

GIOVANNI FERRARIS

RICERCHE SUL COLORE DELLA FLUORITE DI CASTELSILANO (CATANZARO)

Riassunto. — In questa nota si cerca di spiegare quali siano le cause del colore di una fluorite verde di Castelsilano (Catanzaro). Lo spettro di assorbimento presenta numerose bande di assorbimento tra 200 $m\mu$ e 700 $m\mu$. In base agli spettri di assorbimento di cristalli sintetici di CaF_2 contenenti tracce di elementi delle terre rare, le bande di assorbimento nell'ultravioletto vengono attribuite alla presenza di Eu^{++} ed Yb^{++} ; quelle nel visibile alla presenza di Sm^{++} . Questo ultimo ione determina quindi il caratteristico colore verde della fluorite in esame.

Il contenuto in tracce di Sm e di Eu è stato anche accertato mediante lo studio della luminescenza. Con l'ausilio dell'analisi spettrochimica si è rivelato poi la presenza di Yb , nonché di altri costituenti minori.

Summary. In this paper the author looks for identifying the cause of the green colour showed by a fluorite from Castelsilano (Catanzaro). The absorption spectrum shows between 200 $m\mu$ and 700 $m\mu$ numerous absorption bands. On the basis of the absorption spectrum obtained from synthetic CaF_2 crystals, doped with rare-earth ions, the bands in the ultraviolet region are connected with the Eu^{++} and Yb^{++} presence, those in the visible with Sm^{++} . Latter ion is therefore the cause of the fluorite characteristic green colour.

The luminescence spectrum confirms Sm and Eu presence. Informations obtained from spectrochemical analysis shows the presence of Yb and other impurities.

Negli ultimi decenni sono state eseguite numerose ricerche tendenti a stabilire le cause del colore delle fluoriti, come risulta dall'esame della bibliografia riportata da K. Przi Bram [14], aggiornata sino al 1956.

Tuttavia non ancora del tutto chiara appare l'origine della estesa gamma di colori presentata dalle fluoriti. Sono state formulate varie ipotesi, quali la presenza nel reticolo cristallino di diversi ioni (fra cui principalmente quelli degli elementi del gruppo delle terre rare), la formazione di particelle colloidali, oppure la presenza di « defects » del reticolo cristallino [14]. In realtà il colore di una data fluorite può essere dovuto anche a più di una di tali cause.

E' opportuno rilevare come parecchi studiosi ritengano che un ruolo abbastanza importante nel determinare le varie colorazioni della fluorite sia svolto da ioni di certi elementi delle terre rare presenti in essa. Ad avvalorare tale ipotesi stanno i risultati di recenti ricerche condotte su fluoriti artificiali, aventi un contenuto noto degli ioni in questione.

Recentemente ebbi già occasione di occuparmi di questo tipo di ricerche nello studio della fluorite rosea del Monte Bianco, effettuato in collaborazione con Rigault [15]. Su consiglio del professor Massimo Fenoglio, queste ricerche furono da me estese alla fluorite verde di Castelsilano (Catanzaro), appartenente ad un filone in connessione con una massa granitica. I campioni, da cui fu tratto il materiale per le esperienze, presentano una struttura spatica ed un colore verde, leggermente azzurrognolo; essi furono recentemente donati al Museo annesso a questo Istituto.

Ricerche spettrofotometriche.

Per indagare sulle cause del colore della fluorite in parola, fu anzitutto determinato lo spettro di assorbimento usando lamine dello spessore di circa 1 mm, ottenute per levigazione. Furono fatte misure nel campo di lunghezze d'onda che va da 200 μ a 700 μ , mediante uno spettrofotometro « Optica » CF4 equipaggiato per la registrazione automatica della trasmissione percentuale $T \times 100$, cioè del rapporto $\frac{I}{I_0} \cdot 100$. Lo spettrofotometro è pure dotato di dispositivi per l'espansione sia delle ascisse (lunghezza d'onda), che delle ordinate ($T \times 100$).

