

# Color i luminescència de fluorites de Catalunya. 1a part: el color

Adolf CORTEL ORTUÑO

Grup Mineralògic Català  
Olesa de Montserrat, Barcelona, Espanya  
adolfo.cortel@gmail.com

Frederic VARELA BALCELLS

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

## RESUM

L'objectiu d'aquest article és l'estudi del color d'un conjunt de fluorites que, encara que no abasti ni de bon tros totes les localitats on es troba aquest mineral a Catalunya, n'és prou representatiu.

En primer lloc es descriuen els jaciments d'on s'han obtingut les mostres, fent referència al context geològic i a les característiques més importants de la fluorita de cadascun dels jaciments. A continuació es discuteixen les possibles causes dels seus colors, el canvi de color irreversible o reversible que pateixen a la llum del sol i la radiació UV, la coloració que es provoca en el bombardeig amb electrons accelerats així com el canvi de color que s'observa en les fluorites blaves-violetes quan s'observen sota diferents fonts lluminiques.

Degut a la gran extensió del tema, la discussió de la luminescència d'aquestes fluorites es reserva per a un segon article que es publicarà en el següent número d'aquesta revista.

## PARAULES CLAU

Fluorita; color; descoloriment; fotocromisme; Catalunya

## ABSTRACT

*The aim of the present work has been to study the colour of a set of fluorites that, although it does not cover all the localities where this mineral is found in Catalonia, is quite representative.*

*First, the localities from which the samples were obtained are described, referring to the geological context and the most important fluorite characteristics of each deposit. The possible causes of their colours are discussed below, the reversible or irreversible colour change they suffer in sunlight and UV radiation, the coloration caused by accelerated electron bombardment as well as the colour change observed in blue-violet fluorite samples when observed under different light sources.*

*Given to the wide scope of the issue, discussion of the luminescence of these fluorite specimens has been reserved for a second part to be published in the next issue of this magazine.*

## KEYWORDS

*Fluorite; colour; discoloration; photochromism; Catalonia*

CORTEL ORTUÑO, Adolf; VARELA BALCELLS, Frederic (2022): "Color i luminescència de fluorites de Catalunya. 1a. part: el color". *Mineralogistes de Catalunya*; vol. 14, núm. 3 (2022-1), pp. 43-70.

## INTRODUCCIÓ

Les causes de la varietat de colors que presenta la fluorita i de la seva luminescència han estat un tema d'estudi persistent al llarg dels anys i, a mesura que s'han emprat noves tècniques analítiques, s'han anat modificant les teories que justifiquen aquestes propietats. En qualsevol cas, cal advertir de bon començament que aquestes causes són variades i complexes.

L'objectiu d'aquest treball és descriure el color i la luminescència d'un conjunt de mostres de fluorita de Catalunya i justificar, dins dels límits de les tècniques d'anàlisi al nostre abast, les seves causes. Aquestes mostres corresponen a diferents jaciments de les Cadenes Costaneres Catalanes. Tot i que no abasten tots els jaciments d'aquest mineral a Catalunya, suposen un conjunt prou representatiu pel que fa a les propietats que es volien estudiar. Els jaciments d'aquestes

mostres, el context geològic en el qual s'han format i les seves característiques es descriuen en detall al principi del treball.

Pel que fa a la varietat de colors que presenta el mineral, el més freqüent és que les causes s'hagin de buscar en els defectes, siguin intrínsecs o deguts a impureses més que en les pròpies impureses. Per tant, les tècniques analítiques, fins i tot les que permeten determinar el contingut dels elements químics en una proporció molt baixa no són suficients per a justificar els colors en que es presenta el mineral. Com que els defectes només es poden estudiar d'una forma satisfactòria amb tècniques complexes a l'abast dels grups de recerca especialitzats, en aquesta part del treball ens hem hagut de limitar a descriure d'una forma general les causes de color en les fluorites i, amb més detall, el descoloriment permanent i el canvi de color reversible (fotocromisme) que pateixen les d'alguns

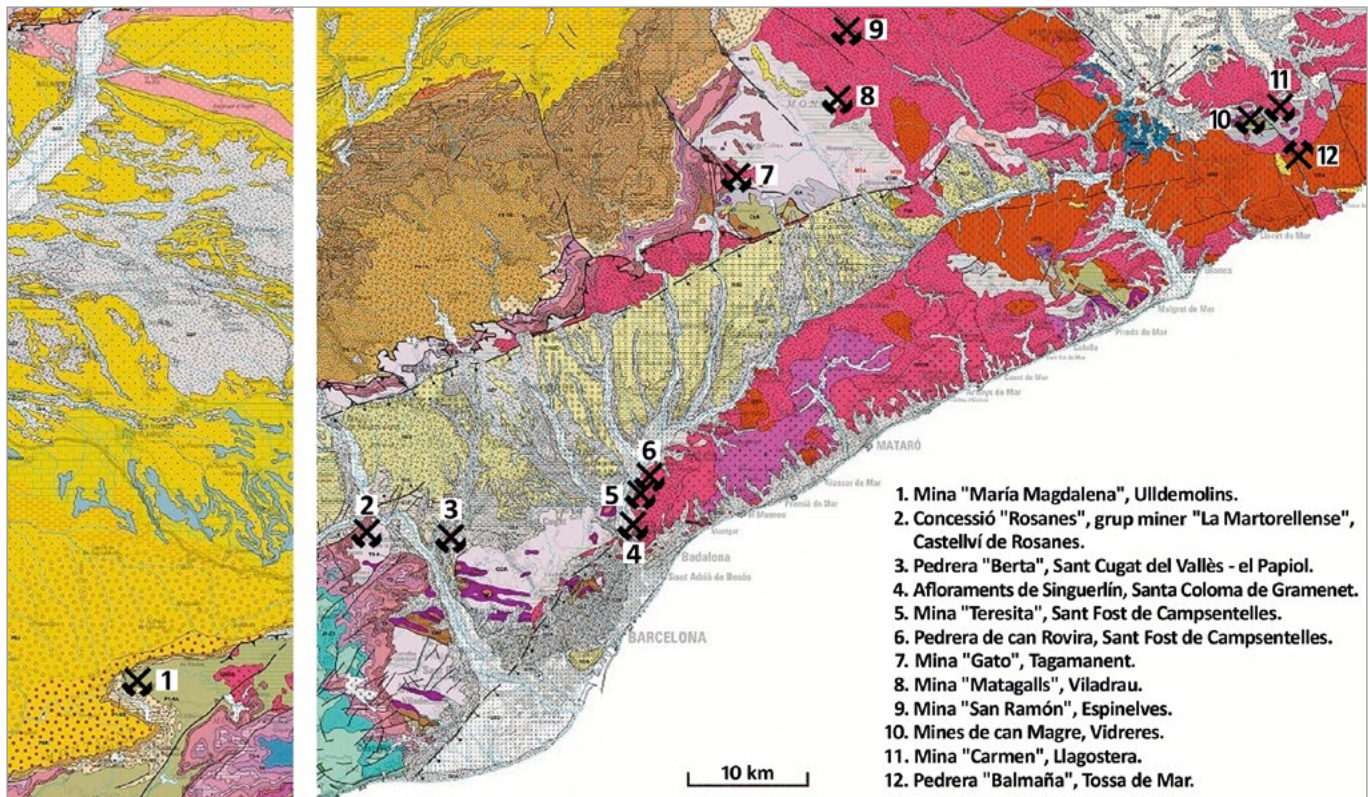


Figura 1. Situació sobre mapa geològic dels jaciments d'on s'han obtingut les mostres de fluorita. Mapa: modificat (José Luis Garrido) del mapa geològic 1:250.000 de l'ICGC (ed. 2002), sota llicència CC BY 4.0; font: portal vissir3 del web de l'Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya (ICGC).

jaciments quan s'exposen a la llum del sol.

Pel que fa a la luminescència, donada l'extensió i complexitat del tema, i tot i que se'n parla aquí una mica i de manera general, serà tractada amb detall en un article propi al proper número d'aquesta revista.

## ELS JACIMENTS

Les mostres de fluorita utilitzades en aquest estudi provenen de 12 jaciments situats a les Cadenes Cos-

taneres Catalanes, segons es veu a la FIG. 1 (ordenats geogràficament d'oest a est).

En tots els casos aquestes fluorites es van formar en filons hidrotermals de baixa temperatura (entre 75 i 200° C) encaixats en el sòcol hercinià. En alguns casos els filons tallen la cobertura triàsica i estan formats majoritàriament per fluorita, barita i sulfurs de Pb, Zn i en menor quantitat de Cu, Ni, Co i Ag. Com a minerals accessoris són freqüents el quars i la calcita.

Figura 2. Mina "María Magdalena". Filons de fluorita encaixats en els pòrfirs. Foto: Frederic Varela.



Figura 3. Fluorita, mina "María Magdalena". 10 x 8 cm. Foto i col·lecció: Frederic Varela.





Figura 4. Fluorita, mina “María Magdalena”. C.V. 8 cm. Foto i col·lecció: Frederic Varela.

### Mina “María Magdalena” (1)

Ubicació: al municipi d’Ulldemolins, al Priorat, Tarragona.

A aquesta mina situada molt a prop del poble d’Ulldemolins es va explotar la fluorita, tot i que amb algunes interrupcions, des de l’any 1926 fins al 1963.

Els filons mineralitzats estan encaixats en uns pòrfirs i en unes turbidites paleozoiques i estan formats per fluorita, barita, quars, galena i piritita (FIG. 2). És

de destacar la presència de gearksutita, un rar aluminofluorur de calci (primeres cites a la península Ibèrica juntament amb la de les mines de can Magre a Vidreres) així com diversos minerals de vanadi com calderonita, descloizita, mottramita, vanadinita i sobretot čechita, un rar hidroxilovanadat de plom i ferro que també és primera cita a la península Ibèrica, amb uns cristalls de gran qualitat per a l’espècie (Rosell et al., 2017).

La fluorita d’aquesta mina es troba amb aspecte massiu i també cristal·litzada en cubs de fins a 5 cm

Figura 5. Fluorita, mina “María Magdalena”. C.V. 3 cm. Foto i col·lecció: Frederic Varela.



Figura 6. Concessió “Rosanes” (grup miner “La Martorellense”). Base del castellet del pou mestre. Foto: Frederic Varela.





Figura 7. Fluorita i barita, concessió "Rosanes" (grup miner "La Martorellense"). C.V. 3 cm. Foto i col·lecció: Frederic Varela.

d'aresta. Els cristalls més grossos són opacs a translúcids, de cares sense lluïssor, mentre que els petits són brillants i transparents. Alguns cristalls presenten zonació geomètrica de color.

El color varia de blanquinós fins a groguenc, groc intens i també blau-violeta. Els cristalls més grossos d'aquest últim color acostumen a ser de color groc a la seva part interna (FIG. 3, 4 i 5). Són bastant resistent a la pèrdua de color per efecte de la llum solar.

### Concessió "Rosanes", grup miner "La Martorellense" (2)

Ubicació: al municipi de Castellví de Rosanes, al Baix Llobregat, Barcelona.

La concessió "Rosanes" s'engloba dins del grup miner "La Martorellense" i es troba a dalt de la serra de l'Ataix. És en aquesta concessió on es va perforar el pou mestre per accedir al filó principal (FIG. 6). El mineral principal i objecte de l'explotació va ser la

Figura 9. Pedrera "Berta". Filó de fluorita verda. Foto: Frederic Varela.



Figura 8. Pedrera "Berta". Vista des del NE del front d'explotació l'any 2014. Foto: Frederic Varela.

galena. També és força abundant la barita, tot i que mai es va aprofitar. La fluorita, entre altres minerals, hi estava citada, però es descrivia com a molt poc freqüent. L'any 2010 vàrem poder localitzar al NE de la concessió, en una zona coneguda antigament com a Boques de la Trencada, uns petits filons mineralitzats en la roca esquistosa rics en barita i fluorita (FIG. 7).

Aquesta fluorita es presenta massiva i també com a petits glòbuls de fins a 0,5 cm de diàmetre. Està barrejada amb la barita, sovint també cristal·litzada en hàbit tabular. El color és blanc, translúcid, i en algunes mostres agafa un color verdós. En certes peces els glòbuls estan tenyits per òxids de ferro amb més o menys intensitat, i llavors la capa externa agafa un color que va del rosat carn fins a gairebé roig.

### Pedrera "Berta" (3)

Ubicació: als municipis de Sant Cugat del Vallès, al Vallès Occidental, i del Papiol, al Baix Llobregat, Barcelona.

Figura 10. Fluorita, pedrera "Berta". Cristalls sobre matriu de granodiorita. C.V. 20 cm. Foto i col·lecció: Frederic Varela.





Figura 11. Fluorita, pedrera "Berta". 7 x 3 cm. Foto i col·lecció: Frederic Varela.



Figura 12. Fluorita, pedrera "Berta". Cristall octaèdric sobre matriu. Cristall 1 cm. Foto i col·lecció: Frederic Varela.

Tot i que s'ha relacionat des d'antic aquesta pedra amb el terme municipal del Papiol, més de les tres quartes parts de la seva superfície d'explotació se situa en terme municipal de Sant Cugat del Vallès.

L'explotació d'aquest jaciment es va iniciar a finals del segle XIX com a mina subterrània per a extreure galena argentífera. Ja al segle XX es va continuar l'explotació a cel obert per obtenir fluorita (FIG. 8).

Els filons mineralitzats, gairebé verticals, estan encaixats en una granodiorita biotítica. Entre la roca encaixant i el filó se situa una roca milonítica de color gris verdós clar. La mineralització està formada per fluorita, calcita, barita i diferents sulfurs de Pb, Zn i Cu (FIG. 9).

Curiosament, la mineralització es va formar en dues etapes diferenciades, una primera al Juràssic, com en la majoria de jaciments de les Cadenes Costaneres Catalanes, i una segona al Burdigalià (Miocè inferior) i sembla que en aquesta segona fase tan tardana és quan es van formar els característics cristalls octaèdrics de color verd (Cardellach et al., 2002).

