

# Catodoluminiscencia Espectral (CL-ESEM) de una Cerusita Fibrosa

/ ELENA CRESPO-FEO (1,\*), JAVIER GARCIA GUINEA (2)

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid. C/ Jose Antonio Novais, 2. 28040, Madrid (España)

(2) Museo Nacional de Ciencias Naturales. Consejo Superior de Investigaciones Científicas – CSIC. C/ Jose Gutierrez Abascal, 2. 28006, Madrid (España)

## INTRODUCCIÓN.

El presente trabajo refleja los resultados obtenidos del estudio mediante catodoluminiscencia espectral bajo microscopio electrónico de barrido medioambiental (CL-ESEM) de una cerusita proveniente de las minas de Reocin. La utilización de este tipo de microscopio para la realización de CL permite, además de proporcionar los espectros luminiscentes, obtener imágenes tanto pancromáticas como monocromáticas, lo que supone una fuente de información adicional muy importante con respecto a los dispositivos CL-SEM estándar. La adquisición de imágenes de alta calidad es posible ya que las muestras no necesitan ser metalizadas, al tratarse de análisis realizados en bajo vacío. Además, el diseño del dispositivo de recogida de señal permite una eficiencia de hasta el 75% de captación de la luz emitida, permitiendo observar pequeñas variaciones en la emisión de la muestra.

El objetivo de este estudio es determinar las características del espectro CL de la cerusita y su posible interrelación con aspectos texturales y/o estructurales del propio mineral.

## METODOLOGÍA.

La naturaleza de la muestra estudiada se confirmó mediante análisis de DRX y espectroscopia Raman. Se trata de una Cerusita, proveniente de las minas de Reocin, con un hábito acicular por lo que se realizaron análisis a lo largo y perpendicularmente a la dirección de alargamiento de las fibras.

Para obtener las imágenes y los espectros CL se utilizó un detector Gatan MonoCL3 y un amplificador PA-3, acoplado a un microscopio ESEM Inspect-S de la compañía FEI. Este sistema usa un espejo de diamante retráctil y un tubo fotomultiplicador para

recoger y amplificar la luminiscencia. Para las imágenes CL, el detector se empleó en modo pancromático y en modo monocromático, seleccionando las siguientes longitudes de onda: 325, 455, 485, 613, 658 nm. La corriente de emisión varió entre 52 y 68 mA, con voltajes del fotomultiplicador en el amplificador PA3 de 775, 975 y 1000 V para las imágenes pancromáticas, los espectros y las imágenes monocromáticas, respectivamente.

## RESULTADOS.

### Espectros CL.

Los espectros CL obtenidos, tanto en el análisis realizado paralelamente a las fibras como en la sección de estas, son muy semejantes, variando únicamente en la intensidad de los espectros. En ambos se observa una emisión principal que aparece desdoblada en dos máximos situados a 455 y 485 nm (Fig. 1) junto con otros picos más débiles situados a 325, 613 y 660 nm.

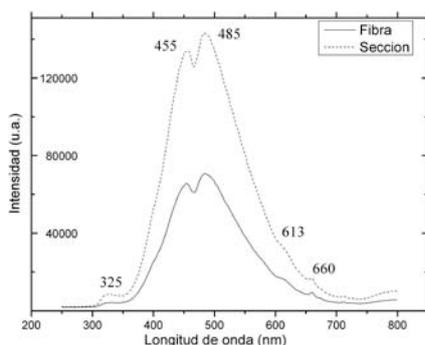


fig 1. Espectros CL obtenidos de forma paralela (fibra) y perpendicular a las fibras (sección) de la cerusita.

### Imágenes pancromáticas.

En las imágenes pancromáticas (Fig. 2) se puede apreciar como la luz no es emitida de forma homogénea. La figura 2a muestra dos sectores diferenciados, en los que la luz se emite de manera

distinta: los dos tercios derechos de la imagen, donde se puede apreciar estructuras alargadas norte-sur de luminosidad semejante, y el tercio izquierdo, en el que aparecen zonaciones este-oeste, con una zona central altamente luminosa. Por otra parte, la figura 2b presenta unos cristales, que se prolongan desde el centro hacia la zona superior de la imagen, de mayor luminosidad respecto al resto, los cuales se desarrollan con un aspecto dendrítico.