Nella figura 1 è rappresentato lo spettro di assorbimento della fluorite, registrato automaticamente; in ascisse è riportata la lunghezza d'onda λ in μ , in ordinate la trasmissione percentuale $T \times 100$ (1).

Dall'esame dello spettro di assorbimento, riportato nella figura 1, si rileva che sono presenti massimi di assorbimento a 220 μ , 262 μ , 276 μ , 308 μ , 365 μ , 426 μ , 623 μ ; inoltre si notano tre flessi

(1) In ordinate non è riportata la vera trasmissione del campione; infatti le ordinate risultano alterate per un fattore moltiplicativo usando il dispositivo per la loro espansione. Lo stesso avvertimento vale per le figure 2 e 3.

accentuati a $\sim 335 \text{ m}\mu$, $\sim 440 \text{ m}\mu$, $\sim 670 \text{ m}\mu$ e un debole flesso dopo la banda a $220 \text{ m}\mu$. Nel campo del visibile lo spettro di assorbimento presenta essenzialmente due bande: sono esse che determinano il colore caratteristico della fluorite in esame.

Si può spiegare l'origine del colore della fluorite di Castelsilano tenendo presente i risultati ottenuti recentemente nelle esperienze di alcuni ricercatori [4, 8, 9]. Essi hanno usato cristalli artificiali di CaF_2 , arricchiti con piccoli tenori di elementi delle terre rare, per effettuare

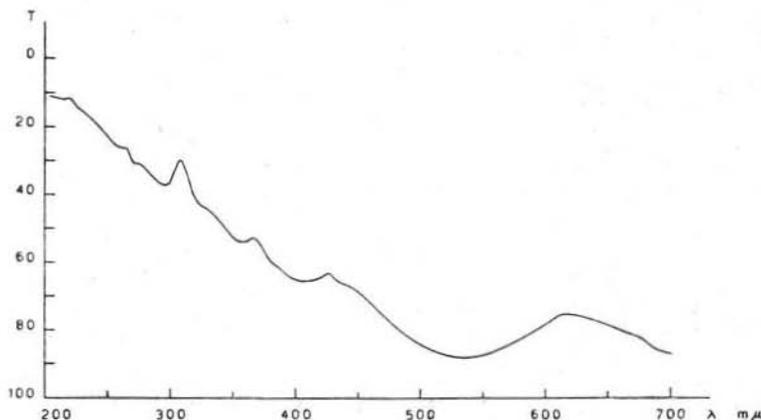


Fig. 1. — Spettro di assorbimento della fluorite verde di Castelsilano.

studi sull'effetto maser ⁽²⁾. In particolare alcuni autori [8] hanno pubblicato lo spettro di assorbimento di una fluorite sintetica contenente 0,05 moli % di Sm, di cui il 20% è bivalente; questo spettro è identico, nel visibile, a quello ottenuto con la fluorite in studio e riportato in figura 1. Si deve quindi ritenere che le bande di assorbimento a $426 \text{ m}\mu$ e a $623 \text{ m}\mu$ trovate per la fluorite di Castelsilano siano dovute alla presenza in essa di Sm^{++} in tracce.

Allo scopo di indagare se la fluorite in esame si scolora quando venga riscaldata, come in generale avviene per le fluoriti colorate [14], ne ho posto un campione in forno a $400^\circ\text{-}450^\circ\text{C}$. Dopo circa due ore esso appare completamente scolorato e il suo nuovo spettro di assorbimento è riportato nella figura 2.

⁽²⁾ In questo caso si tratta del maser ottico o laser.

Dall'esame dello spettro di assorbimento della figura 2 appare evidente la scomparsa delle bande di assorbimento nel visibile; nell'ultravioletto invece sono avvenute solo leggere modifiche, di cui dirò più avanti. La eliminazione del colore è da attribuirsi con ogni verosimiglianza alla ossidazione del Sm^{++} che diventa trivalente se posto in atmosfera ossidante [5, 8], come è nel caso di un campione riscaldato in aria.