La fluorita d'aquest jaciment és ben coneguda i apreciada pels col·leccionistes, havent proporcionat exemplars força remarcables. Destaquen els cristalls octaèdrics de color verd intens i de fins a 1 cm d'aresta; també les combinacions del cub amb l'octaedre i del cub amb l'octaedre i amb el rombododecaedre, entre altres combinacions possibles, a vegades molt complexes (FIG. 10, 11 i 12). En alguns exemplars el color és verd clar tirant a groguenc i algunes cites antigues descriuen cristalls octaèdrics de color violat. Molt rarament apareixen cristalls íntegrament cúbics, de color blanc, grisenc o violat i està citada una troballa antiga de cristalls de fins a 15 cm d'aresta de color rosat, força alterats (Bareche, 1994). Es troba també en masses espàtiques compactes de color blanc, blavós, gris i verd. Com en el cas d'altres fluorites, quan s'exposen a la intempèrie perden intensitat de color, si bé és veritat que el fenomen és menys acusat i més tardà que en el cas d'alguns altres jaciments.

#### Afloraments de Singuerlín (4)

Ubicació: al municipi de Santa Coloma de Gramenet, al Barcelonès, Barcelona.

Són un conjunt de petits filons que travessen diversos enclavaments de roques porfíriques i en alguns casos pissarres paleozoiques (FIG. 13). Aquests filons estan compostos principalment per fluorita d'aspecte globular, calcita i ocasionalment per piritita goethitzada i galena massiva.

Històricament les primeres troballes van tenir lloc a finals dels anys seixanta i principi dels setanta del segle passat, durant la construcció d'alguns edificis en el barri de Singuerlín, a la ciutat de Santa Coloma de

Figura 13. Afloraments de Singuerlín. Filó de fluorita globular en roca porfírica. En algunes zones la fluorita es troba recoberta d'una argila ferruginosa. Foto: Frederic Varela.





Figura 14. Fluorita, afloraments de Singuerlín. 9,5 x 7,5 cm. Mostra recollida l'any 2012. Foto i col·lecció: Frederic Varela.



Figura 15. Fluorita, afloraments de Singuerlín. 10 x 9 cm. Mostra de les primeres troballes dels anys setanta del segle passat. Foto i col·lecció: Frederic Varela.

Gramenet. En època més recent aquests afloraments s'ha comprovat que continuen més cap al nord, al vessant sud-oest del Puig Castellar (Serra de Marina), la qual cosa ha proporcionat nous exemplars en els últims anys.

Si bé en les primeres troballes es va citar la presència de gearsutita, un rar aluminofluorur de calci, tots els intents de confirmar aquest mineral mitjançant tècniques analítiques modernes han estat infructuosos. La confusió es va originar per unes mostres amb fluorita globular de color blanc fetes analitzar per Joaquim Folch a l'Institut Químic de Sarrià. L'anàlisi determinava només la composició i mostrava la presència d'alumini i per tant es va pensar en un primer moment que podia ser gearsutita. No convençut del resultat, el mateix Folch va enviar unes mostres a la Smithsonian Institution i als seus laboratoris el Dr. Arem, mitjançant una anàlisi per difracció de raigs X, va determinar que es tractava de fluorita i no de

gearsutita. Aquesta informació consta en diverses etiquetes manuscrites del mateix Folch (Manresa, 2021). Recentment s'han repetit diverses anàlisis sobre mostres de col·leccions antigues sense poder identificar gearsutita.

La fluorita d'aquest jaciment es presenta com a glòbuls, més o menys aïllats o bé agrupats, de fins a 1 cm de diàmetre. Aquests glòbuls en realitat estan formats pel creixement i la intersecció de petites cares de cubs o més sovint d'octaedres, gairebé inapreciables a simple vista, però si es trenca un glòbul, s'observa una estructura interna radial. Ocasionalment s'observen cristalls octaèdrics aïllats de pocs mil·límetres. El color varia des de verd amb diferents tonalitats (verd maragda, verd clar i verd grisós) (FIG. 14) fins a blanc, translúcid, i blanc neu (FIG. 15). A voltes els glòbuls estan tenyits per òxids de ferro en intensitat variable. Com en el cas d'altres fluorites, el color verd pot anar minvant per exposició a la llum.

Figura 16. Pedrera de can Rovira. Vista de l'exploració l'any 2015. Foto: Xavier Rodríguez.



Figura 17. Mina "Gato". Filó de fluorita a la paret d'una galeria. Foto: Frederic Varela.





Figura 18. Fluorita, mina "Gato". 4 x 3 cm. S'alternen bandes de fluorita amb diferents tonalitats entre verd i blanc. Foto i col·lecció: Frederic Varela.



Figura 19. Mina "Matagalls". Filons de fluorita, de diferents tonalitats, encaixats a la granodiorita. Foto: Frederic Varela.

### Mina "Teresita" (5)

Ubicació: al municipi de Sant Fost de Campsentelles, al Vallès Oriental, Barcelona.

Tot i que la majoria de pertinences de la concessió "Teresita" se situaven a Sant Fost, la part més meridional s'ubicava al terme veí de Montcada i Reixac.

És una antiga mina de zinc (famosa per la wulfenita, var. chillagita) on també es va explotar fluorita d'uns filons encaixats en unes pissarres cambroordovicianes situades molt a prop de la intrusió granítica. La mineralització està formada per quars, barita, fluorita, calcita i galena, i és la mateixa que trobem a les properes pedreres de can Donadéu i de can Rovira. La fluorita és generalment massiva i de color blanc.

### Pedrera de can Rovira (6)

Ubicació: al municipi de Sant Fost de Campsentelles, al Vallès Oriental, Barcelona.

Figura 20. Fluorita, mina "Matagalls". C.V. 6 cm. Foto i col·lecció: Frederic Varela.



Figura 21. Fluorita, mina "Matagalls". 11 x 6,5 cm. Foto i col·lecció: Jesús Franquesa.



Antiga pedrera que explotava una roca granodiorítica molt fracturada (FIG. 16). En aquestes fractures és on es troba encaixada la mineralització, formada per quars, barita, fluorita, calcita i sulfurs. La fluorita es presenta generalment barrejada amb la resta de minerals, amb aspecte massiu i de color blanc, crema a groguenc, verd o violeta. (Rodríguez, 2021).

### Mina "Gato" (7)

Ubicació: al municipi de Tagamanent, al Vallès Oriental, Barcelona.

Aquesta mina de fluorita va ser una de les més importants del Montseny a l'època moderna. Va explotar, de 1969 fins a 1975, parts d'un camp filonià amb més de dotze filons encaixats al plutó granític i en part també a la cobertura mesozoica. Els filons mineralitzats estan formats per fluorita, quars, barita, calcita, galena i alguns altres sulfurs en poca quantitat. Els filons situats quasi verticalment s'enriqueixen en



Figura 22. La fluorita de la mina "Matagalls", especialment la blau-violeta, és força sensible a la llum i exposada al sol va perdre color fins a quedar blanca (peça del centre de la imatge). Foto i col·lecció: Frederic Varela.

fluorita i s'empobreixen en barita a mesura que profunditzen (FIG. 17).

La fluorita d'aquest jaciment és molt abundant i es troba gairebé sempre amb aspecte massiu (FIG. 18). Dins de petites geodes en la mateixa fluorita es poden trobar cristalls cúbics mil·limètrics. És de color verd intens, sobretot quan està humida, i també de color blanc. Els petits cubs són de color verdós i transparents.

Figura 23. Mina "San Ramón". Filó de fluorita blava amb barita. Foto: Frederic Varela.



### Mina "Matagalls" (8)

Ubicació: al municipi de Viladrau, a Osona, Girona.

Els treballs d'aquesta mina, coneguts també popularment com a mines de Sant Marçal, estan situats a la capçalera del barranc Rigròs, als vessants orientals del Matagalls. Va ser la mina de fluorita més important del Montseny i segurament una de les que va tenir una vida més llarga, ja que va estar activa, amb algunes interrupcions, des de 1954 fins a 1994.

La mina va explotar un camp filonià, sobretot el filó principal anomenat 'Rigròs', encaixat en una granodiorita-monzogranit i gairebé vertical (FIG. 19).

La mineralització està formada per fluorita, quars, calcita, barita i sulfurs com la calcopirita i la pirita. La galena és molt escassa.

La fluorita d'aquest jaciment és coneguda i apreciada pels col·leccionistes i ha donat exemplars remarquables. Es troba amb aspecte massiu, però també molt sovint com a cristalls cúbics de fins a 4 cm d'aresta. És de color groc, verd grogós, verd, blau o violeta (FIG. 20 i 21). Els cristalls petits poden ser incolors i transparents. També de color blanc, massiva. Les fluorites de color blau-violeta són molt sensibles a la llum solar i ràpidament agafen un color grisós, blanc enterbolit o queden ben blanques (FIG. 22).

### Mina "San Ramón" (9)

Ubicació: al municipi d'Espinelves, a Osona, Girona.

Aquesta és una de les diverses mines que es van establir als voltants del turó de la Creu, a prop del poble d'Espinelves, per explotar barita i fluorita.



Figura 24. Fluorita, mina "San Ramón". 5 x 4 cm.  
Foto i col·lecció: Frederic Varela.



Figura 25. Fluorita i quars, mina "San Ramón". C.V. 2 cm.  
Foto i col·lecció: Frederic Varela.

El filó explotat es troba encaixat en una granodiorita i està situat gairebé vertical. La mineralització està formada per barita, fluorita, quars, calcita i pirita, i com en altres casos, s'enriqueix en fluorita a mesura que profunditza (FIG. 23).

Generalment es presenta amb aspecte massiu, de color blau intens si està humida i acabada d'extreure de les galeries, i més rarament en cristalls cúbics de fins a 1,2 cm d'aresta, també de color blau (FIG. 24). A l'exterior ràpidament agafa un color grisós. Exposada a la llum als terregalls, el color es va degradant fins a quedar blanca o incolora. També com a cristalls blanquinosos, fins i tot transparents els més petits, quasi sempre per la pèrdua del color (FIG. 25).

### Mines de can Magre (10)

Ubicació: al municipi de Vidreres, a la Selva, Girona.  
A aquesta zona es van demarcar diverses concessions mineres (mines "María", "La Marinera", "Gerundense

Figura 26. Mines de can Magre. Filó de fluorita encaixada a les pissarres. Foto: Xavier Rodríguez.



2<sup>a</sup>, etc.) per explotar sobretot plom però segurament també barita i fluorita. La mineralització encaixa en unes pissarres paleozoiques (FIG. 26).

La fluorita es troba massiva, a cops amb aspecte terrós però formada realment per cristalls submil·limètrics. També cristal·litzada en forma de cubs amb arestes de pocs mm fins a 4 cm. El color varia del blanc de la fluorita massiva al violeta dels cristalls que no han estat exposats a l'exterior. Alguns cristalls presenten també un color groc melat (FIG. 27).

Destacarem que a aquest jaciment s'ha identificat amb anàlisi SEM-EDS la gærksutita, un rar alumino-fluorur de calci que es presenta com a glòbuls blancs (Rodríguez et al., 2016).

### Mina "Carmen" (11)

Ubicació: al municipi de Llagostera, al Gironès, Girona.  
Antiga mina de plom registrada l'any 1862. La mineralització és molt semblant a la de les properes mi-

Figura 27. Fluorita, mines de can Magre. 4,2 x 3,2 cm.  
Foto i col·lecció: Xavier Rodríguez.





Figura 28. Fluorita i galena, mina "Carmen". 4 x 3,5 cm.  
Foto i col·lecció: Frederic Varela.



Figura 29. Fluorita, pedrera "Balmaña". 5 x 4 i 6 x 3 cm.  
Foto i col·lecció: Frederic Varela.

nes de can Magre. La fluorita es presenta amb aspecte massiu o lleugerament granulosa i de color blanc (FIG. 28).

### Pedrera "Balmaña" (12)

Ubicació: al municipi de Tossa de Mar, a la Selva, Girona.

En aquesta pedrera, encara activa i d'on s'extreu granit per a àrids, es troben diversos filons de fluorita. Acostuma a aparèixer amb aspecte massiu, formant crostes, o botrioidal; també cristal·litzada en cristalls cúbics mil·limètrics i d'altres una mica més grossos però poc desenvolupats. El color més habitual va del blau al violeta (FIG. 29); amb menys freqüència se'n troba també de blanca o de groga.

### EL COLOR DE LA FLUORITA

El fluorur de calci pur és incolor i no presenta luminescència. Quan la fluorita té color i/o és luminescent és degut a una combinació de defectes, impureses i irradiacions.

La fluorita és un dels minerals que presenta més varietat de colors i, per a cada color, s'han proposat diverses teories que el justifiquen basades en diferents graus d'evidència experimental (Wright, 2002; Mao et al., 2015).

El color d'un mineral és degut bàsicament a que absorbeix selectivament algunes longituds d'ona de la llum que el travessa o s'hi reflecteix. Això implica que el color que observem depèn tant del mineral com de la font de llum. A la FIG. 30 es pot veure com un exemplar de fluorita de color blau-violeta de la mina "Matagalls" es veu de color blau a la llum del sol, d'un fluorescent o d'un led "blanc", mentre que el color es violeta a la llum d'una bombeta d'incandescència. Aquest fenomen (anomenat 'efecte alexandrita') té lloc en materials que tenen una banda d'absorció de

la llum visible en la zona corresponent al groc-verd, cap a 580 nm, i que transmeten tant la llum blava com la llum vermella. Com que una bombeta d'incandescència emet molta menys llum blava que un fluorescent, un led "blanc" o la llum de sol, a la llum de la bombeta el mineral es veu més vermellós. El fenomen és degut, per un costat, a la banda d'absorció característica i, per un altre, a diferències en els espectres d'emissió de les diferents fonts de llum.

L'absorció d'algunes longituds d'ona (una banda ampla centrada a 580 nm en les mostres de la FIG. 30) és deguda a què justament a aquestes longituds d'ona de la llum blanca es produeixen transicions electròniques en l'estructura del mineral, en impureses o en defectes. Hi ha altres mecanismes que poden donar lloc a color: si el mineral té una estructura en capes amb la separació adient, el fenomen d'interferències constructives i destructives origina colors; una altra contribució al color pot ser la dispersió, però tot això és relativament poc freqüent (Nassau, 1983).