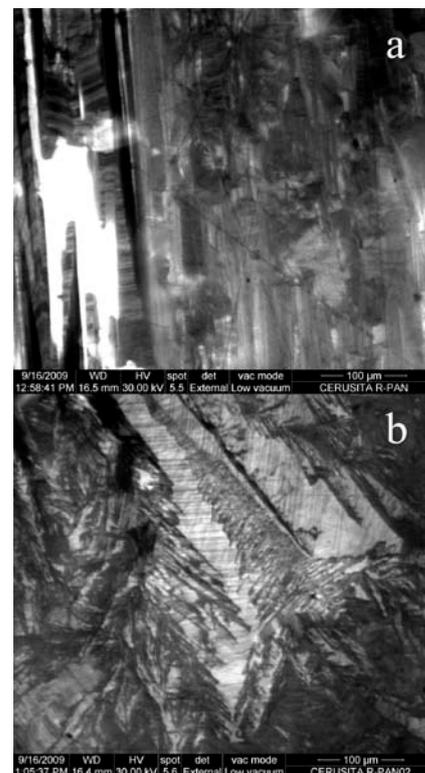


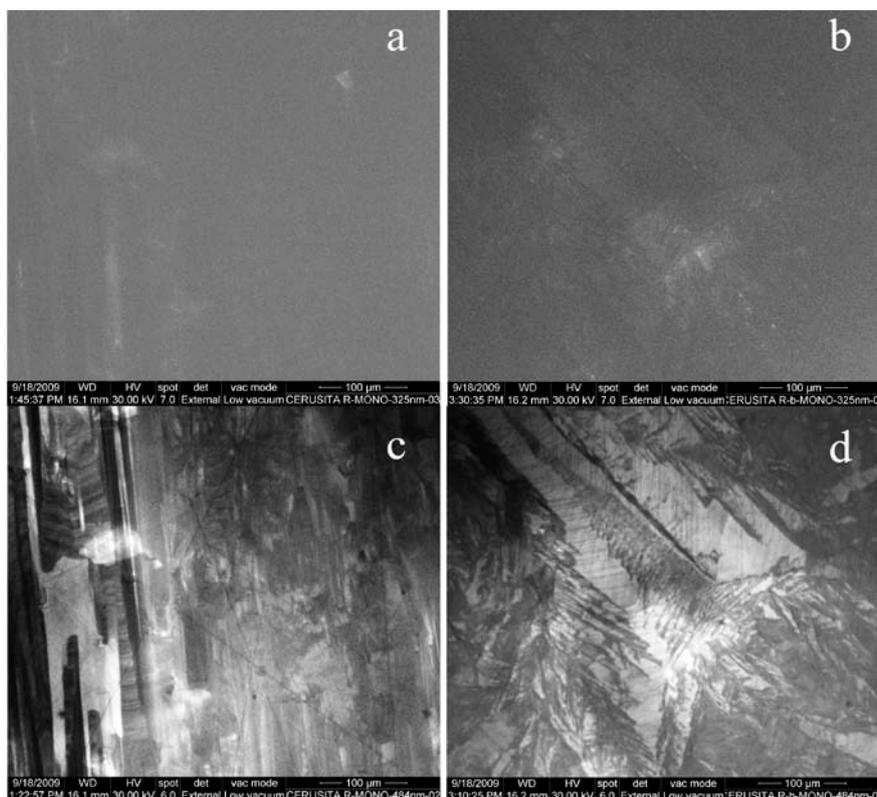
fig 2. Imágenes CL pancromáticas de la cerusita: (a) paralela a las fibras y (b) perpendicular a las fibras.

### Imágenes monocromáticas.

Las imágenes monocromáticas de las dos secciones estudiadas muestran comportamientos semejantes (Fig. 3). En el caso de las imágenes

**palabras clave:** Cerusita, CL-ESEM, espectro CL, imagen CL

**key words:** Cerussite, CL-ESEM, CL spectra, CL image



**fig 3.** Imágenes CL monocromáticas de las secciones paralela (a y c) y perpendicular (b y d) a las fibras tomadas a 325 y 485 nm, respectivamente.

correspondientes a ~455, ~485, ~613 y ~660 nm, la emisión de luz se corresponde de forma idéntica a las proyecciones pancromáticas (Fig. 3c, d). La única diferencia visible entre cada una de estas longitudes de onda es la intensidad de luz, que se relaciona con la observada en los espectros.