Fu osservato talvolta, ad esempio da Feofilov [6], che se si irradia con raggi X CaF_2 cristallino contenente Sm^{+++} , questo viene trasfor-

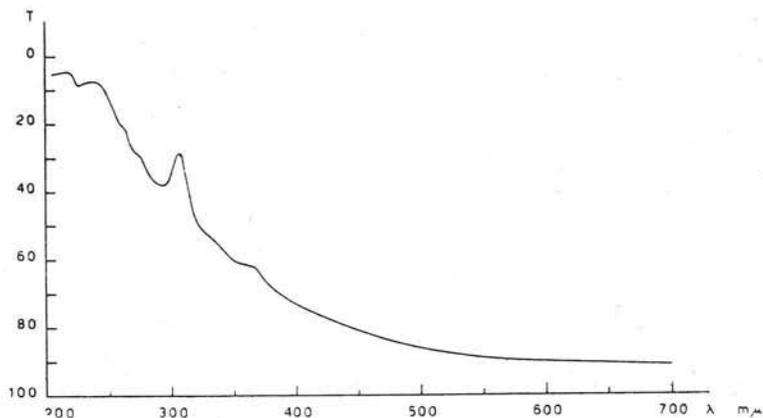


Fig. 2. — Spettro di assorbimento della fluorite verde di Castelsilano scolorata per riscaldamento.

mato in bivalente. Un campione della fluorite scolorata per riscaldamento è stato sottoposto ai raggi X provenienti da un tubo ad anticatodo di Cu funzionante a 40 KV e 20 mA. Dopo circa tre ore di irradiazione il campione in esame appare di colore verde oliva, tinta diversa da quella verde azzurrognola originaria della fluorite di Castelsilano. Infatti se si esamina lo spettro di assorbimento del campione irradiato, riportato nella figura 3, si nota che non sono ricomparse le bande a $426 \text{ m}\mu$ e a $623 \text{ m}\mu$, bensì un flesso a $\sim 390 \mu$ e un massimo di assorbimento a $578 \text{ m}\mu$ ⁽³⁾.

⁽³⁾ Per questo spettro non è stato possibile eseguire misure tra $200 \text{ m}\mu$ e $280 \text{ m}\mu$, perchè dopo l'irradiazione il campione era completamente opaco in questo intervallo di lunghezze d'onda.

Le bande di assorbimento a $390\text{ m}\mu$ e a $\sim 575\text{ m}\mu$, insieme ad altre due a $220\text{ m}\mu$ e a $335\text{ m}\mu$, compaiono nelle fluoriti quando queste vengono sottoposte a radiazioni ionizzanti; tali bande sono state attribuite a defects del reticolo di CaF_2 (*).

Dall'esame dello spettro di assorbimento riportato in figura 3 appare che un debole aumento dell'assorbimento a $426\text{ m}\mu$ e a $623\text{ m}\mu$, dovuto ad un eventuale trasformazione in Sm^{++} di una certa percen-

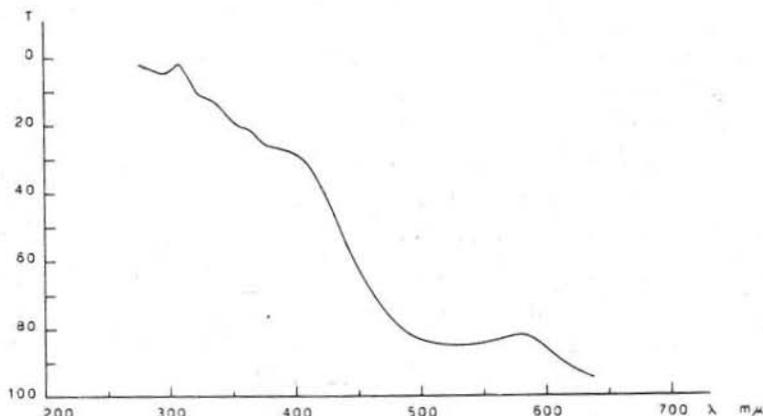


Fig. 3. — Spettro di assorbimento della fluorite verde di Castelsilano irradiata con raggi X.

tuale di Sm^{+++} in seguito all'irradiazione, sarebbe mascherato dalle nuove bande comparse.