El fluorur de calci pur i sense defectes no absorbeix la radiació visible, ni bona part de la radiació ultraviolada ni infraroja. Des d'un punt de vista de la transmissió òptica, aquesta substància, pura i sense defectes, té un comportament excepcional. Quan la fluorita té color, essencialment, és degut a la presència de defectes en l'estructura, que poden ser intrínsecs (vacants d'ions o substitució d'electrons per ions) o extrínsecs (defectes associats a substitució d'uns ions per uns altres). Hi ha casos però en què el color és degut al propi ió de la impuresa i al seu entorn en l'estructura, de manera que el color es modifica quan varia la càrrega de l'ió, tal com succeeix quan s'irradia la mostra. De vegades el canvi és irreversible mentre que altres vegades el color pot revertir al color inicial, en aquest darrer cas el fenomen s'anomena fotocromisme.

Com veurem, l'estructura de la fluorita facilita que hi pugui haver una varietat important de possibles

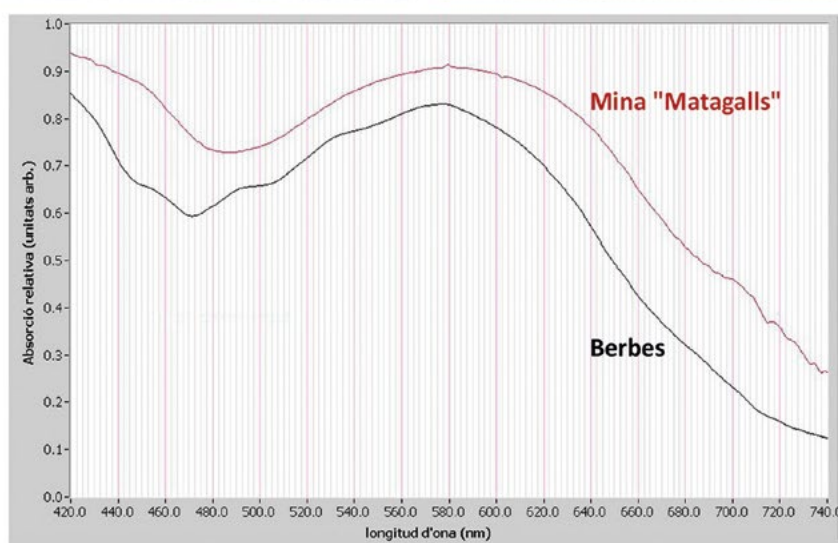


Figura 30. Dalt: la fluorita blava-violeta de la mina “Matagalls” té color blau a la llum d’un fluorescent (esquerra) i color violeta a la llum d’una bombeta d’incandescència (dreta). Fotos i col·lecció: Jesús Franquesa. A sota: espectres d’absorció de fluorites de color blau-violeta de Berbes i de la mina “Matagalls”; els espectres indiquen que aquestes fluorites transmeten tant la llum vermella com la blava. Font: Adolf Cortel.

defectes i, per això, és difícil justificar cadascun dels colors que pot presentar.

### CAUSES DELS COLORS DE LA FLUORITA

Ja s’ha dit que el fluorur de calci pur és incolor mentre que la fluorita natural es presenta amb una gran varietat de colors. Com es discutirà en els apartats següents, el color del mineral depèn essencialment dels defectes en la seva estructura cristal·lina, del contingut d’elements de les terres rares, de l’historial d’irradiació deguda a traces d’elements radioactius i de les condicions de temperatura a les que hagi estat sotmès.

A la FIG. 31 apareix un requadre amb aclariments i definicions de conceptes importants en aquest apartat.

### El paper dels elements de les terres rares

Bona part del que sabem sobre les causes del color i de la luminescència de les fluorites procedeix dels estudis fets a la dècada dels 70, en la recerca de materials adients per a la construcció de làsers basats en fluorur de calci sintètic, impurificat amb elements de les terres rares (des d’ara, ETR).

El color de la fluorita pot estar associat a ions ETR de càrrega 2+, però el més freqüent és que sigui degut a defectes de l’estructura. Molts d’aquests defectes sorgeixen en la compensació de la càrrega quan els ions  $\text{Ca}^{2+}$  són substituïts per  $\text{ETR}^{3+}$ . En canvi, la luminescència d’aquest mineral és quasi bé sempre deguda a ions ETR i no a defectes (FIG. 32 i 33).

### Ions, impureses, centres, defectes i trampes

En l'estructura de la fluorita, cada ió  $\text{Ca}^{2+}$  està envoltat de 8 ions  $\text{F}^-$  i cada ió  $\text{F}^-$  de 4 ions  $\text{Ca}^{2+}$ .

És possible que en el creixement del cristall quedin algunes posicions vacants, sobretot d'ions  $\text{F}^-$ . Aquestes posicions seran **defectes**. Com que el cristall ha de ser neutre, si falta 1 ió  $\text{F}^-$ , 1 electró pot anar a parar a la posició vacant o a un espai entre els ions de la xarxa. Els defectes intrínsecs (que no són deguts a impureses) poden ser força més complexos, com ara 2 posicions (i fins i tot 3) adjacents de  $\text{F}^-$  vacants i compensació amb 1 o més d'1 electrons. Aquests defectes intrínsecs són un tipus de **centre de color** (un centre de color és qualsevol tipus de defecte que absorbeix llum visible).

Els ions  $\text{ETR}^{3+}$  i alguns ions  $\text{ETR}^{2+}$  poden substituir al  $\text{Ca}^{2+}$  en l'estructura de la fluorita o poden ocupar espais buits en l'estructura mentre es forma el cristall. L'excés de càrrega positiva es pot compensar de diverses maneres: substitució per altres ions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{O}_2^-$ ...), electrons en posicions intersticials, defectes intrínsecs, etc. Tot això fa que l'entorn de l'ió  $\text{ETR}^{3+}$ , que hauria de ser de 8 ions  $\text{F}^-$  al seu voltant, es vegi modificat i, globalment, aquest ió ETR i els seus veïns més propers (incloent-hi defectes) es comporten com una entitat des del punt de vista òptic i espectroscòpic, independent de la resta de la xarxa cristal·lina, i també seran **centres** (de color o de luminescència). Per si això fos poc, una vegada format el cristall, els centres esmentats es poden modificar per efecte de la radiació ionitzant d'impureses radioactives: s'arrenquen electrons d'ions  $\text{F}^-$ , que poden quedar atrapats en algunes posicions (**trampes**) o poden reduir els ions  $\text{ETR}^{3+}$  a  $\text{ETR}^{2+}$ .

Un mineral pot arribar a tenir de 20 a 25 tipus de centres de color/luminescència diferents, però només 1 o 2 són predominants. Per la mida i càrrega dels seus ions i la seva disposició en la xarxa cristal·lina, la fluorita és especialment propensa a tenir força varietat de centres. El color i la luminescència del mineral dependran del tipus i concentració d'aquests centres.

Quan la fluorita s'escalfa, les vibracions de la xarxa cristal·lina i l'energia que es comunica als electrons atrapats en trampes fan que aquests es puguin alliberar i es puguin recombinar amb vacants o amb ions, amb la qual cosa s'emet llum (termoluminescència) i el mineral pot perdre el color.

Figura 31. Definició de conceptes i aclariments: ions, impureses, centres, defectes i trampes. Font: Adolf Cortel.

Les terres rares inclouen 17 elements químics: escandi (Sc), itri (Y), lantà (La) i els 14 elements anomenats lantànids, des del ceri (Ce, nombre atòmic 58) fins al luteci (Lu, nombre atòmic 71). El prometi (Pm) és l'únic artificial (per desintegració radioactiva).

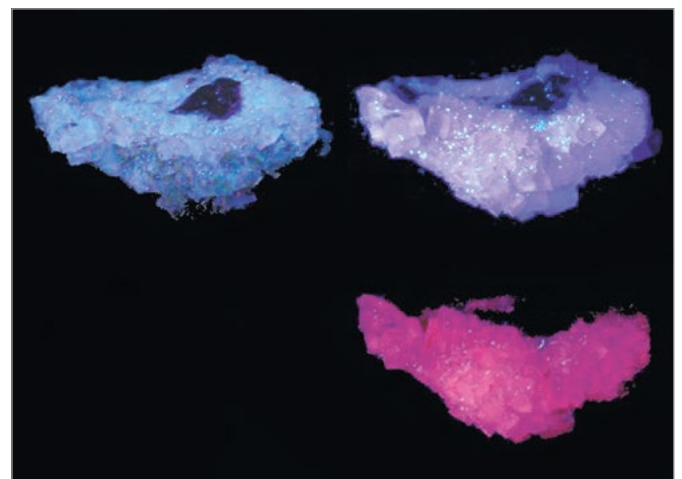
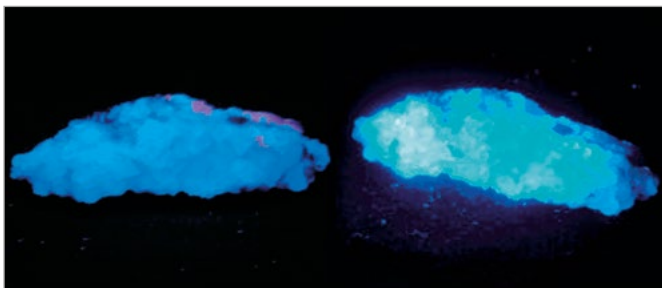
Com que la concentració dels ETR en els minerals té una gran variabilitat (Naldrett et al., 1987), sovint el seu contingut s'expressa en forma de gràfica on es representa el quocient entre la concentració de l'element en el mineral i la concentració de l'element en les condrites (tipus molt especial i poc abundant de meteorits amb una composició que se suposa que correspon a la composició primordial a partir de la qual es va formar la Terra) (FIG. 34 i 35). Aquestes gràfiques mostren si en els processos geoquímics que han originat el mineral

hi ha hagut enriquiment o empobriment en alguns d'aquests elements, i es poden relacionar amb la gènesi del mineral. A la FIG. 35 s'aprecia clarament com, en totes les mostres, la concentració dels ETR és més gran que en les condrites i que hi ha una anomalia negativa de l'europi (Eu), ja que el seu contingut és unes 10 vegades menor del que correspondria (Magotra et al., 2017).

Els ETR formen ions de càrrega positiva (cations), essencialment en l'estat d'oxidació +3, i tenen un radi iònic

Figura 33. Fluorescència de la fluorita groga de la mina "María Magdalena". Dalt-esquerra: amb una làmpada UV d'ona curta; dalt-dreta: amb una d'ona llarga; sota-dreta: amb un filtre groc per a bloquejar la llum blavosa que emet la làmpada d'ona llarga i poder observar millor la fluorescència rosada del mineral. Fotos: Adolf Cortel; mostra: Frederic Varela.

Figura 32. Fluorescència d'una fluorita verda de la pedrera "Berta". Esquerra: amb una làmpada UV d'ona curta; dreta: molt més intensa, amb una làmpada UV de mercuri d'ona llarga. El responsable de la fluorescència blau-violeta de la fluorita és l'ió  $\text{Eu}^{2+}$ . Fotos i mostra: Adolf Cortel.



Condrites (ppm)	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
	,235	,603	,089	,452	-	,147	,056	,197
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
	,036	,243	,056	,159	,024	,163	,024	

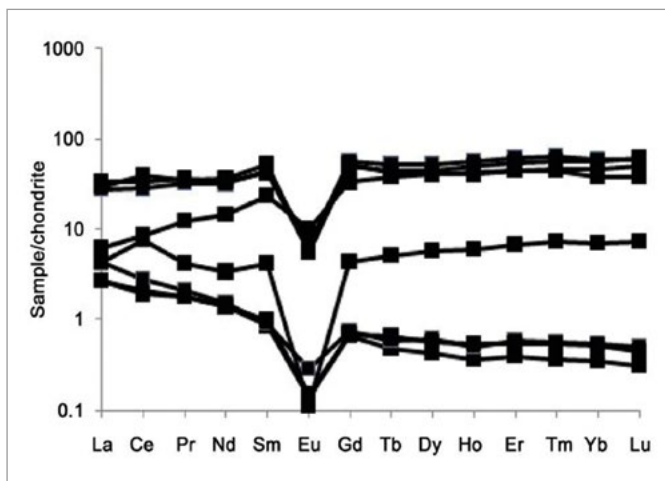
Figura 34 . Abundància dels elements de les terres rares (sense Y i Sc) (en ppm, equivalent a grams per tona) en les condrites. Taula: Adolf Cortel; font: Sidike, 2000.

una mica més petit que el del  $\text{Ca}^{2+}$ ; per això, sovint es troben substituïnt a aquest element en la xarxa cristal·lina dels minerals, entre ells la fluorita (Naldrett et al., 1987). En aquest mineral, la substitució (incloent-hi altres ions a més dels ETR), no supera l'1% (Mao et al., 2015). De tots els ETR, només Sm, Eu i Yb es poden incorporar directament a l'estructura com a ions de càrrega 2+.

Quan un ió ETR amb càrrega 3+ s'ha incorporat a la xarxa de la fluorita l'excés de càrrega positiva respecte el  $\text{Ca}^{2+}$  s'ha de compensar d'alguna manera. Hi ha diverses possibilitats, entre elles les més comuns són: incorporació d'un ió  $\text{F}^-$  extra en un interstici de la xarxa cristal·lina, substitució d'un ió  $\text{F}^-$  per un ió  $\text{O}^{2-}$  (especialment en fluorites d'origen hidrotermal) o substitució d'un ió  $\text{Ca}^{2+}$  per un ió  $\text{Na}^+$ .