Todo lo contrario ocurre en el caso de las imágenes monocromáticas obtenidas a ~325 nm (Fig. 3a, b). En esta ocasión, la emisión de luz no se observa de forma irregular como en las anteriores si no que es homogénea en toda la superficie de la muestra. La luminosidad recogida no es muy fuerte ya que la intensidad de este pico no es grande (Fig. 1).

### DISCUSIÓN.

A partir de los espectros CL se puede determinar que la orientación espacial de la muestra a la hora de la obtención de los mismos tiene poca influencia. Los espectros para las dos orientaciones estudiadas son muy semejantes, apareciendo los mismos picos de emisión aunque la intensidad de los mismos difiera.

De las imágenes pancromáticas podemos determinar que la mayoría de los picos de emisión se corresponden al mismo tipo de centro de activación. Este centro de activación parece estar influenciado por el medio de cristalización, ya que la luz muestra diferentes intensidades siguiendo patrones que asemejan el crecimiento del mineral. De los posibles elementos que pueden entrar en la estructura de la cerusita, el único que actúa como activador de la luminiscencia es el  $Mn^{2+}$ . Otros elementos que pueden aparecer como impurezas (ej. REE) afectan enormemente a la luminiscencia de los minerales. Normalmente, los picos agudos que aparecen en torno a ~600-700 nm son definidos en otros carbonatos como debidos a REE y transiciones del  $Mn^{2+}$  (Richter et al., 2003) por lo que sería necesario un minucioso estudio químico (mediante ICP-laser ablación) para determinar realmente que elemento o elementos son los causantes de la emisión catodoluminiscente de la cerusita.

La CL a 325 nm sin embargo, parece que no está relacionada con este tipo de centros activadores. La homogeneidad de la emisión que se observa en toda la

muestra podría tener que ver con factores intrínsecos de la propia estructura de la cerusita. Folkerts y Blasse (1996) interpretaban la emisión UV de la cerusita como debida a la transición A del  $Pb^{2+}$  (salto electrónico  $^3P_{0,1} \rightarrow ^1S_0$ ) mientras que Gorobetz y Rogojine (2000) indicaban que los centros de Oxígeno eran los causantes de la luminiscencia de la cerusita aunque la definían como una única emisión a ~460 nm. Un pico semejante (~330 nm) ha sido descrito en aragonito en relación con este tipo de centros. Estos aparecerían en forma de grupos hidroxilo y oxígenos no enlazados siendo responsables de los defectos ligados a la emisión UV (Crespo-Feo et al., 2009). En ambiente atmosférico, parece obvio que las fracturas recientes en carbonatos causan nuevos enlaces precursores C—OH que después son destruidos bajo irradiación electrónica produciendo nuevas recombinaciones C—O, que actuarían como centros de emisión luminiscente hacia los ~310-330 nm.

### AGRADECIMIENTOS.

Los autores han realizado este trabajo dentro del proyecto del plan nacional I+D+i español titulado: ESTUDIOS SOBRE FOSFATOS Y CARBONATOS BIOGENICOS POR RAMAN Y CATODOLUMINISCENCIA HIPERESPECTRALES, CGL2009-09247. También agradecen a los técnicos del Museo (MNCN) Rafael González-Martin, Laura Tormo, Marta Furio y Alberto Jorge sus análisis de cerusita en los equipos de DRX, FRX, ESEM, CL-ESEM y Raman.

### REFERENCIAS.

- Crespo-Feo, E., García-Guinea, J., Correcher, V., Garralon, A. (2009): Spectrally-resolved luminescence on hydrothermal aragonite. *AIP Conference Proceedings*, in: "Micro-Raman spectroscopy and Luminescence studies in the Earth and Planetary Science", A. Guscisik, ed., **1163**, 121-127.
- Folkerts, H.F., Blasse, G. (1996): Two types of luminescence from  $Pb^{2+}$  in alkaline-earth carbonates with the aragonite structure. *J. Phys. Chem. Solids*, **5**, 303-306.
- Gorobets, B.S., Rogojine, A.A., (2000): *Luminescent Spectra of Minerals: Reference Book*. All-Russia Institute of Mineral Resources (VIMS), Moscow, 300 p.
- Richter, D.K., Götze, Th., Götze, J., Neuser, R.D. (2003): Progress in applications of cathodoluminescence (CL) in sedimentary petrology. *Min. Petrol.*, **79**, 127-166.