Prima di esporre quali sono i risultati delle altre esperienze eseguite per individuare la presenza del Sm nella fluorite verde di Castelsilano, conviene premettere l'interpretazione del suo spettro di assorbimento tra $200\text{ m}\mu$ e $400\text{ m}\mu$.

I risultati relativi agli studi fatti su fluoriti sintetiche contenenti elementi del gruppo delle terre rare indicano che cristalli di CaF_2 ar-

(*) Precisamente, nel caso di irradiazione, la banda a $\sim 220\text{ m}\mu$ sarebbe dovuta ad un elettrone connesso ad uno ione Ca^{++} in posizione interstiziale, mentre quella a $\sim 335\text{ m}\mu$ ad un « hole » connesso ad una posizione reticolare libera di Ca^{++} ; la banda a $\sim 390\text{ m}\mu$ sarebbe dovuta ad un atomo di fluoro in posizione interstiziale, mentre quella a $\sim 575\text{ m}\mu$ ad un elettrone connesso a una posizione reticolare libera di F^- [16].

ricchiti in Eu^{++} ($\text{CaF}_2:\text{Eu}^{++}$) [4, 9] assorbono, a temperatura ambiente, a $222 \text{ m}\mu$ e a $338 \text{ m}\mu$, mentre cristalli di $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{++}$ [4] assorbono a $247 \text{ m}\mu$, $262 \text{ m}\mu$, $273 \text{ m}\mu$, $308 \text{ m}\mu$ e $365 \text{ m}\mu$; i dati per lo ione Yb^{++} sono stati ottenuti in esperienze eseguite a -160°C . Per la fluorite verde di Castelsilano, facendo misure a temperatura ambiente, si osservarono massimi di assorbimento a $262 \text{ m}\mu$, $276 \text{ m}\mu$, $308 \text{ m}\mu$ e $365 \text{ m}\mu$, nonchè un debole flesso a $\sim 230 \text{ m}\mu$; questo flesso appare però come una banda di assorbimento a $\sim 245 \text{ m}\mu$ dopo il riscaldamento del campione, come si può rilevare dalla figura 2. I risultati delle misure eseguite sulla fluorite in esame fanno pensare senz'altro alla presenza di Yb^{++} ; presenza che peraltro ho accertato anche spettrograficamente come dirò più avanti.

Si può ritenere che le deboli bande di assorbimento a $220 \text{ m}\mu$ e a $335 \text{ m}\mu$ siano dovute alla presenza nel reticolo della fluorite o di Eu^{++} o di defects; infatti esse corrispondono anche a due delle bande che in generale compaiono in seguito ad irradiazione. Alcune considerazioni sono però in contrasto con la seconda ipotesi. Dall'esame dello spettro di assorbimento riportato in figura 2 ed ottenuto dopo il trattamento termico del campione a 400°C - 450°C , si rileva che le due bande di assorbimento in questione appaiono attenuate. Non è stato possibile verificare se queste due bande di assorbimento ed eventualmente le altre nell'ultravioletto ⁽⁵⁾ venivano completamente distrutte quando i campioni fossero riscaldati a una temperatura superiore ai 500°C ; infatti a tali temperature i campioni diventavano opachi, a causa di numerose righe di frattura che comparivano nel loro interno. La persistenza delle bande a $220 \text{ m}\mu$ e a $335 \text{ m}\mu$, anche quando il campione sia stato riscaldato a 450°C , dovrebbe escludere la possibilità che esse siano dovute ad irradiazione ionizzante; infatti le bande di assorbimento dovute ad irradiazione scompaiono a temperature inferiori a 400°C come è stato verificato sperimentalmente da vari autori [11, 14, 15]. Bisogna infine tener presente che lo spettro di assorbimento della fluorite verde di Castelsilano non presenta traccia delle bande a $390 \text{ m}\mu$ e a $575 \text{ m}\mu$ che,