Pel que fa a la càrrega dels ions ETR, en experiments d'irradiació amb raigs X i amb radiació UV d'ona curta de fluorites sintètiques dopades amb ions  $\text{ETR}^{3+}$ , s'ha comprovat que es provoca una reducció de l'estat 3+ al 2+. Aquests experiments suggereixen que la irradiació natural, produïda per petites quantitats d'elements radioactius presents en la fluorita o en les roques properes, pot produir aquesta reducció dels  $\text{ETR}^{3+}$  a l'estat 2+, que afecta tan al color com a la luminescència del mineral.

Figura 35: Concentració dels ETR (sense Y i Sc) en relació a les condrites en fluorites associades a magmatisme fèlsic. Si la concentració d'aquests elements en un mineral fos la mateixa que en les condrites, la gràfica seria horitzontal, amb un valor d'1 per a tots ells. Font: Magotra v, 2017.



## Estructura, centres F i col·loides de calci en la fluorita

Si deixem un moment de banda la fluorita i considerem estructures més senzilles, com les dels halogenurs de metalls alcalins, s'ha demostrat que quan cristalls de clorur de sodi o de potassi (o els minerals halita i silvina) es sotmeten a l'acció del vapor dels metalls sodi o potassi, respectivament, apareix color (Halim, 1979). El color és degut al que s'anomenen centres F de color (*Farbzentrum*): un àtom del metall allibera un electró que es mou per la xarxa fins que ocupa una vacant d'ió  $\text{Cl}^-$ . La presència d'electrons atrapats en una vacant de la xarxa fa que el cristall, que d'una altra manera seria incolor, absorbeixi algunes longituds d'ona de la llum visible, fent que el clorur de sodi agafi color taronja i el clorur de potassi color violeta. S'ha comprovat que les zones acolorides poden migrar al llarg del cristall si aquest se sotmet a una temperatura alta (d'uns 200-300 °C) mentre s'aplica un camp elèctric que fa moure els electrons. Els centres F no són els únics centres de color en els halogenurs dels metalls alcalins, però són els més freqüents.

La sal comuna irradiada fortament amb raigs X o raigs gamma també agafa color taronja: els raigs X provoquen l'expulsió d'electrons dels ions  $\text{Cl}^-$ , que poden quedar en intersticis de la xarxa cristal·lina o anar a parar a vacants d'ions halogenur formant centres F. Tal com succeeix en l'exposició als vapors dels metalls, aquests electrons absorbeixen la llum de color violeta i la llum transmesa és de color taronja. Si la sal taronja irradiada s'escalfa, les vibracions de la xarxa i l'energia comunicada als electrons els permet sortir de les vacants que ocupaven, que funcionen com "trampes", per a recombinar-se amb ions, donant lloc a l'emissió de llum (termoluminescència) i la sal torna a ser incolora (es poden veure experiments d'aquest fenomen a

Figura 36. Creació de centres F de color en cristalls inicialment incolor d'halita i silvina, en el buit i sotmesos a la descàrrega d'una bobina de Tesla. Foto i mostres: Adolf Cortel.



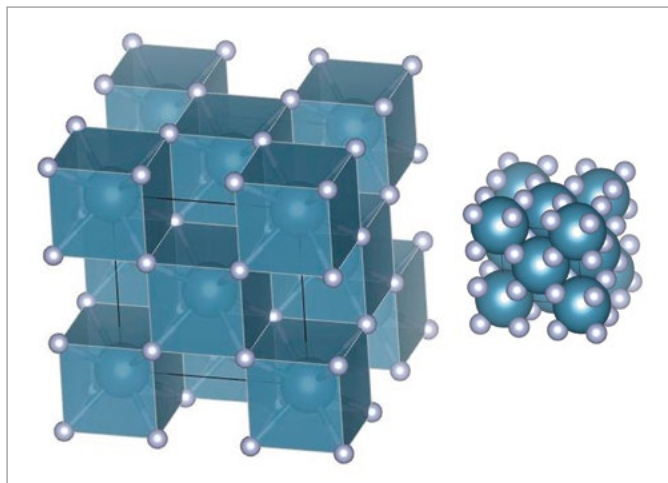


Figura 37. Estructura de la fluorita. Els poliedres de coordinació (esquerra), mostren l'estructura amb cubs alternats buits i plens amb l'ió  $\text{Ca}^{2+}$  (esferes grans). Dibuix: Adolf Cortel (amb el software VESTA).

[https://chem.beloit.edu/edetc/background/F\\_center/index.htm](https://chem.beloit.edu/edetc/background/F_center/index.htm). Els centres F dels halogenurs alcalins es poden crear amb relativa facilitat, fins i tot amb la descàrrega d'una bobina de Tesla en un tub que conté la mostra al buit, tal com es pot veure a la FIG. 36, on cristalls d'halita i silvina agafen color taronja i violeta, respectivament (Cortel, 2021).

Al contrari del que succeeix en els clorurs de sodi i de potassi, on el tipus majoritari de defecte que origina color són els centres F, l'estructura de la fluorita pot presentar tota una varietat de defectes estructurals, cadascun d'ells associat a color (Wright, 2002). L'estructura, tal com s'aprecia a la FIG. 37, es pot considerar una xarxa formada per cubs "plens" i "buits" alternats. En els cubs "plens" hi ha un ió  $\text{F}^-$  a cada vèrtex i un ió  $\text{Ca}^{2+}$  al centre (envoltat de 8 ions fluorur), mentre que en els cubs "buits" no hi ha l'ió  $\text{Ca}^{2+}$ . Més que espais intersticials, es tracta d'autèntics "forats" on hi poden anar a parar ions d'impureses, ions fluorur, ions moleculars  $\text{F}_2^-$ , ions que contenen oxigen, electrons, etc. A més d'aquests "forats", l'estructura pot contenir posicions vacants, normalment d'ió fluorur, que també són susceptibles de ser ocupades per electrons o per altres ions.

D'una forma similar al que succeeix en els halogenurs alcalins, els defectes més senzills de la fluorita són els centres F, on un electró ocupa una vacant d'ió  $\text{F}^-$ . Aquesta vacant pot ser una imperfecció en el creixement del cristall o es pot haver originat degut a la radiació d'elements radioactius, especialment a temperatura alta. La presència d'algunes impureses, com ara  $\text{Na}^+$  facilita la formació de centres F. Cada ió  $\text{Na}^+$  que s'incorpora a l'estructura en lloc de  $\text{Ca}^{2+}$  significa una càrrega positiva menys que es pot compensar si no s'incorpora un ió fluorur a la xarxa, deixant una vacant. Les vacants d'ions fluorur permeten que quan la fluorita s'irradia o es bombardeja amb electrons, aquests ocupin les vacants i es formin centres F. Quan es volen crear centres F en una fluorita sintètica, un mètode és preparar-la

amb una barreja de fluorur de calci i de sodi. Pel que fa a les fluorites naturals, un creixement ràpid del cristall suposa que hi hagi més defectes (entre ells vacants d'ió fluorur) i el cristall serà propens a la formació de centres F degut a la irradiació natural.

L'estructura de la fluorita també té una altra propietat remarcable: si imaginem que es treuen tots els ions  $\text{F}^-$  de la xarxa deixant només els ions  $\text{Ca}^{2+}$  en les seves posicions, la distribució d'aquests ions i les seves distàncies són les mateixes que les que hi ha en el calci metàl·lic. Si se substituïssin tots els ions  $\text{F}^-$  de la fluorita per electrons, el que es tindria seria calci metàl·lic: una xarxa cúbica d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  dins d'un "mar" d'electrons. Aquest fet, que no té cap equivalent dins dels halogenurs dels metalls alcalins, permet que en una regió de la fluorita especialment rica en centres F, irradiada d'una forma natural o artificialment, o bombardejada amb electrons accelerats, es puguin formar petites zones on el que hi ha és calci metàl·lic. En el bombardeig amb electrons, que es pot efectuar fàcilment en el laboratori, a més d'injectar-se electrons a l'estructura hi ha un escalfament important de la superfície bombardejada que permet la migració d'ions fluorur cap a altres posicions, deixant al seu lloc electrons (centres F). Els àtoms de fluor que s'han mogut es poden combinar entre ells formant  $\text{F}_2$  o ions moleculars  $\text{F}_2^-$  que ocupen els buits de l'estructura, normalment en una orientació concreta, i això comunica un grau d'asimetria que la fluorita no tindria, de manera que interactua de forma diferent segons la direcció de polarització de la llum (McLaughlan et al., 1968; Bennevit, 1995; Lebret et al., 2004).

S'ha descrit, però no s'ha pogut comprovar en cap de les mostres estudiades, que quan es trenca una fluorita de color fosc (color habitual de les fluorites que han estat fortament irradiades) es nota una olor característica. En alguns casos s'ha demostrat que es tracta de fluor gas ( $\text{F}_2$ ): els àtoms de fluor que s'han mogut es combinen amb altres àtoms de fluor o ions fluorur i formen molècules de  $\text{F}_2$  i ions  $\text{F}_2^-$  atrapats dins l'estructura. Globalment es pot interpretar que el bombardeig amb electrons provoca la descomposició de la fluorita i la destrucció local de la xarxa cristal·lina segons la reacció:  $\text{CaF}_2 \rightarrow \text{Ca} + \text{F}_2$ . Per tant, no és sorprenent que el fluor atrapat dins l'estructura s'alliberi quan els cristalls es trituren.

Les petites regions riques en centres F formen, globalment, un col·loide de calci metàl·lic dins del cristall. Les partícules del col·loide tenen una mida variable, que depèn de la temperatura a la qual s'han format, d'unes desenes de nm. Localment formen una xarxa cristal·lina independent de la de la fluorita i, degut a la seva mida tan petita, no provoquen opal·lescència. L'absorció de la llum d'aquests col·loides depèn de la seva mida però el més freqüent és que tingui lloc en la regió del verd, amb la qual cosa el color transmès (el complementari) és el blau-violeta. Aquesta és la principal causa de color en la fluorita de Berbes (Astúries).

Una particularitat d'aquests col·loides de calci és la



Figura 38 Zonació blau-violeta que apareix en la fluorita incolora de la mina "Matagalls" quan es bombardeja amb electrons. Foto: Adolf Cortel; mostra: Jesús Franquesa.

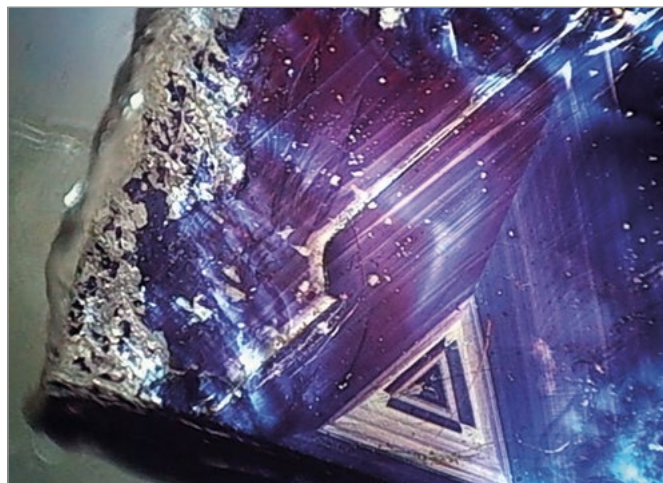


Figura 39. Zonació blau-violeta que apareix en la fluorita incolora de la mina "Matagalls" quan una làmina exfoliada segons el pla [111] es bombardeja amb electrons. Foto: Adolf Cortel; mostra: Jesús Franquesa.

seva estabilitat tèrmica. En el laboratori les fluorites que els contenen es poden escalfar a una temperatura força alta al llarg d'hores sense perdre el color, que tampoc es modifica per l'acció de la radiació UV: amb un escalfament molt prolongat a uns 175 °C s'acaba perdent el color; en el laboratori, escalfant-les a 460 °C, després de 6 hores (Berman, 1955) hi ha mostres que no s'han descolorit del tot. Cal esperar que si s'ha format calci col·loïdal degut a la creació de zones riques en centres F, la fluorita també contingui centres F individuals o altres centres relacionats.

Les FIG. 38 i 39 mostren la coloració violeta superficial produïda artificialment en una fluorita inicialment incolora de la mina "Matagalls": una làmina corresponent a l'exfoliació en el pla [111] s'ha polit en les dues cares i una d'elles s'ha bombardejat amb electrons accelerats a 60 keV. Com que la formació de calci col·loïdal està associada a una concentració inicial elevada de defectes, que facilita la creació de zones amb molts centres F, les franges que es veuen a les FIG. 38 i 39 indiquen una zonació, invisible en el cristall original, deguda a diferents concentracions de defectes en els plans de creixement ([100] i equivalents), que corresponen als cristalls cúbics. S'ha comprovat que, tal com s'havia descrit prèviament (Dickson, 1980) hi ha un pleocroisme dèbil blau-violeta, que no té res a veure amb l'efecte alexandrita, en les franges de color quan es gira la mostra en un microscopi petrogràfic. Només es colora una capa molt fina, de pocs micròmetres, que correspon al poder de penetració dels electrons accelerats.

Sigui quin sigui el seu color inicial, totes les fluorites bombardejades amb electrons accelerats donen lloc al mateix tipus de coloració violeta deguda al calci col·loïdal. El que varia és la facilitat amb que apareix el color:

- Les fluorites incolores de la mina "Matagalls" i de la mina "San Ramón" són, de totes les que s'han irradiat, les que es coloren més intensament.

- La de la pedrera "Berta" agafa un color violeta molt tènue després de molta estona exposada als electrons.
- En la de Singuerlín no s'ha apreciat cap coloració.
- Les fluorites incolores de Berbes (Astúries) i de la mina "Elisita" de Sallent de Gállego (Osca) també es coloren al cap d'una bona estona, i la primera, amb zonació.

També ha resultat interessant verificar com la fluorita verda de Weardale (Durham, Anglaterra) es colora uniformement mentre que els petits cristalls de quars que hi ha enganxats a les seves cares romanen incoloros. La formació de col·loïdes de calci en la fluorita "natural", comunicant una coloració uniforme a tot el cristall, com succeeix en la fluorita de Berbes, pot ser deguda a les partícules beta (electrons emesos a una velocitat propera a la de la llum) emeses per elements radioactius en els fluids on han crescut els cristalls.

