, por el Sm^{2+} , se vuelve incolora debido a que el Sm^{2+} se transforma en Sm^{3+} .

El espectro de fluorescencia del Sm^{3+} resulta especialmente útil para determinar cuáles son los centros de luminiscencia presentes y verificar si hay centros con el ión O^{2-} . Basta con comparar la posición de las líneas presentes en el espectro, sus intensidades y anchuras con las descritas por cada uno de los centros. Debido a las características de los estados implicados en la fluorescencia de los iones ETR^{3+} las diferencias son pequeñas pero, como se verá a continuación, perfectamente medibles con espectrómetros relativamente sencillos. Si hay un centro predominante para el Sm^{3+} , es de esperar que haya el mismo centro para los otros ETR^{3+} . En la FIG. 16 se pueden ver los radios

Los láseres de luz violeta de 405 nm son muy asequibles, ya que se fabrican masivamente para los lectores de BluRay. La fluorescencia de las muestras con este láser puede observarse fácilmente con un montaje como el de la figura 18.

El haz del láser pasa a través de un agujero en un pequeño espejo esférico de aluminio, de unos 3 cm de radio de curvatura, y se enfoca en un punto muy pequeño en la posición donde se encuentra la muestra, en el centro de curvatura del espejo. A esta distancia la luz emitida en la fluorescencia se refleja en el espejo y se concentra cerca de la muestra, en una pequeña área en la que se pone el extremo de una fibra óptica, que lleva la luz hacia el espectrómetro.

El montaje permite cambiar fácilmente de láser para medir los espectros de fluorescencia con distintas excitaciones. En el caso del láser a 405 nm va bien emplear un filtro amarillo justo en frente de la fibra óptica, para absorber la luz violeta del propio láser o la debida a la fluorescencia violeta de la fluorita. Para cada láser es conveniente buscar un filtro adecuado, que bloquee su luz reflejada en la muestra, dejando pasar la luz de longitud de onda más larga emitida en la fluorescencia.

Figura 17. Fluorescencia inducida con láser: un montaje sencillo.
Fuente: Adolf Cortel.

iónicos de los diferentes ETR. Como que el radio iónico del Ca^{2+} en la fluorita es de 99 pm, prácticamente todos los iones ETR, que tienen una medida similar, lo pueden substituir.

En la FIG. 17 se explica un montaje sencillo, dibujado en la FIG. 18, para comprobar la fluorescencia inducida con láser. En este montaje, la luz emitida en la fluorescencia se recoge en una fibra óptica que la lleva a un espectrómetro, con una red de difracción que se puede girar para explorar la fluorescencia en diferentes regiones del espectro, desde el violeta (400 nm) hasta el infrarrojo (a unos 1000 nm).

Transferencia de energía resonante del Eu^{2+} al Pr^{3+}

Ya se ha discutido cómo una longitud de onda de 405 nm es capaz de excitar la fluorescencia violeta debida al Eu^{2+} , característica de la fluorita. El espectro de excitación de este ión (FIG. 3) indica que la longitud de onda de 405 nm es absorbida en una transición intensa, permitida por las reglas de selección. Su fluorescencia también es intensa y da lugar a una banda centrada en 420 nm (en la región violeta). La cola de esta banda de emisión coincide con el espectro de excitación, hacia 440 nm, del Pr^{3+} (FIG. 19). Así, cuando una fluorita contiene Eu^{2+} y Pr^{3+} , la excitación a 405 nm, que sería inefectiva para excitar directamente el Pr^{3+} , es capaz de provocar su fluorescencia debido a la transferencia de energía resonante desde el Eu^{2+} hacia el Pr^{3+} (Yagoub et al., 2016). El resultado es que se pueden observar las líneas espectrales del Pr^{3+} , excitadas indirectamente, que aparecen en la misma región que las del Sm^{3+} .

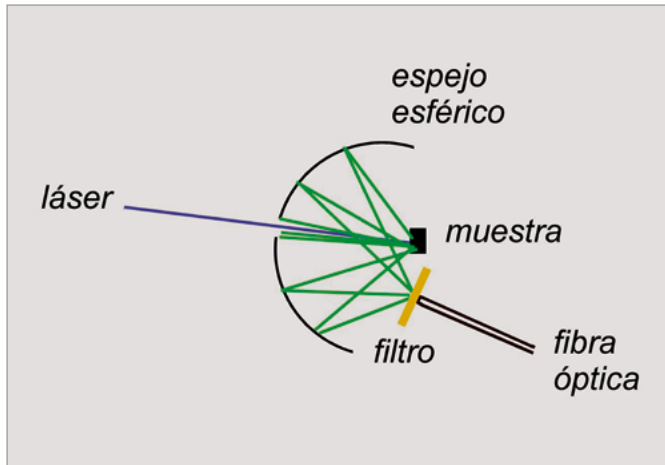


Figura 18. Montaje sencillo para obtener los espectros de fluorescencia inducida con láser, explicado en la figura 17. Dibujo: Adolf Cortel.

El fenómeno es similar a la excitación de la fluorescencia del Mn^{2+} en una calcita por transferencia de energía resonante cuando hay Ce^{3+} o Pb^{2+} (Cortel, 2021).

Centros de luminiscencia $Sm^{3+}-O^{2-}$ en la fluorita de la mina "Matagalls"

Cuando se comparan las señales de fluorescencia inducida con un láser de 405 nm de las fluoritas de la mina "Matagalls", Singuerlín y la cantera "Berta" (FIG. 20) se comprueba que el espectro de la primera contiene un número menor de señales, todas muy definidas. Este espectro coincide muy bien con los que se han descrito en fluoritas sintéticas dopadas con Sm^{3+} , que corresponden únicamente a un campo cristalino con simetría trigonal $3m$ debida a iones O^{2-} substituyendo a un ión F^- (FIG. 14D), en lo que se denominaban fluoritas de tipo I. El tipo II correspondía a las que tienen centros de compensación de carga debidos a io-

Figura 20. Intensidad relativa de las señales de fluorescencia inducida con un láser de 405 nm en las fluoritas de la mina "Matagalls", de Singuerlín y de la cantera "Berta". Fuente: Adolf Cortel.

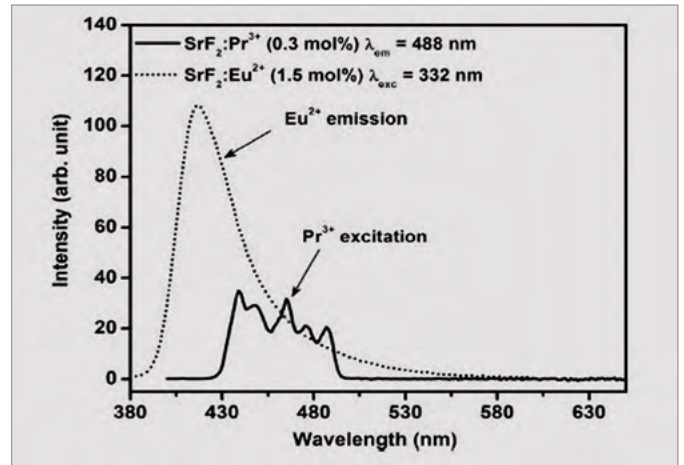
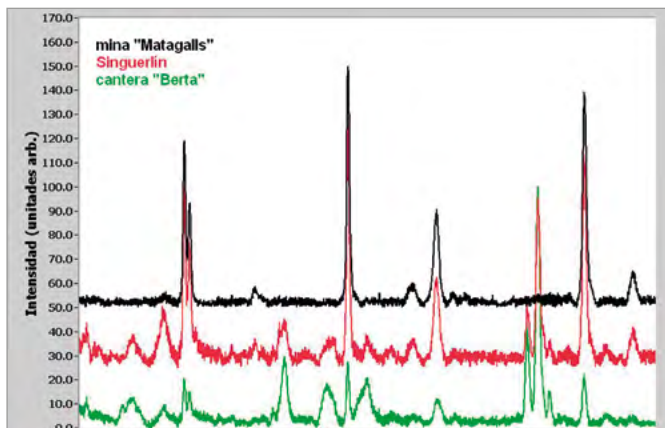
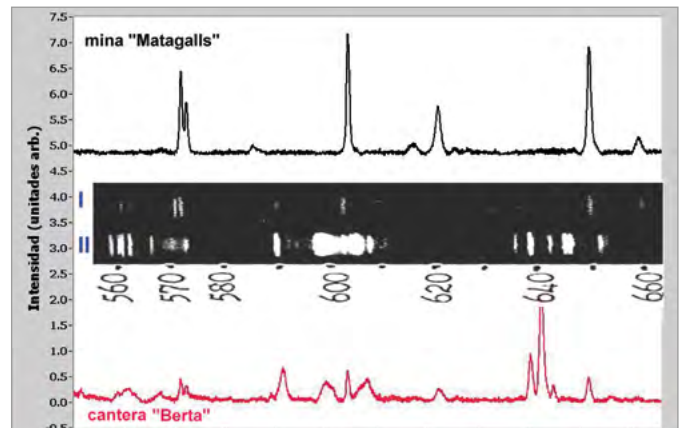


Figura 19. Las longitudes de onda en la cola de la banda de emisión del Eu^{2+} coinciden con las longitudes de onda que pueden excitar el Pr^{3+} en el fluoruro de estroncio. En la fluorita las posiciones de estas bandas son similares. Fuente: Yagoub et al., 2016.

nes fluoruro intersticiales (Theising et al., 1963; Muto y Awazu, 1968; Wells, 1996). La FIG. 21 muestra la excelente coincidencia del espectro de fluorescencia de la fluorita de la mina "Matagalls" con la fluorita de tipo I, y una coincidencia buena del espectro de la fluorita de la cantera "Berta" con la fluorita de tipo II.