⁽⁵⁾ Il passaggio di Eu e Yb dalla forma bivalente a quella trivalente, con scomparsa quindi delle bande di assorbimento ora presenti, è meno facile che per il Sm; questi due elementi sono infatti più stabili nella forma bivalente che non il Sm [7]. Ricordo pure che Feofilov [6], in un campione di BaF_2 ha trovato ancora presenti le bande dovute all' Eu^{++} dopo il riscaldamento a 400°C - 600°C .

come ho detto più sopra, dovrebbero accompagnarsi alle due bande in parola se fossero dovute ad irradiazione. Tenendo conto delle considerazioni sopra esposte, sembra logico concludere che le due bande di assorbimento in parola siano dovute alla presenza nella fluorite verde di Castelsilano di Eu^{++} in tracce.

Studio della luminescenza.

E' noto che Sm^{++} ed Eu^{++} , presenti nelle fluoriti, determinano una caratteristica emissione di luminescenza se eccitati [4, 8, 9]; a temperatura ambiente lo ione Yb^{++} è invece uno dei pochi ioni delle terre rare che non dà luminescenza [4, 10].

Ho ritenuto quindi opportuno ottenere la conferma della presenza di Sm ed Eu nella fluorite di Castelsilano mediante ricerche sulla sua luminescenza.

Per l'esecuzione di tali ricerche una lamina della fluorite in esame veniva fissata davanti alla fenditura di entrata di un monocromatore ed irradiata con raggi X aventi le stesse caratteristiche riportate più sopra. La lamina, così eccitata, emetteva una luminescenza di color cielamino; la radiazione emessa, dopo il passaggio attraverso il monocromatore, veniva rivelata visualmente alla fenditura di uscita. Si osservava così che lo spettro di emissione consisteva in due bande quasi ugualmente intense, una nel blu a $\sim 430 \text{ m}\mu$ e un'altra nel rosso a $\sim 620 \text{ m}\mu$: a queste lunghezze d'onda si trovano [8], a temperatura ambiente, le righe di emissione del Sm^{++} . Lo spettro di luminescenza conferma perciò la presenza del Sm^{++} nella fluorite verde di Castelsilano. Purtroppo l'unica riga emessa nel visibile dallo ione Eu^{++} [9], si sovrappone a quella del Sm a $430 \text{ m}\mu$ e quindi per questa via non si potrebbe essere sicuri della presenza dell' Eu^{++} . Se si osservava però la luminescenza di un campione di fluorite sbiancata per riscaldamento, si notava la sola banda blu. Poichè riscaldando la fluorite a 400°C il Sm passa quasi tutto a trivalente e non dà più emissione a questa lunghezza d'onda, si deve concludere che sono presenti anche impurezze di Eu^{++} .

Analisi spettrografica.

Allo scopo di avere ulteriori prove della presenza di Sm , Eu e Yb ed allo scopo di individuare altri costituenti minori della fluorite verde di Castelsilano, è stata eseguita un'analisi spettrochimica.

Dei tre elementi che si devono ritenere presenti per le considerazioni precedenti, solo lo Yb è stato individuato sicuramente per via spettrografica. Purtroppo le righe di emissione più sensibili dell'Eu (3907 Å e 4205 Å) cadono nella banda del CN con testa a 4216 Å; il riconoscimento viene reso quindi impossibile quando l'Eu è presente in bassa concentrazione.