Cal afegir que l'espectre d'absorció del calci col·loïdal en la regió visible és molt similar al d'altres defectes (comparar els espectres d'absorció de la fluorita blava de la mina "Matagalls" i de Berbes, de la FIG. 30). El color de la de Berbes és degut a calci col·loïdal i no es modifica ni amb radiació UV d'ona curta ni amb escalfament en una placa a 250 °C al llarg de 15 minuts. En canvi, la de color blau-violeta de la mina "Matagalls" és extraordinàriament sensible a la llum del sol, a la radiació UV i a l'escalfament. Per tant, malgrat la similitud en els espectres d'absorció (en la regió visible), els defectes responsables són diferents. S'ha pogut comprovar que algunes mostres de color blavós de la mina "Matagalls", que es descoloren a la llum del sol, mostren clapes de color violeta resistents al descoloriment que, molt probablement, corresponen a zones amb col·loïdes de calci. Aquesta ha estat l'única fluorita catalana on hem comprovat que el color, encara que sigui parcialment, és degut al calci col·loïdal.

## Altres defectes intrínsecs de la fluorita

Els centres F de color, considerats individualment, són defectes estructurals simples si es comparen amb altres centres que es troben a les fluorites i que també originen color. Pel que fa als defectes intrínsecs (sense que hi intervinguin àtoms diferents de Ca i F), n'hi ha un petit repertori. Cadascun d'ells està associat a algun tipus de compensació de càrrega per a mantenir la neutralitat del cristall (Marfunin, 1979; Huisinga, 1999) i corresponen només a canvis en la xarxa d'ions fluorur i no a la d'ions calci. En la fluorita els més importants són:

- Parelles electró-buit: la radiació allibera un electró d'un ió fluorur que es mou en els buits de la xarxa; l'àtom neutre de fluor roman al seu lloc.
- F: vacants d'ió F<sup>-</sup> ocupades per un electró.
- F': vacants d'ió F<sup>-</sup> ocupades per dos electrons en lloc d'un.
- F<sub>2</sub><sup>-</sup> (o M): dos centres F adjacents, cadascun amb un electró (els centres F<sub>2</sub><sup>-</sup> també s'anomenen centres M).
- R: tres centres F adjacents en un pla [111].
- H: un àtom de fluor en un interstici de la xarxa formant un enllaç covalent amb un ió fluorur (és a dir, un ió molecular F<sub>2</sub><sup>-</sup>), amb l'enllaç al llarg de l'eix <111>.
- I: un ió fluorur en un interstici (dins dels cubs buits de la xarxa).
- V<sub>k</sub>: un ió molecular F<sub>2</sub><sup>-</sup> orientat en la direcció <100>.

## Centres de color associats a impureses

A més dels defectes intrínsecs anteriors s'han de considerar els centres associats a impureses, sobretot ions ETR de càrrega 3+ i 2+ que poden substituir al Ca<sup>2+</sup> en la xarxa cristal·lina. També s'ha de considerar que hi ha ions amb oxigen que poden ocupar posicions vacants de fluorur o buits de la xarxa. La combinació d'impureses amb diferents càrregues elèctriques i dels nombrosos defectes amb fluor, oxigen o electrons dona lloc a tot un repertori de defectes, alguns dels quals es mostren a la FIG. 40. S'ha de considerar que com que la càrrega elèctrica s'ha de conservar, la presència d'ions amb càrregues diferents de la de Ca i F (2+ i 1-) suposa forçosament que el canvi en la càrrega elèctrica s'ha de compensar d'alguna manera. El gran nombre de possibilitats és la causa de la complexitat que suposa la interpretació dels colors i la luminescència de la fluorita.

És raonable que s'hagin volgut assignar els diferents colors de la fluorita a diferents tipus d'impureses. En primer lloc, s'ha de dir que és veritat que alguns ETR donen lloc a colors específics en el mineral. Així, se sap que els ETR trivalents no tenen bandes d'absorció intenses de la llum visible, per tant, modifiquen molt poc el color de la fluorita; en canvi, uns quants

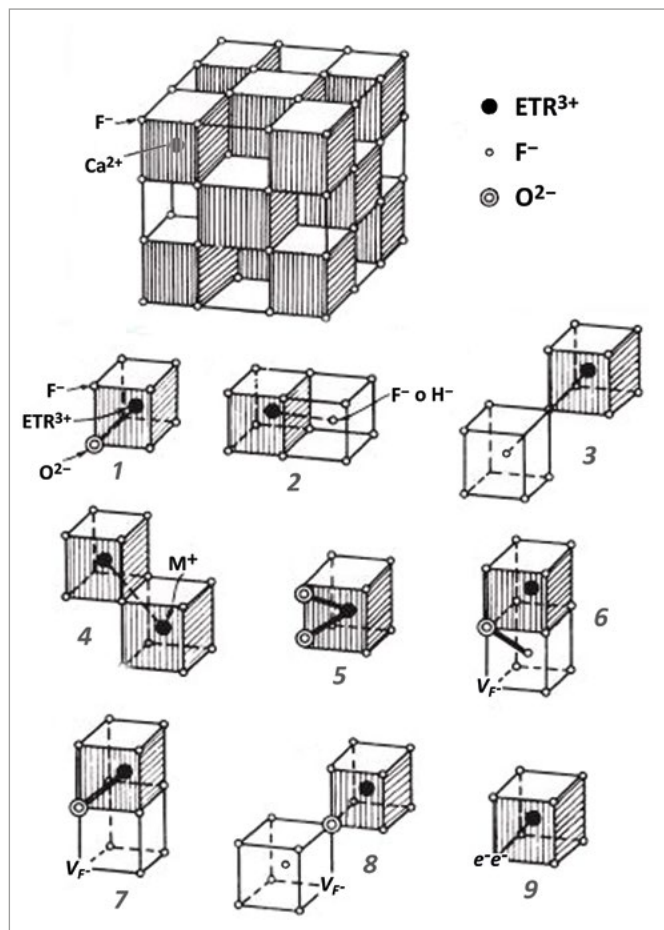


Figura 40. Diferents defectes associats a la compensació de l'excés de càrrega positiva (+1) quan un ió Ca<sup>2+</sup> ha estat substituït per un ió ETR<sup>3+</sup> en la fluorita: 1) amb un ió O<sup>2-</sup> en lloc d'un F<sup>-</sup>; 2 i 3) amb un ió F<sup>-</sup> (o amb un ió hidrur, H<sup>-</sup>) en una posició intersticial; 4) amb un ió qualsevol (M) de càrrega +1 que substitueix un ió Ca<sup>2+</sup> en una posició veïna; 5) amb dos àtoms d'oxigen formant l'ió molecular O<sub>2</sub><sup>3-</sup>; 6 a 8) amb combinacions de grups OF i OF<sub>2</sub> amb o sense vacants de F<sup>-</sup> (V<sub>F</sub><sup>-</sup>); 9) amb dos electrons (e<sup>-</sup>) en lloc d'un F<sup>-</sup>.  
Font: modificada de Marfunin, 1979.

ions divalents ETR<sup>2+</sup>, entre ells el Sm<sup>2+</sup>, tenen bandes d'absorció importants i poden originar colors relativament intenses, en verd en aquest cas. La reducció en la càrrega d'alguns ions ETR, degut als electrons que s'alliberen quan algunes fluorites s'irradien, fa que canviï el seu color, en alguns casos d'una manera reversible, tal com s'explica més endavant. S'ha d'advertir, però, que en els casos on s'ha pogut assignar clarament un color a ions d'impureses ETR, s'han fet amb mostres de fluorita sintètica dopades només amb un d'aquests elements i irradiades per a comprovar com el canvi en la càrrega dels ions fa canviar el color. En els minerals, on pràcticament tots els ETR hi són presents, tal com s'aprecia en les anàlisis que es poden veure més endavant, i amb una càrrega elèctrica que sovint es desconeix, l'assignació d'un color a una impuresa pot ser molt aventurada. A més de les terres rares, la fluorita també pot incorporar ions poliatòmics, com ara O<sub>2</sub><sup>3-</sup> i O<sub>3</sub><sup>-</sup>, que tenen bandes

d'absorció en la regió de la llum visible i donen lloc a color. Globalment, al marge d'aquests ions responsables de color, és molt més freqüent que els colors de la fluorita siguin deguts als diferents tipus de defectes presents.

Quan la gran varietat de defectes i les diferents càrregues de les impureses es combinen amb la irradiació natural i un historial tèrmic del mineral (Naldrett et al., 1987; Bill et al., 1978), esbrinar la causa del color pot ser una tasca força complicada. El color blau clar de les fluorites s'ha associat a centres F o F' adjacents a ions  $Y^{3+}$ ; el color rosa a un centre  $YO_2$  que correspon a una posició amb  $O_2^{3-}$  estabilitzada amb un ió  $Y^{3+}$ , i s'ha comprovat que el comportament òptic i magnètic de fluorites grogues es degut a l'ió  $O_3^-$  (sovint també amb  $O_2^-$ ) que substitueix a dos ions F- de l'estructura (Bill et al., 1978).

En qualsevol cas, si es vol justificar el color d'una fluorita determinada s'hauria de determinar quina entitat (defecte, ió, i en aquest darrer cas en quin estat d'oxidació) és la que origina l'absorció d'una banda (o més d'una) de la llum visible en l'espectre. Com que aquestes bandes espectrals són amples i sovint hi ha superposició de les que corresponen a diferents defectes que coexisteixen en la mostra, en general les tècniques espectroscòpiques són insuficients per a determinar els defectes presents i s'ha de recórrer a ESR (de l'anglès *Electron Spin Resonance*, també anomenada EPR, d'*Electron Paramagnetic Resonance*) (Marfunin, 1979) on es determinen les propietats magnètiques, que són diferents en els electrons desaparellats que tenen diferents entorns. La seva complexitat la deixa fora de l'abast dels aficionats i no s'ha trobat cap referència a que ningú l'hagi emprat per esbrinar els defectes en fluorites de Catalunya. Per tant, totes les afirmacions que es puguin fer sobre les causes del color d'aquestes fluorites, com ara que el color blau de les fluorites de la mina "Matagalls" sigui degut a centres F adjacents a ions  $Y^{3+}$ , tal com succeeix en altres fluorites blaves, o que el color verd de la fluorita de la pedrera "Berta" es pugui assignar a  $Sm^{2+}$ , només es poden considerar especulacions raonables que s'haurien de confirmar.

En fluorites sintètiques s'ha comprovat que la irradiació és essencial per a la formació de centres de color. La dosi de radiació corresponent a 1 ppm d'urani (1g/t) trigaria desenes de mil·lers d'anys a acolorir una fluorita. Com que a una temperatura relativament baixa hi ha un descoloriment tèrmic (pèrdua de color degut a l'alliberament d'electrons de les seves trampes i destrucció dels centres de color), si el color persisteix és a causa de la irradiació constant de la fluorita per la presència permanent d'elements radioactius (urani o tori) en el mineral i no a un únic episodi d'irradiació (Naldrett et al., 1987). Cal remarcar, però, que el cas del color degut a col·loides de calci és especial ja que la seva estabilitat tèrmica és molt alta. El color de la fluorita irradiada, natural o sintè-

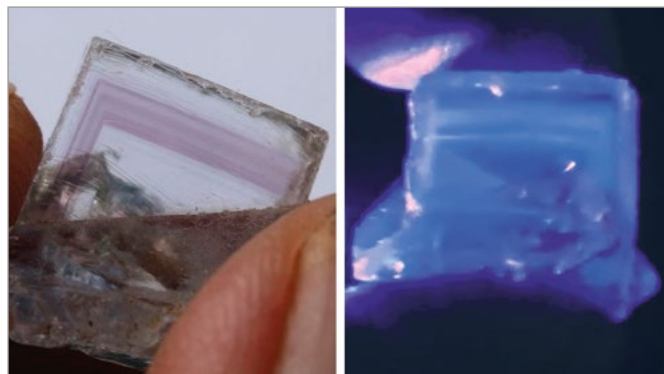


Figura 41. Zonació en la fluorescència d'una fluorita de Weardale. Esquerra: amb llum visible (foto: Roger Curry; font: Curry, 2018); dreta: observada amb una làmpada UV d'ona llarga (captura pantalla: Adolf Cortel; font: vídeo a Youtube de LateralScience).

tica, sense impureses, és blau o violeta. Un color molt més fosc indica un entorn on la irradiació del mineral ha estat molt alta.

En moltes fluorites zonades, com ara les de Berbes, el contingut d'ETR varia molt poc d'una zona a una altra. Les fluorites d'Asturies s'han estudiat amb LA-ICP-MS (de l'anglès *Laser-Ablation Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry*), que permet detectar traces d'ETR, i s'ha comprovat que no hi ha diferències significatives en la composició de les bandes de creixement de diferents colors (Vázquez, 2014). En aquests casos la diferència de color no és deguda a canvis en la concentració d'impureses sinó a la de defectes, que té lloc quan varia la velocitat de creixement del cristall: un creixement més ràpid suposa una concentració de defectes més gran i, després de la irradiació natural, un color diferent al d'altres zones que han crescut a menor velocitat. També és cert que hi ha fluorites, com ara les de Weardale, on hi ha zonació deguda a canvis en la concentració d'ETR, degut a canvis en la composició del líquid a partir del qual s'han format. Com que l'ió  $Eu^{2+}$  és el responsable de la fluorescència blau-violeta del mineral, l'observació amb una làmpada UV d'ona llarga, tal com es veu a la FIG. 41, permet detectar fàcilment si hi ha zonació deguda a canvis en la concentració d'aquest ió al llarg del creixement del cristall (Curry, 2018; Fisher, 2013). En les fluorites de Catalunya que s'han estudiat no s'ha vist cap zonació que correspongui a aquesta situació.

## PROPIETATS I COMPOSICIÓ QUÍMICA EN FLUORITES

El comportament, pel que fa al color i la luminescència, de les mostres de fluorita de Catalunya que s'han estudiat es resumeix a la FIG. 42. S'ha verificat que totes són fluorita analitzant-les amb LIBS (de l'anglès *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*), on es detecta molt bé la presència de F i de Ca (FIG. 43).