Como que estas señales del Sm^{3+} son prácticamente las únicas que hay en el espectro de fluorescencia de la fluorita de la mina "Matagalls" con un láser de 405 nm, se puede afirmar que la compensación de carga debida a la incorporación del Sm^{3+} y, muy probablemente, de los otros iones ETR^{3+} en la estructura de esta fluorita, tiene lugar casi exclusivamente con un ión O^{2-} substituyendo a un F^- de los 8 que hay alrededor del Sm^{3+} . Por lo tanto, las condiciones en que se formó esta fluorita facilitaron la incorporación del ión óxido y, muy probablemente, otros iones más complejos con oxígeno. Esta fluorita es un magnífico ejemplo del predominio de la

Figura 21. Comparación de la fluorescencia de las fluoritas de la mina "Matagalls" y de la cantera "Berta", excitadas con un láser de 405 nm, con la de las fluoritas de tipos I y II (con diferentes tipos de centros de compensación de carga) excitadas con una lámpara de mercurio. Fuente: Adolf Cortel (imagen central modificada de Theising et al., 1963).



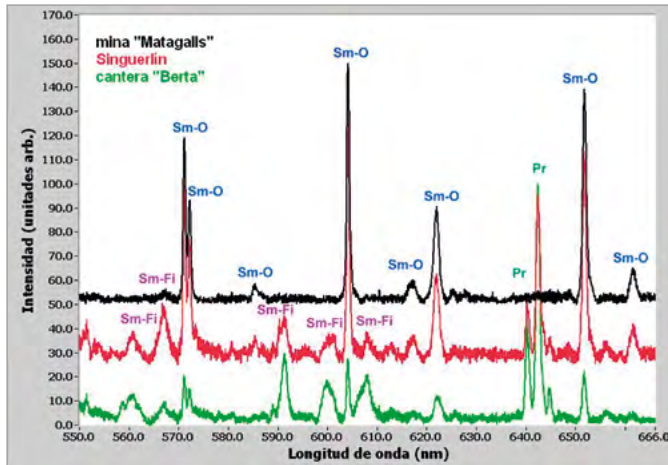


Figura 22. Asignación de los centros de compensación de carga en las señales de fluorescencia del Sm trivalente: Sm-O = centros con O^{2-} substituyendo a un F⁻; Sm-Fi = centros con F⁻ intersticiales; Pr = señales de fluorescencia del Pr³⁺. Fuente: Adolf Cortel.

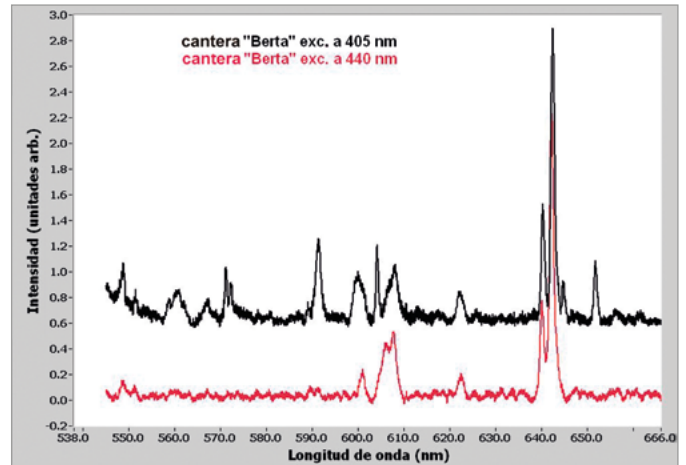


Figura 23. Fluorescencia de la fluorita de la cantera "Berta" con un láser de 405 nm y un láser de 440 nm. A 405 nm aparecen las líneas debidas al Sm³⁺ en centros de compensación de carga con fluoruro intersticial (mayoritarios) y con el ión O²⁻; también se observan dos líneas intensas de fluorescencia Pr³⁺ a 640 y 642 nm. Fuente: Adolf Cortel.

simetría tetragonal $4mm$ debida a O^{2-} en los centros de compensación de carga del Sm³⁺.

La comparación de los espectros de fluorescencia de la fluorita de la mina "Matagalls" y la de Weardale (Cortel, 2022), mucho más rica en ETR (FIG. 7) indica que, en esta última, los centros de fluorescencia debidos al Sm³⁺ que contienen el ión O²⁻ también son los que predominan. Se observa que entre las señales de fluorescencia de la fluorita de Weardale excitadas con un láser de 405 nm las hay que son debidas al Pr³⁺ por transferencia de energía resonante desde el Eu²⁺. Estas señales no están en la fluorita de la mina "Matagalls", puesto que, como se ve en la FIG. 7, su contenido tanto de Eu como de Pr es mucho más bajo.

Si se usa como referencia el espectro de la fluorita de la mina "Matagalls", donde solo se dan centros con O²⁻, en la FIG. 20 se comprueba como estos centros también están, coexistiendo con los que contienen iones fluoruro intersticial, en las fluoritas de Singuerlín y de la cantera "Berta".

Centros de fluorescencia del Sm³⁺ en la fluorita de la cantera "Berta" y de Singuerlín

En los espectros de fluorescencia de las fluoritas de Singuerlín y la cantera "Berta" de la FIG. 20 se observan, además de las líneas correspondientes a centros con el ión O²⁻, que coinciden con las del espectro de la fluorita de la mina "Matagalls" (y de Weardale), otras líneas más anchas que se han podido asignar en los centros correspondientes a un ión fluoruro en la posición intersticial más próxima al Sm³⁺ (Wellls, 1996) y posiblemente en otros centros con iones fluoruro en otras posiciones intersticiales. La intensidad relativa de los dos conjuntos de líneas espectrales sugiere que en la fluorita de Singuerlín los centros predominantes son los que contienen el ión O²⁻ (FIG. 14D), seguidos por los centros con F⁻ intersticial de la FIG. 14. En cambio, en la fluorita de la cantera

"Berta" son estos últimos centros los que predominan, aunque también los hay con el ión O²⁻. La asignación de las líneas del espectro de fluorescencia a los dos tipos de centros se puede ver a la FIG. 22.

En las fluoritas verdes de la cantera "Berta", Singuerlín y la mina "Gato", también se detecta la presencia de Sm²⁺, tal como se explica más adelante. Esto indica que en estas fluoritas coexisten iones Sm³⁺ y Sm²⁺.

Los espectros de fluorescencia de las fluoritas de la cantera "Berta" y Singuerlín (y también de la de Weardale) contienen líneas que corresponden al Pr³⁺. Como se discute más adelante, estas líneas son las únicas que aparecen cuando estas fluoritas se excitan a 440 nm, dentro de la banda de excitación de este ión (FIG. 19 y 23). Las líneas del Pr³⁺ son las más intensas en el espectro de la fluorita de la cantera "Berta" excitada a 405 nm (FIG. 20 y 22). Como que en esta fluorita los centros predominantes de Sm³⁺ son los que contienen F⁻ intersticial, estas líneas del Pr³⁺ tan intensas tendrían que corresponder al Pr³⁺ en un centro de este tipo. Las líneas del Pr³⁺ también están, con una intensidad relativa alta, en la fluorita de Singuerlín (FIG. 19). En cambio, en la fluorita de Weardale, donde los centros son diferentes (con O²⁻), estas líneas aparecen mucho más débilmente aunque, como se ve en la FIG. 7, el contenido de Pr sea comparable.

Si las líneas del Pr³⁺ aparecen con una excitación (405 nm) lejos de las longitudes de onda adecuadas para excitar este ión es debido a que hay transferencia de energía resonante del Eu²⁺ al Pr³⁺. Al contrario de lo que sucede en la fluorita de la mina "Matagalls", donde tanto el Eu²⁺ como el Pr³⁺ están en una concentración muy baja, la concentración de estos iones en las fluoritas de la cantera "Berta" y de Singuerlín es bastante más alta y por eso su fluorescencia se observa claramente.

En cuanto al conjunto de las fluoritas estudiadas en este trabajo, excitadas a 405 nm, solo se han detectado centros de Sm³⁺ y Pr³⁺ en las que aparecen en la FIG. 24.