Il Sm è uno degli elementi più difficili da rivelare spettrograficamente; secondo Ahrens [1] è necessario che sia presente almeno in 500 p.p.m. Se si considerano le percentuali presenti nei cristalli ottenuti artificialmente e sinora studiati [4, 8], si trova che basta una quantità circa uguale, o anche inferiore, a quella rivelabile spettrograficamente per conferire ai cristalli un intenso colore verde. Per questo motivo, pur essendosi accertata con altri metodi analitici la presenza del Sm in certe fluoriti, è stato impossibile sinora, per quanto mi risulta, individuarlo spettrograficamente.

Gli altri costituenti minori messi in evidenza dalla analisi spettrografica sono: Al, Ba, Cu, Fe, Pb, Mg, Na, Si, Sr, Ti, V, Y. Tutti questi elementi sono già stati trovati in diverse fluoriti [2], anche se è difficile spiegare la vicarianza di alcuni di essi con Ca^{++} . Studi fatti negli ultimi anni mediante applicazione della risonanza paramagnetica, sembrano indicare che la sostituzione di Ca^{++} con elementi trivalenti comporta lo spostamento di un F^- in posizione interstiziale [12].

Ricordo infine che, eseguendo ed interpretando lo spettro infrarosso della fluorite verde di Castelsilano, si è potuto mettere in evidenza la presenza dell'ossidrile OH^- che evidentemente sostituisce il F^- . Lo spettro infrarosso, ottenuto con uno spettrofotometro Perkin-Elmer modello 21, presenta infatti un accentuato assorbimento a $2,95 \mu$, caratteristico dello ione ossidrile.

Conclusioni.

I reperti ottenuti nel corso delle ricerche sopra esposte hanno permesso di dare una spiegazione esauriente delle bande di assorbimento della fluorite verde di Castelsilano; queste sono infatti dovute alla presenza in essa di Sm^{++} , Eu^{++} , Yb^{++} . Precisamente si è potuto concludere che il colore verde della fluorite in parola è in relazione con la presenza nel reticolo cristallino di Sm^{++} in concentrazione inferiore al limite rivelabile spettrograficamente. Gli ioni Eu^{++} ed Yb^{++} caratterizzano invece nell'ultravioletto lo spettro di assorbimento.

Verosimilmente la causa del colore verde caratteristico di numerose fluoriti di vari giacimenti è da attribuire alla presenza in esse di Sm^{++} in tracce. Infatti esaminando altri sei campioni di fluorite verde di differenti località ⁽⁶⁾, facenti parte delle collezioni del Museo di Mineralogia dell'Università di Torino, ho ottenuto per essi uno spettro di assorbimento identico nel visibile a quello della fluorite verde di Castelsilano.

E' interessante rilevare che finora non è mai stata riportata in letteratura la presenza di Sm e di Yb allo stato bivalente nei minerali, mentre ampiamente documentata è la presenza dello ione Eu^{++} [3]. Questi miei risultati sono in accordo con i dati elettrochimici di Noddaek e Brukl [13] sui potenziali di riduzione degli ioni trivalenti a bivalenti dei lantanidi. Infatti tali potenziali per Sm e Yb sono rispettivamente $-1,430$ V e $-1,720$ V; essi sono superiori a quello dell'Eu ($-0,710$ V), ma sono inferiori ai potenziali di riduzione degli altri lantanidi.

Quest'ultima considerazione pone in evidenza quanto siano utili le ricerche spettrofotometriche e gli studi sulla luminescenza per la determinazione degli elementi delle terre rare, come pure di altri elementi cromofori o luminofori difficilmente individuabili con altri mezzi analitici, se presenti solo in tracce. Tali metodi, oltre a mettere in evidenza la presenza di questi elementi, consentono di decidere sul loro grado di valenza, contribuendo così a chiarire vari problemi di geochimica e cristallografica.