Mostra	Localitats	Color llum natural	Fluorescència (color)		Termoluminescència	Triboluminescència
			Ona curta - 254 nm -	Ona llarga - 365 nm -		
1	mina "María Magdalena"	groc clar	dèbil (blanc grogós)	moderada (rosa*)	dèbil	no
2	grup miner "La Martorellense"	incolor	no	dèbil	dèbil	**
3	pedrera "Berta"	verd clar	intensa (blau-violeta)	molt intensa (blau-violeta)	intensa	moderada
4	afloraments de Singuerlín	verd clar	moderada (blau)	intensa (blau-violeta)	intensa	dèbil
5	mina "Teresita"	incolor	no	dèbil (taronja*)	dèbil	dèbil
6	pedrera de can Rovira	incolor	no	dèbil (blau-violeta)	moderada	**
7	mina "Gato"	verd clar	intensa / blau	intensa (blau-violeta)	intensa	moderada
8A	mina "Matagalls"	blau-gris	dèbil (blau-violeta)	moderada (blau)	intensa	dèbil
8B		incolor	dèbil (rosa)	dèbil (rosa*)	intensa	no
9A	mina "San Ramón"	incolor	no	molt dèbil (-)	moderada	**
9B		blau-gris	dèbil (rosa)	intensa (rosa*)	moderada	no
10	mines de can Magre	groc-taronja	dèbil (blanc grogós)	molt dèbil (-)	intensa	no
11	mina "Carmen"	incolor	molt dèbil (rosa)	moderada (blau-violeta)	dèbil	dèbil
12	pedrera "Balmaña"	incolor	no	no	moderada	no

\* color observat a través d'un filtre groc // \*\* no s'ha pogut observar

Figura 42. Resum del color i la luminescència de les fluorites estudiades en aquest treball. L'ordre és el mateix que al mapa de la figura 1. Taula i font: Adolf Cortel.

Pel que fa als ETR d'aquestes fluorites, les tècniques més usuals d'anàlisi elemental, com ara SEM-EDS, no són adients ja que el seu contingut és massa baix. A la FIG. 44 apareix l'espectre EDS d'una fluorita groga d'Astúries on hi predominen els senyals del Ca i del F; també hi apareix Y, present en una proporció aproximada del 0,5 % en pes (5.000 ppm). Els sen-

yals deguts a aquest element són molt petits i la relació quantitativa és poc fiable, però confirmen la presència d'itri en aquesta fluorita. En les anàlisis fetes amb LA-ICP-MS de fluorites grogues asturianes s'ha comprovat que el nivell de terres rares és molt baix i només s'hi detecta Y, en molt menor quantitat Ce i, en algun cas, Nd (Vázquez, 2014). Aquest predomini de

Figura 43. Anàlisi LIBS d'algunes de les fluorites estudiades. En aquesta regió s'observen moltes línies espectrals del calci; les bandes cap a 603 i 623 nm corresponents a l'espècie molecular CaF. La tècnica no és prou sensible per a detectar els ETR, que hi són en una concentració molt baixa. Font: Adolf Cortel.

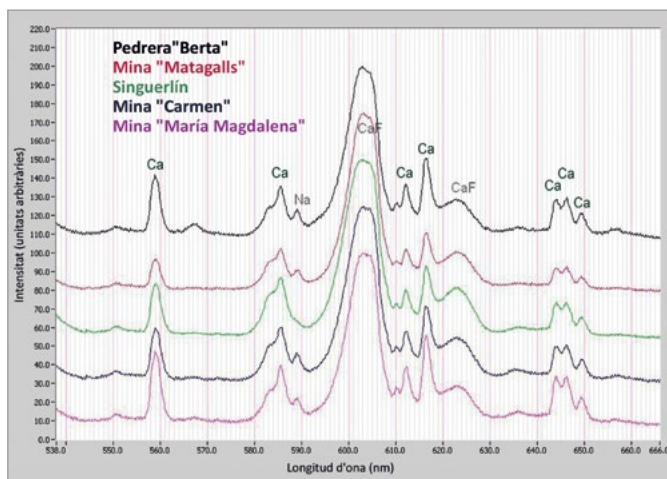
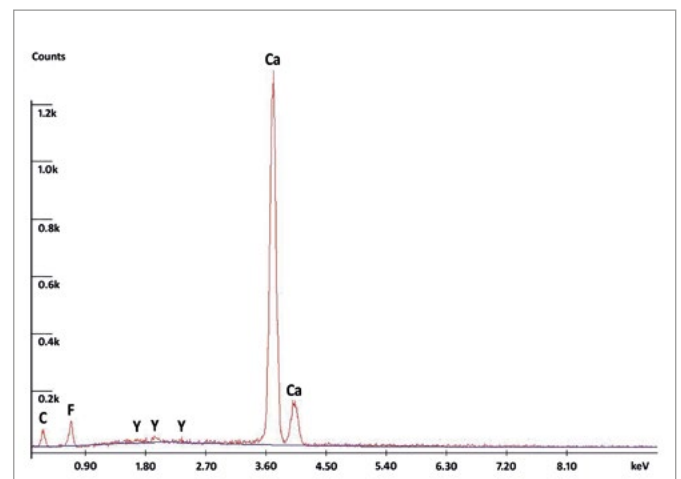


Figura 44. Espectre EDS d'una fluorita groga d'Astúries (que es va fer servir com a patró per a verificar el calibrat del fluor en l'instrument) on apareixen petits senyals deguts a l'itri. Font: Adolf Cortel.



l'itri com a impuresa suggereix que aquest element pugui estar associat a defectes que originen aquest color, però això no s'ha pogut confirmar.

En general, l'anàlisi del contingut d'ETR de les fluorites requereix tècniques sensibles que permetin mesurar concentracions de parts per milió (ppm, equivalent a grams per tona, g/t), com ara absorció atòmica o ICP-MS. Fa anys que es van analitzar les del filó 'Rigròs' de les mines de Sant Marçal (Canals, 1989) amb els resultats que es mostren a la FIG. 45. Per a aquest article s'ha analitzat, amb la mateixa tècnica, el contingut de terres rares de les fluorites de la pedrera "Berta" i de Singuerlín. A la FIG. 46 hi ha els resultats de les anàlisis i la comparació amb altres mostres de fluorita i d'una apatita de Jumilla (Múrcia), especialment rica en ETR. En aquesta figura s'observa clarament com el contingut relatiu de terres rares segueix la regla de Oddo-Harkins: si es comparen els elements de la sèrie dels lantànids (nombre atòmic de 58 a 71), els de nombre atòmic parell tenen una abundància més gran que els elements adjacents de nombre atòmic senar. De les fluorites d'aquesta figura, les del filó 'Rigròs' són les que tenen un contingut d'ETR més baix. L'apatita de Jumilla té un percentatge molt més alt de terres rares, uns 16 kg/t, que les fluorites.

A la FIG. 47 apareix, per a les fluorites del filó 'Rigròs', de la pedrera "Berta" i de Singuerlín, el contingut dels diferents ETR en relació al seu contingut en les condrites. Les dades del filó 'Rigròs' corresponen a una mostra aproximadament representativa del promig del conjunt de les que es van mesurar (Canals, 1989). Pel que fa a l'anàlisi de les de Singuerlín i de la pedrera "Berta", cal advertir que només s'ha analitzat una mostra de cada localitat; l'anomalia de l'Eu observat en la segona s'hauria de confirmar en altres mostres.

On l'enriquiment en ETR respecte les condrites és més gran és a la fluorita de Singuerlín (en un factor entre 500 i 100), seguida de la fluorita de la pedrera "Berta", amb factors entre 400 i 10, més alts que els de les del filó 'Rigròs', amb factors entre 30 i 3. La comparació de les anàlisis dels ETR d'aquestes fluorites assenyalen que:

	19.0	20.2	20.3	20.4	20.6	20.8	22
La	8.40	9.27	4.75	9.27	3.33	8.94	6.64
Ce	14.87	19.35	15.30	12.14	13.20	22.46	12.07
Pr	2.28	2.64	2.21	2.09	1.82	3.31	2.03
Nd	12.68	13.32	16.05	12.79	15.33	20.95	12.05
Sm	5.90	6.50	7.03	5.40	5.18	8.52	6.38
Eu	2.42	2.44	3.14	2.28	2.47	3.97	2.46
Gd	9.67	11.14	13.31	8.81	8.86	16.31	10.76
Dy	7.47	11.31	11.94	6.84	7.26	13.59	9.29
Ho	1.49	2.19	2.24	1.34	1.46	2.46	1.78
Er	3.04	4.43	3.91	2.85	1.77	5.18	3.51
Yb	1.16	1.70	1.23	1.70	0.93	1.59	1.07
Lu	0.12	0.18	0.15	0.09	0.14	0.17	0.10

Figura 45. Anàlisi ICP-MS d'algunes fluorites del filó 'Rigròs'. Les concentracions d'ETR (excepte Sc, Y, Tm i Tb) són en ppm (equivalent a grams per tona). Només es mostren les anàlisis de 7 de les mostres estudiades. Font: Canals, 1989.

- El contingut de terres rares de la fluorita de Singuerlín és força més alt que el de la fluorita de la pedrera "Berta", especialment pel que fa als ETR amb nombre atòmic més alt (del Ga al Lu). L'excepció és l'Eu, on el contingut és similar.
- El contingut d'ETR de nombre atòmic alt en les fluorites del filó 'Rigròs' és comparable al de la fluorita de la pedrera "Berta". En canvi, pel que fa als ETR de nombre atòmic més baix, és unes 10 vegades menor.
- Pel que fa a l'Y, en la fluorita de Singuerlín n'hi ha unes 10 vegades més que en la de la pedrera "Berta". No es pot comparar amb les del filó 'Rigròs', ja que no es va analitzar aquest element.
- El contingut d'Eu i Ce, els elements responsables de la fluorescència violeta del mineral, és similar en les fluorites de la pedrera "Berta" i de Singuerlín i molt més gran (unes 10 vegades) que en les del filó 'Rigròs'.
- Les gràfiques que es mostren a la FIG. 47, on es representa la concentració de terres rares en relació a les condrites, són les que seria d'esperar per a fluorites en roques ígnies alcalines (FIG. 48).

Figura 46. Comparació del contingut d'ETR (excepte Sc) (expressat en ppm) d'algunes fluorites i d'apatita. Taula: Adolf Cortel; fonts: 1 i 2) Adolf Cortel, per a aquest article (analitzades amb ICP-MS); 3) Canals, 1989; 4 i 6) Czaja et al., 2013; 5) Curry, 2018.

Nombre atòmic (Z)	39	57	58	59	60	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Element	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 El Hamman	430	10	20	4	14	6	7,5	13,5	3	16	3	8		4	0,4
5. Fluorita Weardale	173	100	200	30	130	50	55	70	11	55	8	15		7	1
6. Apatita Jumilla	750	2900	7200	1000	4900	670	110	370	40	150	20	50		40	5

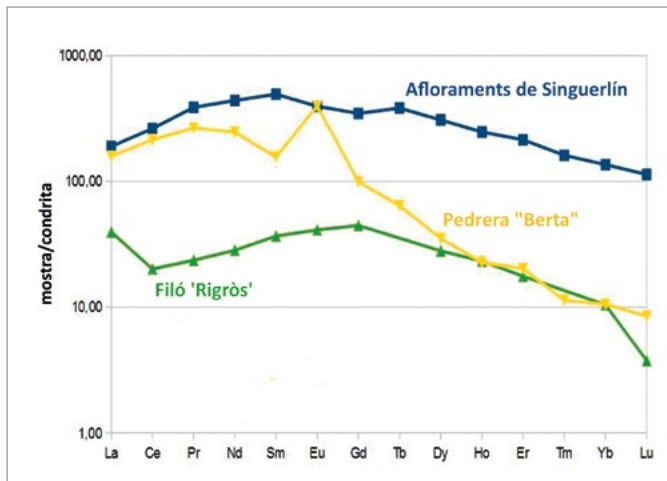


Figura 47. Representació de la concentració dels ETR (excepte Y i Sc i sense dades de Tb i Tm) en fluorites de Singuerlín, pedrera "Berta" i filó 'Rigròs', en relació amb la de les condrites. Font: Adolf Cortel.

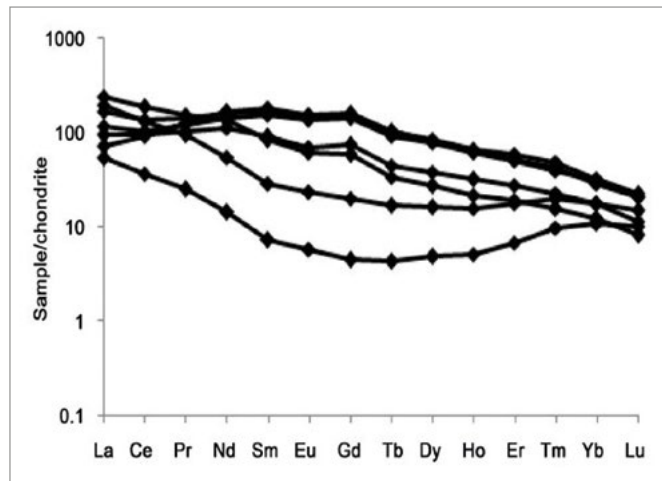


Figura 48. Perfil del contingut de terres rares (excepte Y i Sc) en relació a les condrites en fluorites associades a carbonatites i roques ígnies alcalines. Font: Magotra, 2017.