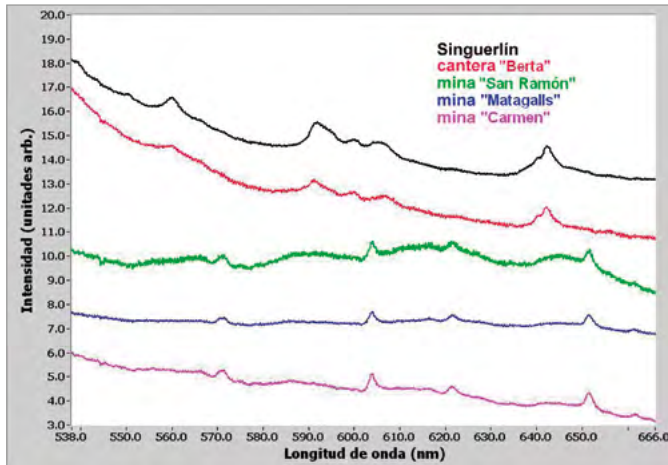


Figura 24. Fluorescencia inducida con un láser de 405 nm. De todas las fluoritas estudiadas, se han detectado centros con Sm^{3+} y Pr^{3+} solo en las que aparecen en la figura. Las de la minas "San Ramón", "Matagalls" y "Carmen" contienen centros con O^{2-} . En las de Singuerlín y la cantera "Berta" predominan los centros con F^- intersticial. Fuente: Adolf Cortel.

Las de la minas "San Ramón", "Matagalls" y "Carmen" contienen solo centros con O^{2-} y no se observa Pr^{3+} . La fluorita de la mina "Carmen" contiene, además, una banda relativamente intensa y simétrica, centrada en 680 nm, que no se ha podido asignar. En otras fluoritas hay bandas muy anchas en la región de 560 a 660 nm, que tampoco se han podido asignar pero que no corresponden a ETR.

Calentamiento de las fluoritas y cambios en la proporción de Sm^{2+} y Sm^{3+}

Se sabe que cuando las fluoritas sintéticas dopadas con Sm se calientan en presencia de oxígeno y vapor de agua, el Sm^{2+} se transforma en Sm^{3+} , el color pasa de verde a incoloro, desaparece la banda de fluorescencia del

Figura 26. El calentamiento de la fluorita de Singuerlín en presencia de aire provoca la oxidación del Sm^{2+} a Sm^{3+} y el aumento de intensidad de las señales de fluorescencia (excitación a 405 nm) debidas a este último ión. Los espectros demuestran que solo aumentan de intensidad las líneas del Sm^{3+} asociado al ión O^{2-} . Fuente: Adolf Cortel.

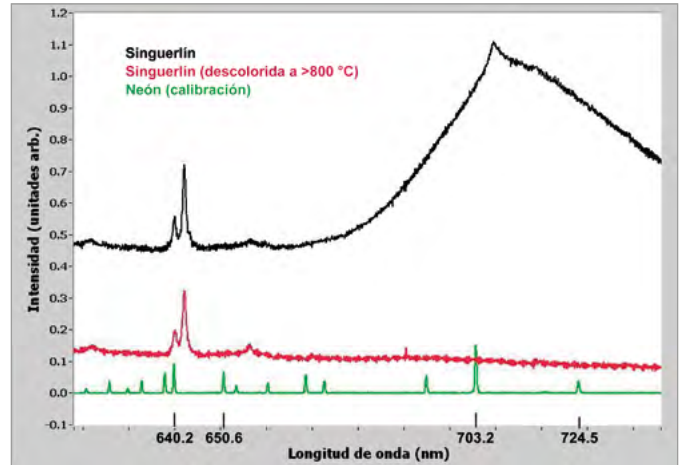
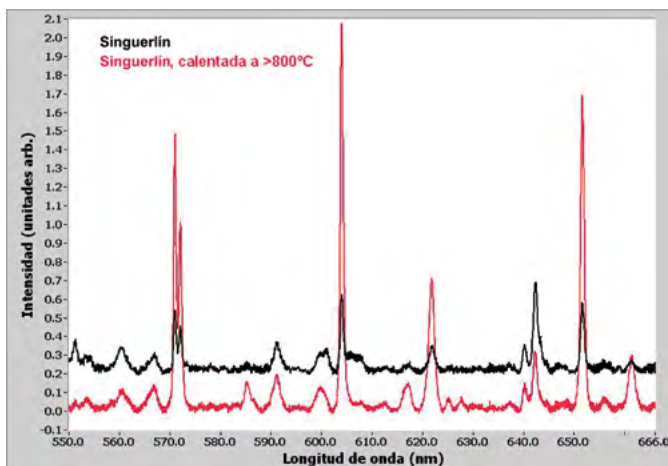
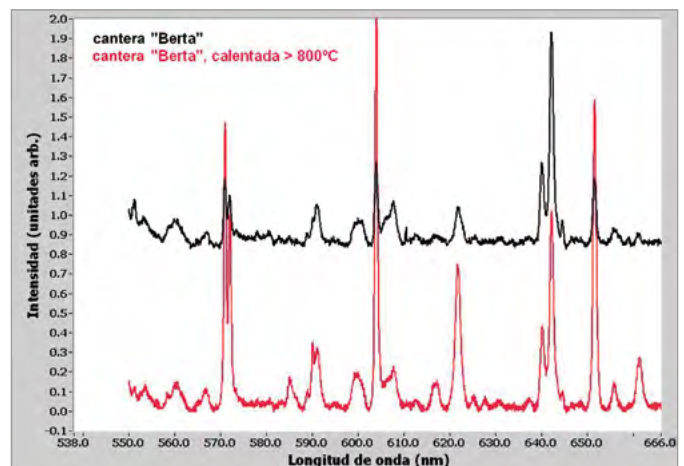


Figura 25. La fluorita verde de Singuerlín se vuelve blanca cuando se calienta a alta temperatura. El cambio de color va acompañado de la desaparición de la banda de fluorescencia del Sm^{2+} , que es el ión que da color verde a la fluorita, puesto que este ión se oxida a Sm^{3+} . La excitación se ha hecho con un láser de 440 nm. Fuente: Adolf Cortel.

Sm^{2+} y aparecen centros asociados a O^{2-} (Muto y Awazu, 1968). También se sabe que en fluoritas sintéticas dopadas con Sm^{2+} el color es verde aunque la sustitución de Sm^{2+} por Ca^{2+} sea solo de un 0,05%. Se ha comprobado que cantidades muy pequeñas de agentes oxidantes, como por ejemplo el oxígeno del aire, provocan la transformación de Sm divalente en trivalente y la pérdida del color verde (Guggenheim, 1961).

Hemos comprobado que esta transformación tiene lugar rápidamente cuando se calientan las fluoritas de la cantera "Berta" y Singuerlín a unos 800 °C en contacto con el aire (y posiblemente con la humedad debida a las propias inclusiones líquidas del mineral). A las temperaturas, muy menores, de los procesos hidrotermales en los que se han formado estas fluoritas, o procesos de tipo térmico posteriores, estas transfor-

Figura 27. Cuando la fluorita de la cantera "Berta" se calienta, la oxidación del Sm^{2+} a Sm^{3+} y la incorporación de oxígeno hacen aumentar en un factor próximo a 5 la intensidad de las señales de fluorescencia debidas al Sm^{3+} en centros con el ión O^{2-} . Excitación con láser de 405 nm. Fuente: Adolf Cortel.



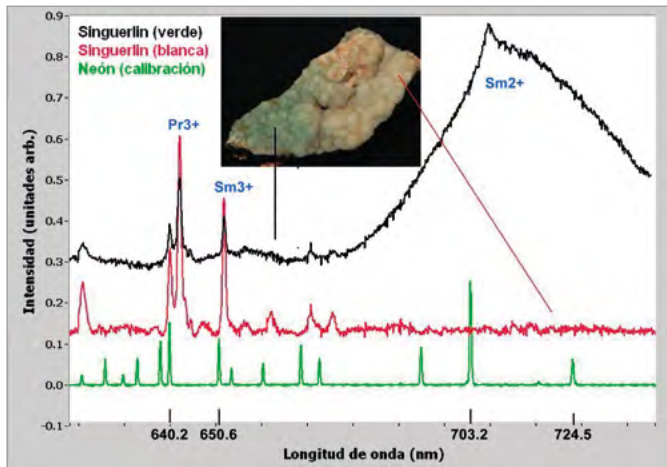


Figura 28. Comparación del contenido de Sm^{2+} en la fluorescencia (excitada a 405 nm) de una muestra de fluorita de Singuerlín con una zona de color verde y otra zona de color blanco. En la zona verde se observa la banda de fluorescencia del Sm^{2+} , hacia 720 nm. En la zona azul no se observa la presencia de este ión. Fuente: Adolf Cortel.