Desidero esprimere al professor Massimo Fenoglio i più vivi ringraziamenti per i suoi preziosi consigli e per il costante incoraggiamento con cui ha seguito il mio lavoro. Ringrazio pure il professor Germano Rigault per avermi voluto assistere e guidare durante l'interpretazione della analisi spettrochimica.

Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica della Università di Torino e Centro di studio per la Mineralogia e la Petrografia delle Alpi Occidentali del C.N.R. - Agosto 1962.

⁽⁶⁾ I campioni presi in esame sono delle seguenti località: Cumberland (Inghilterra), Devonshire (Inghilterra), Guttannen (Svizzera), Durham (Inghilterra) e due di Weardale (Inghilterra).

BIBLIOGRAFIA

- [1] AHRENS L. H., *Wavelength Tables of Sensitive Lines*. Addison-Wesley Publishing Company, Cambridge (1954).
- [2] ALLEN R. D., *Variations in Chemical and Physical Properties of Fluorite*, « Am. Mineral. », 37, 910 (1952).
- [3] FENOGLIO M. e RIGAULT G., *Contributo alla geochimica dell' europeo*, « Acc. Naz. Lincei », ser. VIII, 22, 420 (1957).
- [4] FEOFILOV P. P., *Absorption and Luminescence of Bivalent Ions of Rare-Earth Elements in Natural and Synthetic Fluorite Crystals*, « Optika i Spektroskopiya », 1, 992 (1956). In « Chem. Abs. », 51, 5565 (1957).
- [5] FEOFILOV P. P., *Line Luminescence of Activated Crystals (Rare-Earth Ions in MF₂ Single Crystals)*, « Izv. Akad. Nauk. SSSR », Ser. Fiz. 26, 435 (1962). In « Chem. Abs. », 57, 5431 (1962).
- [6] FEOFILOV P. P., *Phototransfer of Electrons in MF₂-Eu, Sm*, « Optika i Spektroskopiya », 12, 531 (1962). In « Chem. Abs. », 57, 5442 (1962).
- [7] GOLDSCHMIDT V. M., *Geochemistry*. Clarendon Press, Oxford (1954).
- [8] KAISER W., GARRETT C. G. B. e WOOD D. L., *Fluorescence and Optical Maser Effects in CaF₂:Sm⁺⁺*, « Phys. Rev. », 23, 766 (1961).
- [9] KAISER W. e GARRETT C. G. B., *Two-Photon Excitation in CaF₂:Eu⁺⁺*, « Phys. Rev. Letters », 7, 229 (1961).
- [10] KOZLOVA O. G., *Rare Earths in Fluorites of Different Deposits of the U.S.S.R.*, « Geokhimiya », 1, 46 (1957). In « Chem. Abs. », 51, 12750 (1957).
- [11] ISETTI G., *Osservazioni sulla colorazione della fluorite artificiale irradiata con raggi X*, « Periodico di Mineralogia », 28, 249 (1959).
- [12] LOW W., *Paramagnetic Resonance Spectrum of Trivalent Gadolinium in the Cubic Field of Calcium Fluoride*, « Phys. Rev. », 109, 265 (1958).
- [13] NODDACK W. e BRUKL A., *Die Reduktionspotentiale der dreiwertigen Erden*, « Angewandte Chemie », 50, 362 (1937).
- [14] PRZIBRAM K., *Irradiation Colours and Luminescence*. Pergamon Press, London (1956).
- [15] RIGAULT G. e FERRARIS G., *Ricerche sulla fluorite rosea del Monte Bianco*, « Atti Accad. Sci. Torino Classe Sci. Fis. Mat. Nat. », 96, 517 (1961-62).
- [16] SCOULER W. J. e SMAKULA A., *Coloration of Pure and Doped Calcium Fluoride Crystals at 20°C and -190°C*, « Phys. Rev. », 120, 1154 (1960).