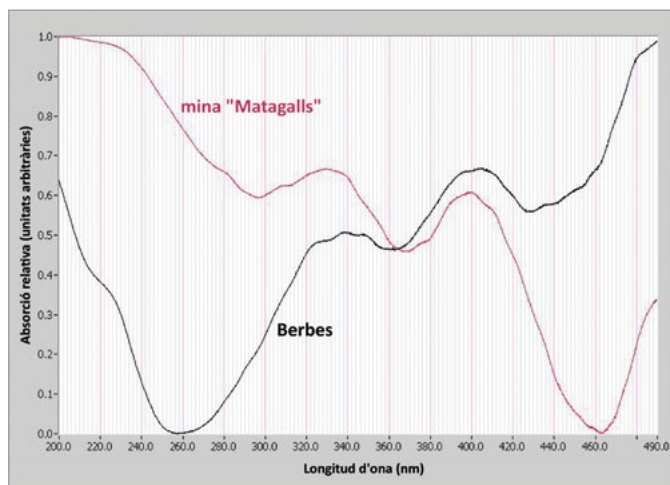
A la FIG. 47 es pot veure que el perfil de les fluorites del filó 'Rigròs', de la pedrera "Berta" i de Singuerlín és més o menys similar i que el de la pedrera "Berta" presenta una anomalia de l'Eu positiva.

De les mostres de fluorita que s'han estudiat destaquen pel seu color les fluorites verdes de la pedrera "Berta", de Singuerlín i de la mina "Gato", les blaves de la mina "Matagalls" i de la mina "San Ramón" i les grogues de les mines "Matagalls" i "María Magdalena".

### Composició química en fluorites de color blau-violeta

L'espectre d'absorció de la fluorita blava de la mina "Matagalls" en la regió visible, que vam veure a la FIG. 30, és similar al d'altres fluorites de color blau-violeta. En aquesta regió els espectres que corresponen a

Figura 49. Espectres d'absorció, en la regió UV, de fluorites de color blau-violeta de Berbes i de la mina "Matagalls". La font d'il·luminació és una làmpada de deuteri. Font: Adolf Cortel.



diferents defectes que donen lloc a aquest color són semblants, en canvi, en la regió UV els espectres mostren més diferències. A la FIG. 49 apareixen els espectres d'absorció de la fluorita de Berbes i de la mina "Matagalls" en la regió UV.

El color blau-violeta de les fluorites pot ser degut principalment a dos tipus de defectes. Per una banda, s'ha demostrat que en algunes fluorites blaves el centre responsable correspon a un ió  $Y^{3+}$  associat a una vacant de  $F^-$  amb dos electrons (centre  $F'$ ). En altres fluorites de color blau-violeta, com ja s'ha discutit, aquest color és degut a partícules de calci col·loidal de mida molt petita formades en la irradiació del mineral (Bill et al., 1978). En l'espectre d'absorció en la regió visible hi ha, en cada cas, una banda d'absorció centrada cap a 570-580 nm (FIG. 30) amb una amplada de banda d'uns 100 nm. Els espectres en la regió UV indiquen que, probablement, en la fluorita de la mina "Matagalls" el centre responsable del color estigui format, com ja s'ha esmentat, per  $Y^{3+}$  amb vacants d'ió fluorur que contenen dos electrons. S'ha documentat com la radiació UV i l'escalfament poden modificar fàcilment aquests centres i això justifica que aquesta fluorita es descolori tan fàcilment.

### Composició química en fluorites de color verd

Com ja s'ha dit, el color de les fluorites verdes s'ha correlacionat amb la presència de  $Sm^{2+}$  en mostres sintètiques dopades amb  $Sm^{3+}$  i posteriorment irradiades. En el cas de les anàlisis de les fluorites de la pedrera "Berta" i de Singuerlín, ambdues tenen Sm (la tècnica no permet diferenciar si els ions tenen càrrega 3+ o 2+) amb un contingut comparable al d'altres fluorites verdes (FIG. 46). La presència de  $Sm^{2+}$  també es detecta als espectres d'absorció de les fluorites de la pedrera "Berta" i de Singuerlín en la regió de la llum visible (FIG. 50). Els espectres són similars, amb una banda

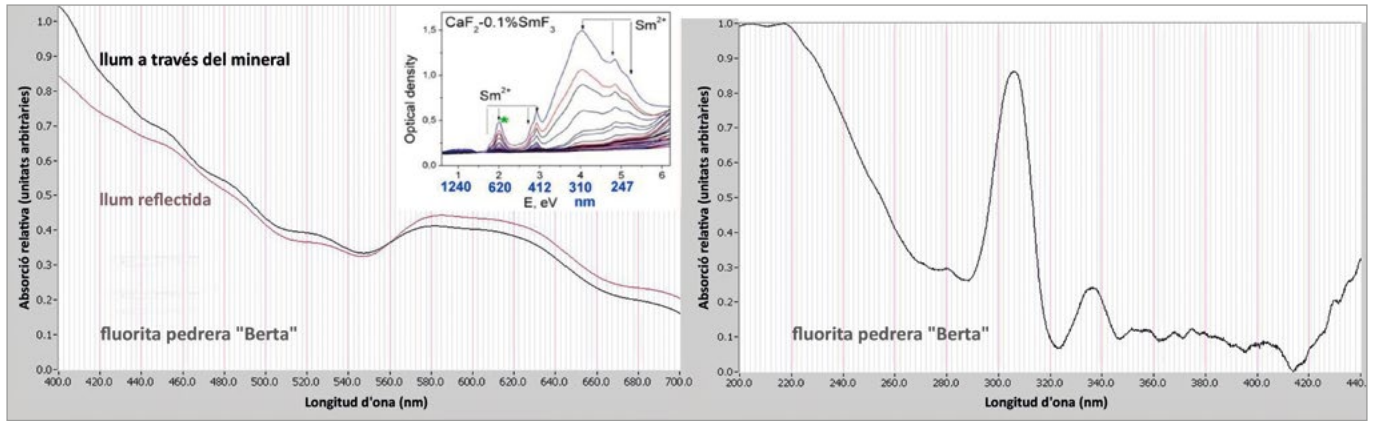


Figura 50. Esquerra: espectre d'absorció, de la llum visible, d'una fluorita de la pedrera "Berta" (la de Singuerlín té un espectre d'absorció similar). Font: Adolf Cortel (del requadre: Sizova, 2019). Dreta: espectre d'absorció, en la regió UV, d'una fluorita de la pedrera "Berta". Font: Adolf Cortel.

ampla entre 560 i 640 nm, com els descrits en fluorites sintètiques dopades amb l'ió  $\text{Sm}^{2+}$  (Sizova et al., 2019) i al d'altres fluorites verdes naturals (Calderón et al., 1992; Bill et al., 1978). En el requadre *Optical density* de la FIG. 50 apareixen els espectres d'absorció d'una fluorita sintètica irradiada, amb un contingut de Sm alt, que s'ha escalfat a temperatures cada vegada més elevades (s'hi ha afegit l'escala en nm per a poder comparar amb els altres espectres). A la mateixa figura, a sota, l'espectre d'absorció de la fluorita de la pedrera "Berta" en la regió UV presenta un senyal intens d'absorció corresponent a  $\text{Ce}^{3+}$ , que després de l'Y és l'ETR més abundant en aquest mineral.

Si suposem que el color verd d'aquestes fluorites és degut al  $\text{Sm}^{2+}$ , cal considerar que en la de Singuerlín el contingut d'aquest element és el triple que en la de la pedrera "Berta", sense que el seu color sigui més intens. Això es podria justificar considerant, en primer lloc, que només és l'ió  $\text{Sm}^{2+}$  el que dona color verd al mineral mentre que l'anàlisi mostra el contingut de Sm total, amb càrregues 3+ i 2+. El  $\text{Sm}^{2+}$  s'origina en la irradiació del  $\text{Sm}^{3+}$  deguda a petites quantitats d'impureses radioactives: la radiació gamma provoca l'expulsió d'electrons d'ions fluorur els quals redueixen l'ió Sm de l'estat d'oxidació +3 a +2; l'expulsió d'electrons dels ions  $\text{F}^-$  provoca la formació de centres  $\text{F}_2^-$  o  $\text{F}_3^-$ . L'escalfament moderat d'una fluorita amb aquests centres pot fer revertir el procés i que l'ió  $\text{Sm}^{2+}$  es torni a oxidar a l'estat 3+ transferint un electró als centres  $\text{F}_2^-$  o  $\text{F}_3^-$ , i això podria ser la causa del canvi de color (fotocromisme) o el descoloriment del mineral (Sizova et al., 2019). Com es veurà més endavant, aquest fenomen té lloc d'una manera notable en les fluorites de Singuerlín i, en un grau menor, en les de la pedrera "Berta".

D'acord amb tot l'anterior, és força probable que el color verd de les fluorites de la pedrera "Berta" i de Singuerlín sigui degut al  $\text{Sm}^{2+}$  format per irradiació del  $\text{Sm}^{3+}$  contingut en el mineral. Simultàniament a la irradiació, els centres creats al voltant d'aquest ió es

poden haver destruït tèrmicament (i molt probablement per radiació UV si el mineral ha tingut una exposició llarga a la llum del sol). La concentració global de Sm, el grau en què ha tingut lloc la irradiació (i la formació de  $\text{Sm}^{2+}$ ) i la temperatura a la qual ha estat sotmesa la fluorita fan que el mineral pugui tenir un color verd més o menys intens. Això pot estar relacionat amb el fet que la fluorita de la pedrera "Berta" és molt més termoluminescent que la de Singuerlín, la qual cosa significa que la primera manté més electrons en trampes i defectes produïts en la irradiació, que s'alliberen i es recombinen quan el mineral s'escalfa. Que la fluorita de Singuerlín no tingui un color verd molt més intens que la de la pedrera "Berta", malgrat que el seu contingut de Sm sigui més alt, pot ser degut a que ha sofert una irradiació menor o que en el seu historial tèrmic s'ha descolorit parcialment, en un grau més gran que la de la pedrera "Berta".

## Composició química en fluorites de color groc

Pel que fa a les fluorites grogues, en general, el seu color és degut a la presència dels ions  $\text{O}_3^-$  i  $\text{O}_2^-$ , que es poden incorporar fàcilment a l'estructura si la fluorita té un origen hidrotermal i també per hidròlisi a temperatures menors de 100 °C (Bill et al., 1978). Es desconeix si aquesta és la causa del color de les fluorites grogues del filó 'Rigròs' i de la mina "María Magdalena".

## DESCOLORIMENT DE LA FLUORITA

És un fet ben documentat que algunes fluorites perden o canvien gradualment el seu color d'una manera irreversible per exposició a la llum del sol i/o a la radiació UV. Hi ha discussions sobre aquest fenomen, en relació a fluorites d'arreu del món, per exemple a <https://www.mindat.org/mesg-235609.html#300008> i a <https://www.mindat.org/mesg-235609.html>.

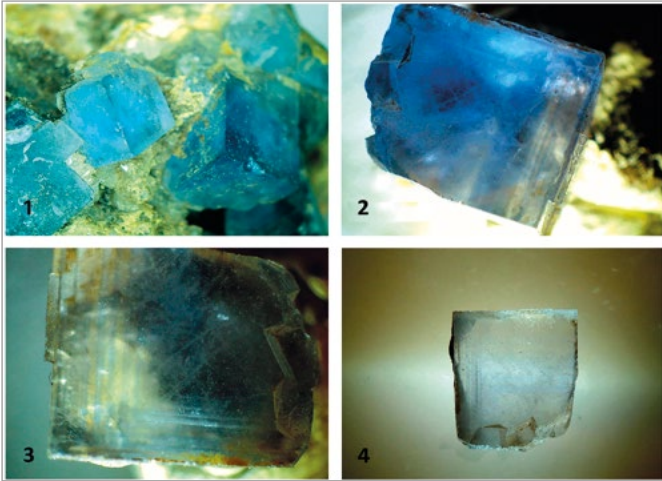


Figura 51. Detall del descoloriment d'una fluorita blava de la mina "Matagalls". 1) grup de cristalls originals; 2) un dels cristalls, amb zonació; 3) zonació més visible després del descoloriment per exposició a la radiació UV d'ona curta; 4) el descoloriment final, molt més visible després de polir la cara inferior del cristall. Fotos: Adolf Cortel; mostra: Jesús Franquesa.

## Descoloriment en fluorites de color blau-violeta

A Catalunya, probablement el millor exemple de descoloriment sigui el de les fluorites del Montseny de color blau-violeta, que es descoloren d'una manera definitiva amb molta facilitat: n'hi ha prou amb unes hores a la llum del sol o uns minuts amb la radiació d'una làmpada UV d'ona curta (com ara una làmpada germicida).

A la FIG. 51 es pot veure com es descolora una mostra de fluorita blava de la mina "Matagalls": en perdre el color blau queda al descobert una zonació resistent al descoloriment, consistent en franges blavoses i groguenques (2 i 3), fins a quedar totalment descolorida (4).

Figura 53. Descoloriment d'una fluorita de color blau-violeta de la mina "Matagalls". Es va tapar la meitat dreta i es va exposar a la radiació UV d'ona curta al llarg d'uns 30 minuts. Foto: Adolf Cortel; mostra: Jesús Franquesa.

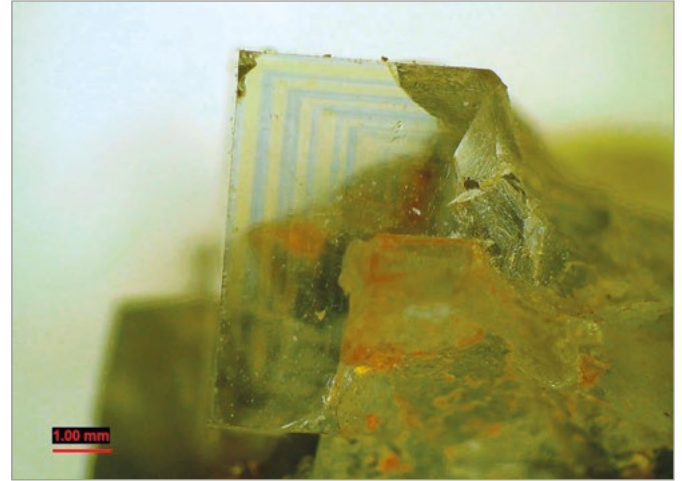
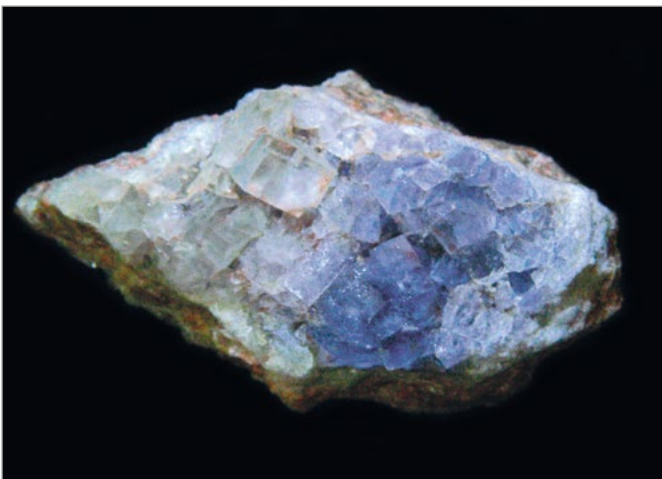


Figura 52. Zonació delicada, amb franges grogues i blavoses, ben visible després del descoloriment d'un cristall blau de la mina "Matagalls" per exposició a la radiació UV d'ona curta. Foto: Adolf Cortel; mostra: Jesús Franquesa.