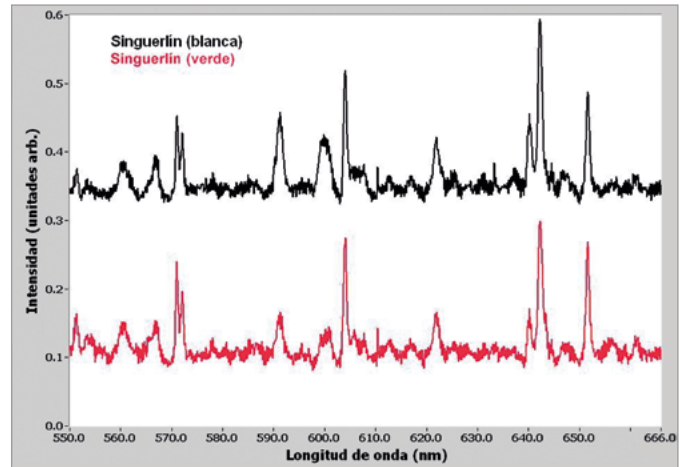


Figura 29. Fluorescencia excitada a 405 nm, debida al Sm^{3+} y al Pr^{3+} , de la zona blanca y la zona verde de la misma muestra de fluorita de Singuerlín de la figura anterior. No hay diferencias importantes en la proporción relativa de centros con O^{2-} y centros con F^- en las dos zonas. Fuente: Adolf Cortel.

maciones pueden haber tenido lugar, pero de una manera mucho más lenta.

Cuando las fluoritas verdes (cantera “Berta”, Singuerlín y mina “Gato”) se calientan se vuelven de color blanco y se comprueba que la banda de fluorescencia del Sm^{2+} desaparece. En las FIG. 25 y 26 se puede ver cómo en la fluorita de Singuerlín desaparece la señal de fluorescencia del Sm^{2+} y aumenta la fluorescencia debida al Sm^{3+} . Se tiene que destacar que en esta transformación aumenta mucho la intensidad de las señales debidas al Sm^{3+} en centros con O^{2-} , en cambio, aparentemente se mantiene la intensidad de los centros donde hay Sm^{3+} con fluoruro intersticial. Globalmente, se oxida el Sm^{2+} en Sm^{3+} y los centros de compensación de carga que se forman son con O^{2-} . A esta temperatura tan alta los iones se pueden difundir con mucha facilidad y no se puede descartar que los iones F^- intersticiales también migren dentro de la estructura. Los espectros de fluorescencia de la fluorita de la cantera “Berta”, antes y después de calentarla, indican un comportamiento similar a la de Singuerlín.

En estas fluoritas el Sm está presente como iones de carga 2+ y 3+. El incremento que se observa en las señales de fluorescencia de la fluorita de Singuerlín cuando se calienta y el Sm^{2+} se transforma (suponemos que totalmente) en Sm^{3+} sugiere que el contenido de Sm^{2+} en el mineral podría ser unas 5 veces más alto que el de Sm^{3+} . De acuerdo con la FIG. 27, la proporción de estos dos iones en la fluorita de la cantera “Berta” parece similar. En cambio, la fluorita incolora o violeta de la mina “Matagalls” no modifica apreciablemente el espectro de fluorescencia debido al Sm^{3+} cuando se calienta; esto indica que todo el Sm que contiene es en forma de Sm^{3+} .

Fluoritas verdes y su contenido en Sm^{2+}

En la FIG. 28 se comparan los espectros de fluorescencia de una zona verde y una zona blanca de la mis-

ma muestra de fluorita de Singuerlín. Con el láser de 405 nm se puede observar la banda de fluorescencia debida a Sm^{2+} solo en la zona verde del mineral. No se observa una diferencia significativa en el contenido de los centros con O^{2-} y los centros con F^- intersticial, en la región donde están las señales debidas a los diferentes centros del Sm^{3+} (FIG. 29). Es posible que la oxidación del Sm^{2+} que ha vuelto blanca a la fluorita en una región de esta muestra haya ido asociada a la creación de los dos tipos de centros en una proporción similar, al contrario de lo que sucede cuando se calienta la fluorita verde a alta temperatura: los centros que se crean son los que contienen O^{2-} .

La fluorita verde de Singuerlín es claramente fotocromática. La radiación UV de onda corta cambia su color de verde oliva a rosado (Cortel y Varela, 2022). Al cabo de un tiempo el color revierte al original. El proceso se acelera calentándola a una temperatura moderada, con una lámpara IR, con el aire caliente de un secador de cabello o exponiéndola a la luz del sol bajo un vidrio que bloquee la radiación UV de onda corta. Este cambio de color sugiere que el Sm^{2+} se podría transformar en Sm^{3+} , pero se ha comprobado que en los espectros de fluorescencia de las muestras irradiadas con UV la señal del Sm^{2+} no varía. Con los medios disponibles no se han podido averiguar las causas del fotocromismo de esta fluorita.

Fluorescencia excitada con un láser azul de 440 nm

Los láseres azules de 440 nm se han hecho asequibles, sobre todo debido a su uso en proyectores donde se combinan haces de luz láser azul, verde y roja en aplicaciones de luminotecnica para espectáculos. Cómo se describe a continuación, esta longitud de onda es capaz de excitar un número reducido de líneas del Pr^{3+} y la banda ancha de fluorescencia del Sm^{2+} .

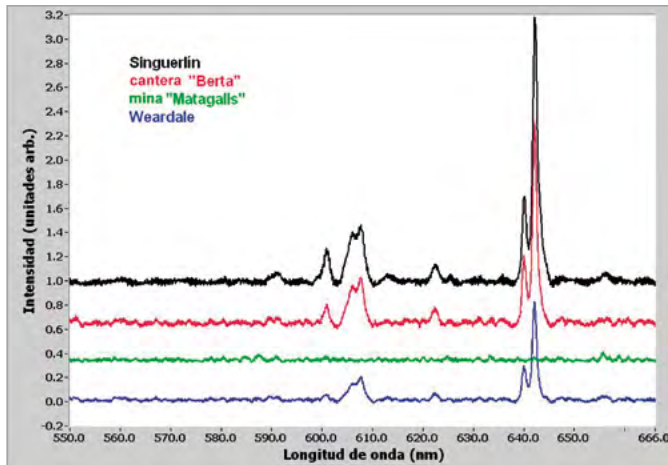


Figura 30. Fluorescencia del Pr^{3+} en centros con iones F^- intersticiales, excitada con un láser de 440 nm. La fluorita de la mina "Matagalls" no muestra estas señales, puesto que el contenido de este ión es bajo y, además, los centros de compensación del Pr^{3+} contienen O^{2-} . Fuente: Adolf Cortel.

Fluorescencia del Pr^{3+}

Las fluoritas sintéticas dopadas con Pr tienen una banda de excitación de la fluorescencia relativamente ancha centrada en 450 nm (FIG. 19). En algunas de las fluoritas estudiadas se ha observado que, con esta excitación, aparecen dos líneas de fluorescencia a 640 y 642 nm (FIG. 22).

Esta emisión coincide con la que se ha descrito para el Pr^{3+} en centros debidos a F^- intersticial (Chrysochoos et al., 1983). En cambio, las líneas no están presentes cuando el Pr^{3+} se encuentra en centros con O^{2-} (Nelson, 2003). Esto justifica que en las fluoritas donde hay centros con oxígeno (mina "Matagalls", Weardale) las líneas no aparezcan o sean débiles, mientras que en las que hay un predominio o, al menos, una proporción importante de centros de F^- intersticial (cantera "Berta", Singuerlín), las líneas sean intensas, como se ve en la FIG. 30. Se observa que, a diferencia del Sm^{3+} , en la región de 550 a 660 nm tiene un espectro de fluorescencia con numerosas líneas, el Pr^{3+} tiene solo un par de destacables. Son las mismas líneas que se observan debido a la transferencia de energía $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ cuando la fluorescencia se excita con un láser de 405 nm (FIG. 23). La observación de estas líneas en los espectros de fluorescencia de otras fluoritas también puede servir de indicador de la presencia de centros con fluoruro intersticial.

Fluorescencia del Sm^{2+}

Ya se ha mencionado cómo un láser violeta de 405 nm permite detectar la fluorescencia del Sm^{2+} , que aparece como una banda ancha con el máximo hacia 720-730 nm (Iliev et al., 1988; Calderón et al., 1990), pero un láser azul de 440 nm permite observar mejor la fluorescencia de este ión, puesto que esta longitud de onda provoca una excitación más intensa (FIG. 19). La emisión de la fluorescencia tiene lugar en la región

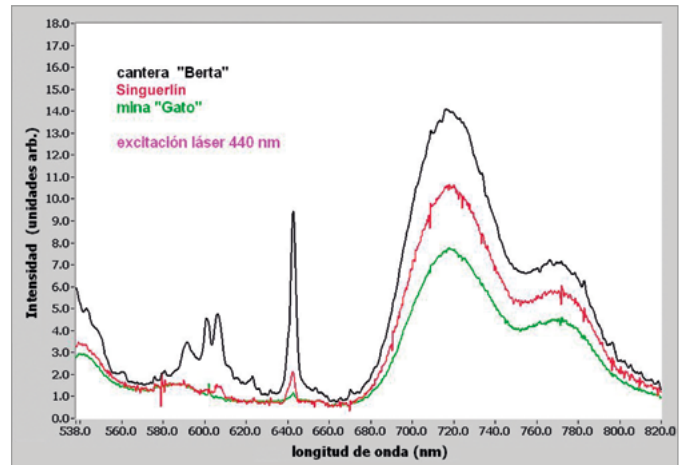


Figura 31. La excitación de las fluoritas verdes con un láser de 440 nm permite observar la banda de fluorescencia del ión Sm^{2+} , con máximos hacia 720 y 770 nm. Este ión es responsable del color verde de estas fluoritas. La banda desaparece si el ión se oxida a Sm^{3+} . Las señales en la mitad izquierda del espectro corresponden a Pr^{3+} . Fuente: Adolf Cortel.

del infrarrojo y, por lo tanto, no modifica el color debido a la fluorescencia del Eu^{2+} . En cualquier caso, se tiene que remarcar que, aunque la fluorescencia del Sm^{2+} es más débil que la del Eu^{2+} , es bastante más intensa que la de los iones ETR^{3+} (FIG. 31). En las fluoritas que hemos estudiado hemos comprobado que estas bandas de fluorescencia solo están presentes en las que son de color verde (cantera "Berta", Singuerlín, mina "Gato" y Weardale), y que desaparecen cuando estas fluoritas se descolorean calentándolas a alta temperatura. En la fluorita verde de Weardale hemos comprobado que la intensidad de la banda de fluorescencia del Sm^{2+} es mucho mayor en las muestras que tienen un color verde más intenso que en aquellas en las que el color es más claro.

Por alguna razón que se desconoce, las fluoritas verdes que se descolorean fácilmente por exposición a la radiación UV, como por ejemplo las de Weardale, mina "Matagalls" y Singuerlín, son las que tienen un predominio de centros con O^{2-} . En la fluorita rosa de Weardale no hay Sm^{2+} : todo el Sm está formando iones $3+$ en centros de compensación con O^{2-} (Cortel, 2022), tal como sucede con la fluorita de la mina "Matagalls". En cambio, el color es mucho más estable en la fluorita verde de la cantera "Berta", donde los centros predominantes son los de F^- intersticial. Las muestras incoloras que se han encontrado en esta cantera son las que han sido expuestas mucho tiempo a la intemperie (FIG. 10). Sería bueno poder confirmar con otras fluoritas si la facilidad de descoloramiento o la ausencia de iones Sm^{2+} están asociadas o no a la proporción de centros con O^{2-} .

Fluorescencia excitada con un láser verde de 532 nm

Este láser excita la fluorescencia del Er^{3+} y del Nd^{3+} en algunas de las fluoritas estudiadas en este trabajo. Como que este es el láser más usual en los espectró-

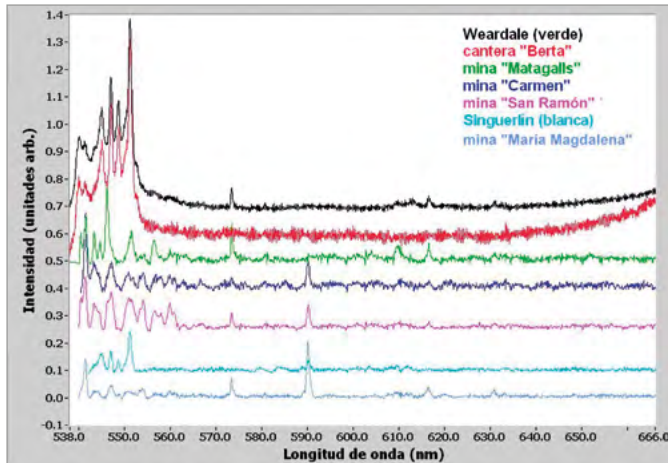


Figura 32. Comparación de la fluorescencia de algunas fluoritas con un láser verde de 532 nm. La mayor parte de señales a la izquierda del espectro son debidas al Er³⁺; las señales a 573, 616 y 631 nm se deben al Eu³⁺; la señal Raman aparece a 541 nm. Fuente: Adolf Cortel.

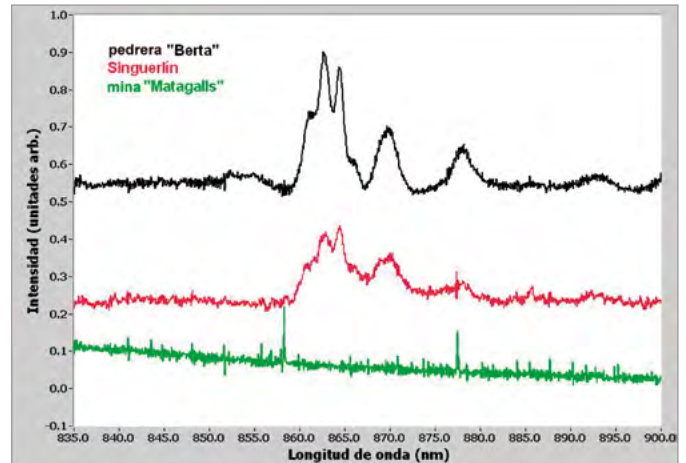


Figura 33. Fluorescencia del Nd³⁺ en la región del infrarrojo, excitada con un láser de 532 nm, en las fluoritas de la cantera "Berta" y de Singularín. En la de la mina "Matagalls" no se observa la fluorescencia de este ión, puesto que su contenido es unas 10 veces menor que en las otras dos fluoritas. Fuente: Adolf Cortel.

metros Raman, las numerosas líneas de fluorescencia del Er³⁺, que aparecen en una región próxima a la longitud de onda del láser, hacia 535-551 nm, se superponen a las líneas debidas a la dispersión Raman y dificultan la interpretación de los espectros. Esto es frecuente en la fluorita, monazita y titanita (Lenz et al., 2015). La fluorita solo tiene una señal Raman (a 322 cm⁻¹, que con el láser verde equivale a una longitud de onda de 541 nm), por lo tanto, todas las otras señales que pueda haber en su espectro Raman corresponden a fluorescencia o a impurezas.

Para poder observar tanto las señales Raman como las de fluorescencia es necesario disponer de un filtro que bloquee la luz del láser dispersada por la muestra y deje pasar las longitud de onda más altas. Basta con usar el propio filtro de un espectrómetro Raman y, por eso, la mejor opción para observar la fluorescencia debida al Er³⁺ es utilizar uno de estos espectrómetros, que ya disponen del láser verde y del filtro. Se podrá observar la posible fluorescencia en la región de 538 a 660 nm (que corresponde aproximadamente al intervalo de 200 a 3700 cm⁻¹ del espectro Raman). Si el espectrómetro lo permite, se puede girar su red de difracción para observar la posible fluorescencia en otras regiones. Así, se pueden detectar las líneas de fluorescencia del Nd³⁺, que aparecen mucho más lejos, en la región del infrarrojo, hacia 850-950 nm, fuera del rango empleado normalmente para Raman.

Esta longitud de onda también permite observar la banda ancha de fluorescencia debida al Sm²⁺, centrada en unos 720 nm, pero la excitación de la fluorescencia no es tan intensa como la que se provoca con el láser azul de 440 nm. Se ha comprobado que en algunos de los espectros de fluorescencia obtenidos con estos láser también aparecen las señales del Eu³⁺ (las mismas líneas que se observan cuando las muestras se irradian con un diodo led UV de 280 nm).

Fluorescencia del Er³⁺

La fluorescencia del ión Er³⁺ es compleja (Gustafson y Wright, 1977; Rector et al., 1966; Tallant y Wright, 1975). En muestras de fluorita sintética dopadas con diferentes concentraciones del ión, se han observado numerosos centros de luminiscencia. Dejando de lado los centros donde la compensación de carga es debida al ión O²⁻, cuando la compensación es debida a F⁻ intersticial se han identificado unos 18 centros, muchos de ellos debidos a clústeres de Er³⁺ (Moore y Wright, 1981, Gustafson y Wright, 1977). A diferencia de lo que sucede con los Sm³⁺, donde las líneas correspondientes a cada centro están muy definidas y bastante separadas, las líneas del Er³⁺ excitadas a 532 nm, que corresponden a diferentes tipos de centros, están agrupadas en una pequeña región. Esto hace que, si no se dispone de aparatos con suficiente resolución y de medios para excitar selectivamente una transición, resulte demasiado complicado poder averiguar, solo a partir del espectro de fluorescencia, cuáles son los centros presentes alrededor de este ión.

El resultado de la excitación de la fluorescencia de las fluoritas que son el objeto de este trabajo, con un láser verde de 532 nm, se puede ver en la FIG. 32. Solo se han incluido las que dan señales claramente apreciables. De todas las fluoritas estudiadas, aquellas donde las señales de fluorescencia del Er³⁺, en la región de 540 a 551 nm, son más intensos, son las de la cantera "Berta" y de Weardale (tanto la de color verde como la de color rosa). Si se comparan los espectros, las de la cantera "Berta" y de Singularín tienen un conjunto de líneas similar, donde hay casi exclusivamente las líneas del Er³⁺. Las de las minas "Matagalls", "Carmen" y "San Ramón" tienen espectros parecidos donde, además de las señales del Er³⁺, hay señales a 573, 616 y 630 nm que corresponden a Eu³⁺. En la de la mina "María Magdalena" las señales

del Er^{3+} son poco intensas, se observa Eu^{3+} y hay una línea relativamente intensa, a 590 nm, que no se ha podido asignado a ninguna ETR.

Fluorescencia del Nd^{3+}

La excitación con el láser de 532 nm también induce la fluorescencia del Nd^{3+} en la región del infrarrojo, que aparece como un número reducido de líneas muy definidas entre 860 y 900 nm (FIG. 33). La posición de estas líneas se corresponde bien con la que se ha documentado para este ión en centros con fluoruro intersticial (Lenz et al., 2013; Kiss, 1963). Estas líneas aparecen claramente en las fluoritas de la cantera "Berta" y Singuerlín, que contienen centros de este tipo y donde el contenido en Nd es relativamente alto. No están en la fluorita de la mina "Matagalls", donde la concentración del elemento es bastante más baja y, además, los centros de luminiscencia son diferentes. Hay que remarcar que el espectrómetro utilizado es muy poco sensible en esta región del espectro.

OTROS FENÓMENOS DE LUMINISCENCIA

Termoluminiscencia

Ver la termoluminiscencia (desde ahora TL) de la fluorita es un experimento bonito y sencillo. Basta con triturar una pequeña cantidad del mineral (el de la cantera "Berta" va especialmente bien) y dejarlo caer como si fuera sal sobre una placa calefactora o una plancha de cocinar muy caliente: cada fragmento del mineral emite luz (FIG. 34). Quien no pueda o no quiera hacerlo podrá encontrar algunos videos de este fenómeno en Internet, como por ejemplo en <https://www.youtube.com/watch?v=7bAyKSsLrOQ>, con grabaciones de la TL de la fluorita y animaciones sobre sus causas.

Se ha comprobado que el fluoruro de calcio puro sintético presenta TL, pero la emisión de luz tiene lugar a temperaturas relativamente bajas, de manera que esta propiedad se pierde si el material se ha almacenado durante un tiempo a temperatura ambiente. En cambio, cuando la fluorita contiene algunos ETR y se ha irradiado es termoluminiscente a temperaturas bastante más altas. Las temperaturas a las que emite luz y el espectro de emisión son característicos de los ETR con que se ha dopado (Blanchard, 1967). En los estudios hechos con muestras de fluorita sintética dopada con ETR se ha verificado que solo hay TL si las muestras han sido irradiadas. Una vez las muestras se han calentado y han emitido luz, la exposición a la luz del sol o a la radiación UV de onda larga no hace recuperar la TL. En cambio, se recupera si las muestras se irradian nuevamente con rayos X o radiación gamma. Esto permite suponer que la fluorita natural no es termoluminiscente cuando se forma sino después de haber sido expuesta a la radiación de los elementos radiactivos que pueda haber en el mineral o en las rocas que lo contienen.

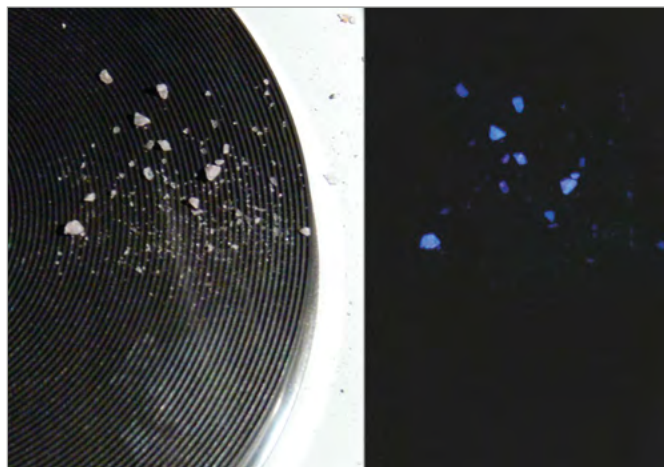


Figura 34. Termoluminiscencia (a la derecha) de la fluorita de la cantera "Berta" sobre una placa calefactora a unos 250 °C. Fuente: Adolf Cortel.

El aumento de temperatura del mineral libera electrones, primero de las trampas (defectos o espacios intersticiales) menos profundas y, a temperaturas más altas, los de las más profundas. La captura de estos electrones por iones u otros defectos es el que provoca la emisión de luz. Midiendo la intensidad y el espectro de la luz emitida a medida que aumenta la temperatura se puede obtener información sobre los diferentes tipos de defectos presentes en la estructura cristalina (Calderón et al., 1992; Rendell et al., 1993). Como que la intensidad de la emisión es débil y el espectro de la emisión de luz normalmente es debido a la contribución de unos cuantos ETR y defectos, no es sencillo poder identificar cuáles son estos elementos.

En cada una de las muestras de fluorita de Cataluña que se han estudiado se ha observado si hay o no TL y se ha estimado la intensidad de la luz emitida (FIG. 1). Hay que remarcar que, a diferencia de la fluorescencia, que está ausente o es muy débil en un porcentaje alto de las muestras, prácticamente todas las fluoritas han resultado ser termoluminiscentes en mayor o menor grado. Las más fluorescentes (cantera "Berta" y Singuerlín) también son las que tienen una TL más intensa, y esto se podría correlacionar con un contenido relativamente alto de ETR y defectos, pero se tiene que remarcar que, incluso aquellas que no tienen nada de fluorescencia, como por ejemplo la fluorita violeta de Berbes, emiten luz cuando se calientan. La termoluminiscencia emitida por la fluorita pone de manifiesto los defectos producidos en todo el historial de irradiación del mineral.

Se ha comprobado que la fluorita de la cantera "Berta", calentada en una placa calefactora (a unos 250 °C) hasta que no emite más luz, se puede "recargar" exponiéndola a la radiación UV de onda corta, y vuelve a emitir luz cuando se calienta. Conviene hacerlo con el mineral triturado y basta con una exposición de unos 10 minutos a la radiación UV. A menudo la TL parece más intensa en estas muestras que en las originales.

Se ha observado otro fenómeno, que corresponde a TL a temperatura ambiente, cuando trozos de fluorita en un tubo al vacío se bombardean con electrones acelerados (o con la descarga de una bobina de Tesla). Al inicio, las muestras emiten una luz violeta, similar a la emisión de fluorescencia, con una intensidad que va menguando a lo largo de unos minutos. Si se detiene el bombardeo y se observan las muestras a oscuras se ve que emiten una luz blanquecina que mengua lentamente. Con los ojos muy adaptados a la oscuridad se comprueba que la emisión dura unos cuantos minutos. Este tipo de fosforescencia corresponde a termoluminiscencia a temperatura ambiente. El fenómeno se ha observado en todas las fluoritas que se han estudiado y el color aparentemente es el mismo. En algunas de ellas, como por ejemplo la de la mina "Matagalls", la intensidad parece algo más grande que en otras. El bombardeo baña literalmente el mineral con electrones que se pueden mover en los espacios intersticiales y defectos de la estructura. La luz se emite cuando los electrones son capturados en posiciones más estables, como por ejemplo en centros F o en centros de luminiscencia excitados en el choque con los electrones. Como que la emisión de luz es muy débil, no ha sido posible obtener ninguna buena fotografía del fenómeno, ni ningún espectro de la emisión de luz, que ayude a identificar los ETR o los defectos que son los responsables.

Triboluminiscencia

La triboluminiscencia (desde ahora TBL) es la luminiscencia excitada mecánicamente en un material cristalino. Se puede observar cuando se trituran cristales de algunos minerales o compuestos químicos en un mortero, se comprimen en un caracol de banco, se rayan con una lima o un punzón, o se frotran en una muela (**FIG. 35 y 36**). Es un fenómeno muy común, pero generalmente la luz emitida es tan débil que pasa desapercibido (Zink, 1981).

Se estima que, aproximadamente, la mitad de los sólidos inorgánicos y un tercio de los orgánicos son triboluminiscentes, pero generalmente la emisión de luz es tan poco manifiesta que solo se detecta con métodos muy sensibles, empleando fotomultiplicadores en los llamados espectrómetros intensificadores de imagen (Chapman y Walton, 1983). Con estos instrumentos se ha comprobado que la emisión de luz por TBL es de dos tipos, que pueden aparecer por separado o combinados:

- Algunos materiales, entre ellos el azúcar y el sulfato de cobre, emiten luz que es característica del gas que rodea la muestra y no del propio material. En el aire, que es lo más habitual, el espectro presenta las bandas de emisión del N_2 , con líneas características en la región del UV y visible (azul-violeta).
- Hay otros cristales que tienen una emisión de TBL que depende de la estructura del material y de

La triboluminiscencia se conoce desde hace más de 400 años, cuando Francis Bacon observó que al raspar azúcar se emitía luz. Curiosamente, a lo largo del tiempo, el azúcar ha sido uno de los materiales triboluminiscentes más estudiados (Wick, 1937 y 1940). Además del azúcar existen otras sustancias comunes con triboluminiscencia apreciable, como el sulfato de cobre o el ácido tartárico, y entre los minerales, el cuarzo (figura 37), algunas esfaleritas y fluoritas. Se ha comprobado que incluso el hielo es triboluminiscente (Quickenden, 1998).

Figura 35. Materiales comunes con triboluminiscencia.
Fuente: Adolf Cortel.

los defectos e impurezas que contiene. A menudo la emisión tiene un espectro parecido al de la fluorescencia y la termoluminiscencia. Cuando la emisión es debida a los defectos en la estructura cristalina, la TBL tiene una intensidad mucho más alta si el material ha sido irradiado (Ondawale et al., 2016). Así, la fluorita o la sal incrementan mucho su TBL cuando se han expuesto a los rayos X o gamma (Wick, 1937).

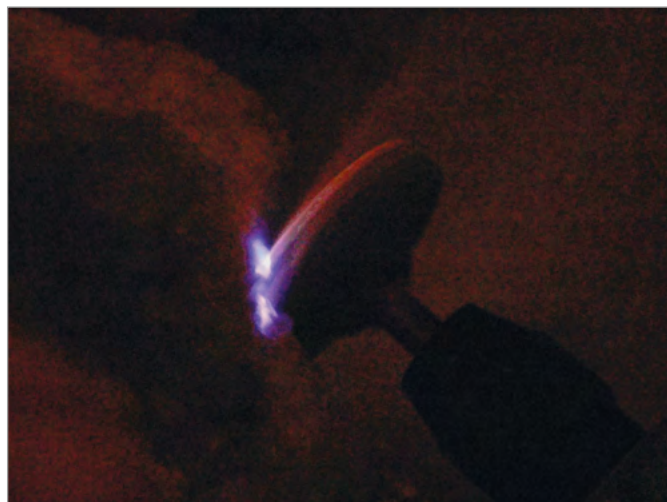
La TBL es un fenómeno complejo que está asociado a varias causas. Cuando hay emisión de las líneas espectrales del gas que rodea la muestra la interpretación es relativamente sencilla y se basa en la observación de que, prácticamente siempre, esta TBL está asociada a la piezoelectricidad (Chandra, 1985). En los materiales piezoeléctricos puede haber un campo eléctrico tan intenso entre las nuevas superficies de las regiones de fractura que, además de ionizar el nitrógeno del aire, puede provocar la ionización de impurezas en posibles centros de luminiscencia. La recombinación de los electrones con las vacantes daría lugar a la emisión de luz característica de la impureza. El campo eléctrico también puede acelerar electrones que, cuando chocan, provocan emisión de luz de una manera parecida a lo que sucede en la catodoluminiscencia. La radiación UV emitida por el N_2 puede excitar la fluorescencia de centros de luminiscencia del cristal, directamente por radiación o por transferencia de energía resonante.

Resulta muy curioso que una propiedad que se menciona en todos los libros sobre minerales esté presente en tan pocas especies, al menos de una manera claramente visible. En una discusión en Mindat sobre minerales triboluminiscentes (<https://www.mindat.org/mesg-204391.html>), con participación de un buen número de expertos, solo se citaron (además del cuarzo), algunas esfaleritas y fluoritas, weloganita, leucofanita y moscovita (cuando se exfolia).

La TBL del cuarzo no se ve bien si se quiere rayar con un punzón o un clavo de hierro, que no son lo bastante duros. En cambio un clavo permite comprobar si una fluorita es triboluminiscente, puesto que rompe y raya fácilmente los cristales. Como que la TBL de la fluorita, si la hay, es poco intensa, se tendrá que rayar varias veces



Figura 36. Triboluminiscencia del cuarzo cuando se perfora con una broca de diamante. Captura pantalla: Adolf Cortel; fuente: video <https://www.youtube.com/watch?v=FFukQowqGPg>.



Triboluminiscencia de la fluorita de la cantera "Berta" al frotarla con una pequeña muela. El color violeta que se ve es similar al de la fluorescencia del mineral excitado con radiación UV de onda larga. De las fluoritas estudiadas, la de este yacimiento es la que presenta una TBL más intensa. Fuente: Adolf Cortel.

para comprobar si emite luz, y conviene hacerlo muy a oscuras o con tan poca luz como se pueda. En lugar de rayar, si se dispone de suficiente muestra que se pueda malograr, se puede usar un pequeño disco de diamante, como por ejemplo los que se emplean en las herramientas tipo Dremel, o una pequeña muela, para desmenuzar el mineral (**FIG. 37**).

Así como la TL se ha observado claramente en la gran mayoría de las muestras de fluorita estudiadas, la TBL solo se ha visto bien en algunas, forma chispas tenues de un color azulado por donde pasa el punzón o donde frota la muela. Se ha procurado asegurar que las muestras de fluorita fueran muy homogéneas para evitar que la presencia de cuarzo, con una TBL de color naranja y bastante más intensa, pudiera enmascarar la de la fluorita. Se ha comprobado que, de las muestras de fluorita estudiadas, la más triboluminiscente es la de la cantera "Berta", seguida por la de la mina "Gato". También se ha observado esta propiedad en las fluoritas azul-gris de las minas "Matagalls", "Carmen" y "Teresita". Y muy débilmente (chispas ocasionales) en la de Singuerlín. En

otras, particularmente en las fluoritas amarillas de las minas "María Magdalena" y "Matagalls", no se ha observado nada de TBL. En algunas no se ha podido verificar si hay o no al no disponer de una muestra lo suficientemente homogénea.

Los resultados de las observaciones se resumen a la **FIG. 1**. Debido a la poca intensidad de la luz emitida, no se ha podido obtener ningún espectro de emisión de TBL y no podemos hacer ninguna conjetura de cuál es la causa del diferente comportamiento de estas fluoritas.

La TBL del cuarzo ha sido muy estudiada y está asociada al carácter piezoeléctrico de los cristales, a defectos de la estructura y a la presencia de iones de impurezas (Kawaguchi, 1998). En la fluorita, que no es piezoeléctrica, se han planteado varias causas, con unos mecanismos que todavía no están muy establecidos. En fluoritas sintéticas dopadas con ETR la TBL produce una emisión similar a la de la fluorescencia, que se ha justificado por la liberación de electrones atrapados en defectos seguido de la recombinación con iones ETR, cuando hay fracturas y dislocaciones en el cristal (Chapman y Walton, 1983).

Agradecimientos

A Dr. Antoni Padró y al personal del Servicio de Análisis de Metales de los CCiTUB, por la realización del análisis de los ETR de las fluoritas de la cantera "Berta" y Singuerlín. Este análisis ha sido posible gracias al convenio que el Grup Mineralògic Català tiene con la Universitat de Barcelona.

A Jesús Franquesa y a Daniel C. Montero, por la autorización para reproducir sus fotografías, y a Pedro Mingueza, por la ayuda en la investigación bibliográfica.

A Jesús Franquesa y a Roger Curry, por proveernos de muestras abundantes de fluorita de la mina "Matagalls" y de Weardale, respectivamente.

A Jordina Jordà, por muestras de fluorita de Singuerlín.

Muy especialmente a Radostin Pavlov, por sus valiosos comentarios y por la información en relación a algunos aspectos de la luminiscencia de la fluorita.

A José Luis Garrido, por la revisión del artículo.

Referencias

- ATANASSOVA, M., KURTEVA, V. (2016): "Synergism as a phenomenon in solvent extraction of 4f-elements with calixarenes". *RSC Advances*, vol. 6, pp. 11306-11324.
- BLANCHARD, F. N. (1967): "Thermoluminescence of synthetic fluorite". *The American Mineralogist*, vol. 52, pp. 371-379.
- BLASSE, G., GRABMAIER, B.C. (1994): *Luminiscent Materiales*. Berlín (Alemania): Springer Verlag.
- BODYL, S.(2009): "Luminescence properties of Ce³⁺ and Eu²⁺ in fluorites and apatites". *Mineralogy*. vol. 40, pp. 85-94.
- CALDERÓN, T., KHANLARY, M. R., RENDELL, H. M., TOWNSEND, P. D. (1992): "Luminescence from natural fluorite crystals". *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, vol. 20, pp. 475-485.
- CALDERÓN, T., MILLÁN, A., JAQUE, F., GARCÍA-SOLÉ, J. (1990): "Optical properties of Sm²⁺ and Eu²⁺ in natural fluorite crystals". *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, vol.17, pp. 557-561.
- CANALS, A., (1989): "Físico-Química de los fluidos del filón Rigrós (Girona). Datos de inclusiones fluidas y tierras raras". *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, vol. 12, pp. 283-293.
- CHANDRA, B. P. (1985): "Squeezing Out Light of Crystals: Triboluminescence". *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, vol. 10, pp. 225-241.
- CHAPMAN, G. N., WALTON, A. J. (1983): "Triboluminescence of fluorites". *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 16, pp. 5543-5551.
- CHRYSOCHOOS, J., JACOBS, P. W. M., STILLMAN, M. J., CHADWICK, A. V. (1983): "Laser induced luminescence of Pr³⁺ in CaF₂ at low temperatures". *Journal of Luminescence*, vol. 28, pp. 177-190.
- CORTEL, A. (2021): "Sobre la fluorescencia roja de calcitas de Cataluña". *Paragénesis*, vol. 4, núm. 2 (2021-2), pp. 75-85.
- CORTEL, A. (2022): "Laser-induced fluorescence of Weardale fluorites". *Mindat.org*, sección *UV Minerals* [en línea, consulta: abril 2022]. A <<https://www.mindat.org/mesg-586185.html>>.
- CORTEL, A., VARELA, F. (2022): "Color y luminiscencia de fluoritas de Cataluña. 1ª Parte: El color". *Paragénesis*, vol. 14, núm. 3 (2022-1), pp. 43-70.
- CZAJA, M., BODYŁ, S., GŁUCHOWSKI, P., MAZURAK, Z., STREK, W. (2008): "Luminescence properties of rare-earth ions in fluorite, apatite and scheelite minerals". *Journal of Alloys and Compounds*, quiere 451, pp. 290-292.
- CZAJA, M., BODYŁ, S., LISIECKI, R., MEIJERINK, A., MAZURAK, Z. (2012): "The luminescence properties of rare-earth ions in natural fluorite". *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 39, pp. 639-648.
- CZAJA, M., BODYŁ, S., MAZURAK, Z. (2013): "Steady-state luminescence measurements for qualitative identification of rare-earth ions in minerals". *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, vol. 108, pp. 47-54.
- GAFT, M., REISFELD, R., PANCZER, G. (2015): *Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*. Berlín (Alemania): Springer-Verlag.
- GAFT, M., WAYCHUNAS, G. A., ROSSMAN, G. R., NAGLI, L., PANCZER, G., CHESKIS, D., RAICHLIN, Y. (2020): "Red photoluminescence and purple color of naturally irradiated fluorite". *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 47, pp. 46-57.
- GÖRLICH O., KARRAS H., KÖTITZ G., LEHMANN R. (1964): "Spectroscopic properties of activated laser crystals (II)". *Physica Status Solidi*, vol. 6, pp. 277-318.
- GUGGENHEIM, H. (1961): "Growth of single-crystal calcium fluoride with rare earth impurities". *Journal of Applied Physics*. vol. 32, pp. 1337-1338.
- GUSTAFSON, F. J., WRIGHT, J. C. (1977): "Ultra-Trace Method for Lanthanide Ion Determination by Selective Laser Excitation". *Analytical Chemistry*, vol. 49, pp. 1680- 1689.
- ILIEV, M., LIAROKAPIS, E., SENDOVA, M. B. (1988): "Laser excited luminescence of rare earth impurities in natural and synthetic CaF₂". *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 15, pp. 597-600.
- KAWAGUCHI, Y. (1998): "Fractoluminescence spectra in crystalline quartz". *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 37, pp.1892-96.
- KISS, Z.J. (1963): "Crystal Field Splitting in CaF₂:Nd³⁺". *The Journal of Chemical Physics*, vol. 38, pp. 1476-1480.
- LENZ, C., NASDALA, L., TALLA, D., HAUZENBERGER, C., SEITZ, R., KOLITSCH, Uno. (2015): "Laser-induced REE³⁺ photoluminescence of selected accessory minerals - An 'advantageous artefact' in Raman spectroscopy". *Chemical Geology*, vol. 415, pp. 1-16.
- LENZ, C., TALLA, D., RUSCHEL, H., SKODA, R., GOTZE, J., NASDALA, L. (2013): "Factors affecting the Nd³⁺ (REE³⁺) luminescence of minerals". *Mineralogy and Petrology*, vol. 107, pp. 415-428.

- MACRAE, C., WILSON, M. (2008): "Luminescence Database I-Minerals and Materials". *Microscopy and Microanalysis*, vol. 14, pp. 184–204.
- MARFUNIN, A. S. (1979): *Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals*. Berlín (Alemania): Springer Verlag.
- MOORE, D. S., WRIGHT, J. C. (1981): "Laser spectroscopy of defect chemistry in CaF₂:Er³⁺". *The Journal of Chemical Physics*, vol. 74, pp. 1626-1636.
- MUTO, K., AWAZU, K. (1968): "Oxygen penetration into CaF₂:Sm²⁺ crystals". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 29, pp. 1269-1273.
- NELSON, L. (2003): *Laser and infrared spectroscopy of Nd and Pr³⁺ ions in fluorite crystals*. Tesis. Canterbury (Nueva Zelanda): Canterbury University.
- ONDAWALE, D.O., OKOLI, O., FONTENOT, R.S., HOLLERMAN, W.A. (2016): *Triboluminescence*. Berlín (Alemania). Springer Verlag.
- QUICKENDEN, T. Y; SELBY, B. J.; FREEMAN, C. G. (1998): "Triboluminescence of ice". *Journal of Physical Chemistry*, vol. 102, pp. 6713-6715.
- RABBINER, N. (1963): "Fluorescence of Sm³⁺ in CaF₂". *Physical Review*, vol. 130, pp. 502-506.
- RABBINER, N. (1967): "Tetragonal Crystal-Field Energy Levels-CaF₂:Sm³⁺ and CdF₂:Sm³⁺". *Journal of the Optical Society of America*, vol. 57, pp. 1376-1380.
- RABBINER, N. (1969): "Trigonal Crystal-Field Energy Levels of Sm³⁺ in CaF₂ (Type 1)". *Journal of the Optical Society of America*, vol. 59, pp. 588-591.
- RECTOR, C. W., PANDE, B. C., MOOS, H. W. (1966): "Electron Paramagnetic Resonance and Optical Zeeman Spectra of Type II CaF₂:Er³⁺". *The Journal of Chemical Physics*, vol. 45, pp. 1626-1636.
- REISFELD, R., GAFT, M., BOULON, G., PANCZER, G., JORGENSEN, C. K. (1996): "Laser-induced luminescence of rare-earth elements in natural fluor-apatites". *Journal of Luminescence*, vol. 69, pp. 343–353.
- RENDELL, H. M., KHANLARY, M. R., TOWNSEND, P. D., CALDERON, T., LUFF, B. J. (1993): "Thermoluminescence spectra of minerals". *Mineralogical Magazine*, vol. 57, pp. 217-222.
- ROSENBERG, P. E. (1992): "The hydroxylation of fluorite under hydrothermal conditions". *The Canadian Mineralogist*, vol. 30, pp.457-462.
- SIDIKE, A., LEE, K. H., KUSACHI, I., YAMASHITA, N. (2000): "Photoluminescence properties of a natural fluorite". *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*; vol. 85, pp. 228-235.
- CORTANTE, D. R., WRIGHT, J. C. (1975): "Selective laser excitation of charge compensated sites in CaF₂:Er³⁺". *The Journal of Chemical Physics*, vol. 63, pp. 2074-2085.
- THEISSING, H. H., CAPLAN, P. J., EWANIZKY, T., DE LHERY, G. (1963): "A Method for Evaluating Laser Potentialities of Crystals". *Applied Optics*, vol. 2, pp. 291- 297.
- VAN DER VOORT, D., DIRKSEN, G.J., BLASSE, G. (1992): "Luminescence Study of Eu³⁺-O²⁻ associates in fluorides". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 53, pp. 219-225.
- WELLS, R. J-P. (1996): *Laser Spectroscopy of Alkaline Earth Fluoride Crystals Doped With Trivalent Samarium and Europium Ions*. Tesis. Canterbury (Nueva Zelanda): Canterbury University.
- WICK, F. G. (1937): "An Experimental Study of the Triboluminescence of Certain Natural Crystals and Synthetically Prepared Materials". *Journal of the Optical Society of America*, vol. 27, pp. 275-285.
- WICK, F. G. (1940): "Triboluminescence of sugar". *Journal of the Optical Society of America*, vol. 30, pp. 302-306.
- WILLIAMS, F. (1966): "Theoretical Bases for Solid-State Luminescence"; a Goldberd, P. [edit.]: *Luminescence of inorganic solids*. Nueva York (Estados Unidos): Academic Press; jefe. 1, pp. 1-52.
- WRIGHT, C. (2002): *Spectroscopic Characterization of Fluorite: Relationships between trace element zoning, defects and color*. Tesis. Miami (Estados Unidos): Miami University.
- YAGOUB, M. Y. A., SWART, H. C., BERGMAN, P., COETSEE, E. (2016): "Enhanced Pr³⁺ photoluminescence by energy transfer in SrF₂:Eu²⁺, Pr³⁺ phosphor". *Aip Advances*, vol. 6 (025204).
- ZINK, J. I. (1981): "Squeezing Out Light of Crystals: Triboluminescence". *Naturwissenschaften*, vol. 68, pp. 507-512.

FECHA RECEPCIÓN: 24-02-2022. FECHA ACEPTACIÓN: 05-09-2022. FECHA INICIO EDICIÓN: 03-10-2022.



Cobre. Coro Coro, Pacajes, La Paz, Bolivia. 12 x 5 cm. The Mineral Shop.