A la FIG. 52 s'hi veu el detall d'aquesta zonació en un altre cristall inicialment blau-violeta de la mina "Matagalls".

A la FIG. 53 es pot apreciar com una part d'una fluorita blau-violeta del mateix jaciment va perdre totalment el seu color amb la irradiació d'una làmpada germicida al llarg d'una mitja hora (als pocs minuts d'exposició ja havia perdut la major part del color).

La susceptibilitat tan gran al descoloriment de les boniques fluorites blaves de la mina "Matagalls" indica que qui les tingui exposades ha de tenir la precaució de no il·luminar-les amb fonts que continguin les longituds d'ona més curtes de la llum (llum del sol, fluorescents, làmpades UV); les bombetes d'incandescència no haurien de provocar el descoloriment.

## Descoloriment en fluorites de color verd

Pel que fa a les fluorites verdes, en 30 dies d'exposició a la llum solar, les de la mina "Gato" van perdre inicialment una mica de color, però després no es van descolorir més. De les de la pedrera "Berta" i de Singuerlín, que són fotocromàtiques, se'n parlarà més endavant.

La FIG. 54 il·lustra el descoloriment intens que ha sofert una fluorita verda procedent de Xina. Es desconeix si aquesta mostra en particular va ser irradiada artificialment, però els col·leccionistes han d'estar atents al fet que algunes fluorites de colors intensos que apareixen en el mercat i que han estat irradiades artificialment són especialment propenses al descoloriment al llarg del temps o per efecte de la radiació UV. És possible que moltes de les fluorites de colors llampants procedents de països llunyans hagin estat irradiades. Només cal considerar que a Brasil hi ha instal·lacions dedicades quasi exclusivament a la irradiació de mine-



Figura 54. Fluorita verda de Xinyang, Henan, Xina, descolorida (dreta) per exposició a la radiació d'una làmpada UV en una vitrina al llarg d'uns 3 anys, amb una exposició d'1-2 h diàries. Fotos i col·lecció: Douglas Bank.

erals (Lima et al., 2015; Minoru, 2006) on, controlant les condicions de l'exposició, es pot aconseguir que en una mostra amb dos minerals, com ara quars i fluorita, només canviï el color de la fluorita. A priori, pot resultar força difícil, sinó impossible, determinar si el color d'alguns minerals irradiats són deguts a una irradiació natural o han estat tractats en una instal·lació d'irradiació.

Hi ha mostres de fluorita, com ara algunes de les rodalies de la pedrera "Berta", que poden haver sofert descoloriment de tipus químic si han estat molt de temps a la intempèrie, exposades a la combinació de llum solar, oxigen i aigua, de manera que s'hagin pogut incorporar ions amb oxigen a l'estructura. Pel que fa a les fluorites de Singuerlín, no s'ha pogut esbrinar perquè algunes fluorites d'aquest jaciment són blanques

mentre la majoria són de color verdós a gris verdós. Hi ha mostres, com ara la de la FIG. 55, on hi ha esfèrules amb tonalitats d'ambdós colors.

S'ha descrit (Mackenzie et al., 1971) que les fluorites tipus *Blue John* es poden descolorir instantàniament quan es colpegen els vèrtexs dels cubs, en explosions en els treballs miners d'extracció i en la mecanització de les peces per a fer-ne objectes decoratius. Hi ha molt poca informació sobre el descoloriment de la fluorita per percussió, però pot ser el motiu de què s'observin zones descolorides als vèrtexs dels cubs de la fluorita blava de la mina "Matagalls", tal com es pot veure a la FIG. 56. Aquestes zones estan limitades per fractures que poden haver-se produït durant l'extracció del mineral, o per dilatació/contracció per canvis de temperatura. És probable que aquesta mena de descolori-

Figura 55. Fluorita globular verda i blanca de Singuerlín. Foto: Adolf Cortel; col·lecció: Jesús Franquesa.

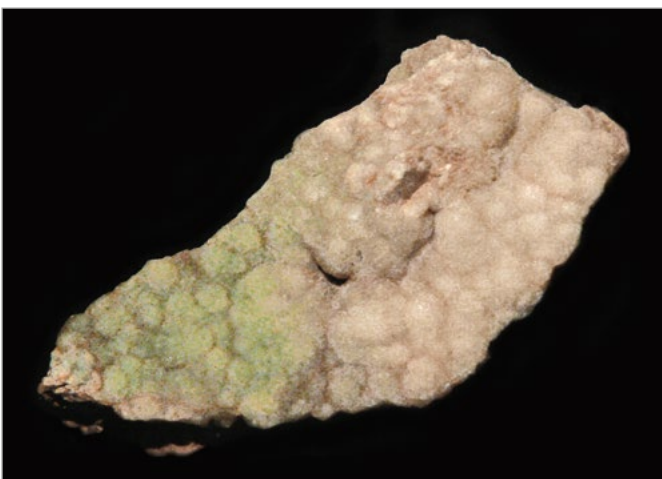
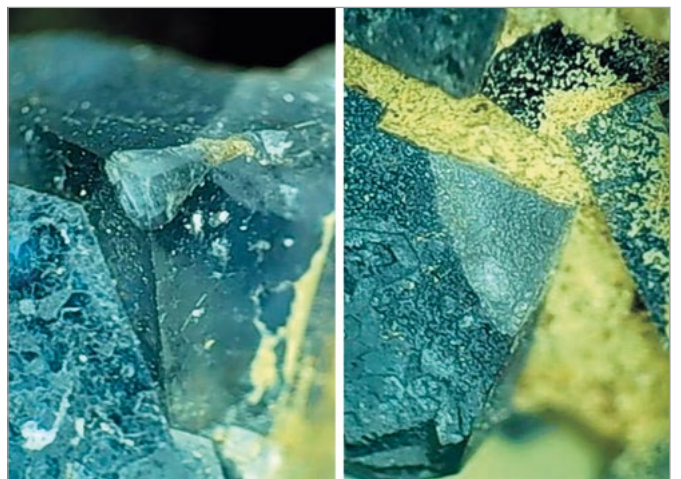


Figura 56. Vèrtexs incoloros d'alguns cubs de fluorita blava de la mina "Matagalls". Fotos: Adolf Cortel; col·lecció: Jesús Franquesa.



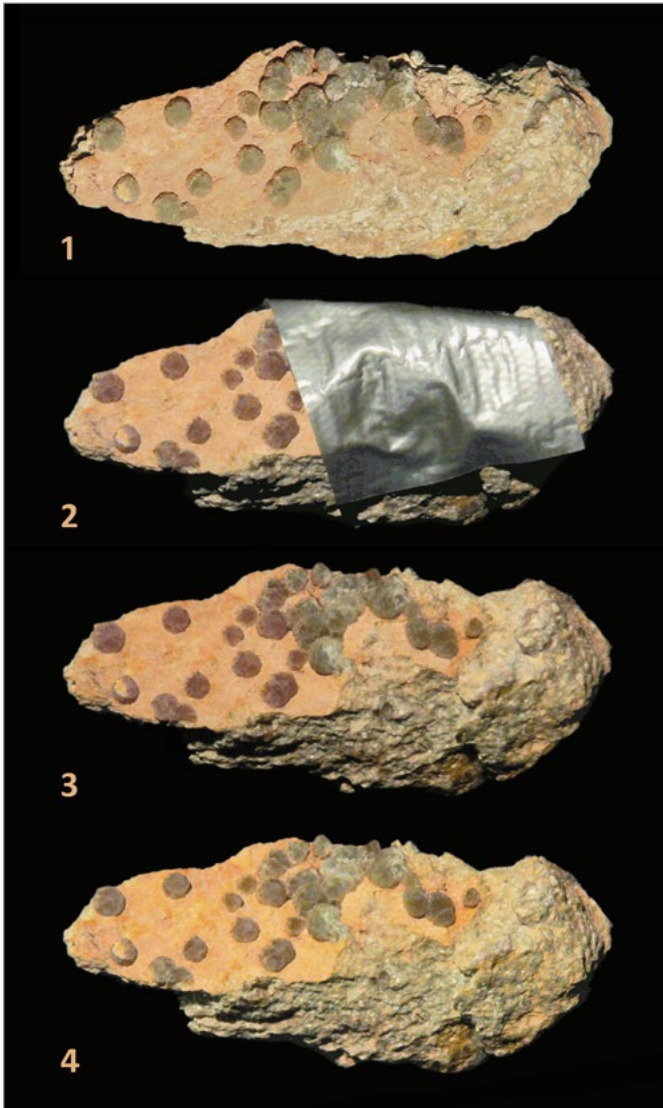


Figura 57. La fluorita de Singuerlín és fotocromàtica. 1) mostra original; 2) una part de la mostra es va protegir i es va irradiar 5 minuts amb una làmpada UV d'ona curta; 3) el color verd d'oliva original va canviar a un rosat intens; 4) recuperació parcial del color inicial (sota llum de fluorescents i bombetes d'incandescència) al cap d'un dia. La recuperació total del color verd d'oliva inicial té lloc al cap d'uns dos dies. Fotos: Adolf Cortel; mostra: Frederic Varela.

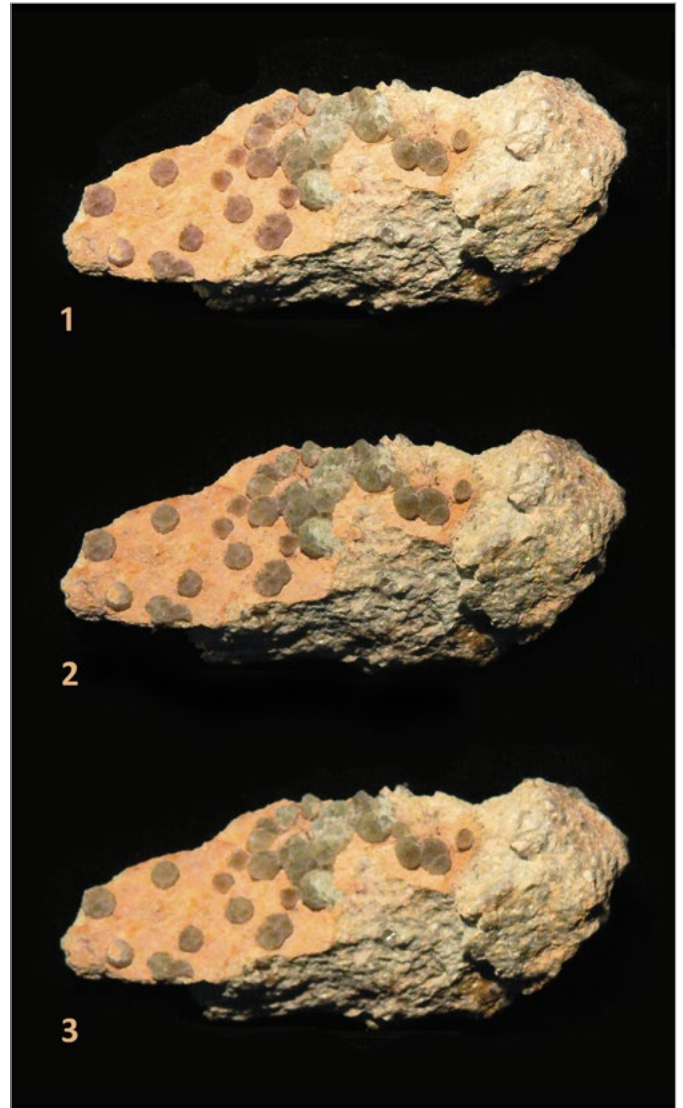


Figura 58. L'escalfament accelera la recuperació del color inicial en la fluorita fotocromàtica de Singuerlín. 1) meitat esquerra de la mostra irradiada amb UV d'ona curta al llarg de 3 minuts; 2) recuperació parcial del color inicial per exposició a la calor d'una làmpada IR al llarg d'uns 5 minuts; 3) recuperació al cap de 15 minuts d'exposició a la làmpada IR. Fotos: Adolf Cortel; mostra: Frederic Varela.

ment estigui associat a la destrucció de defectes amb els mateixos mecanismes que la triboluminescència.

### Descoloriment en fluorites de color groc

Pel que fa a les fluorites grogues, les de la mina "Matagalls" modifiquen la tonalitat però no perden el color groc. Les d'Ulldemolins no van canviar el seu color apreciablement després de 30 dies d'exposició a la llum solar.

### FOTOCROMISME EN LA FLUORITA

Entre les fluorites estudiades, les de Singuerlín i, en menor grau, les de la pedrera "Berta", mostren una

propietat interessant: canvien de color de manera reversible quan s'exposen a la radiació UV d'ona curta.

Al contrari del que succeeix amb la fluorita blava-violeta de la mina "Matagalls", que perd el color d'una forma definitiva quan s'exposa a la radiació UV, la de Singuerlín recupera el color original si s'escalfa o, sense escalfar, al cap d'uns quants dies o a la llum de sol. La de la pedrera "Berta" no el recupera escalfant-la sinó per exposició a la radiació UV d'ona llarga o al sol. Els materials que presenten aquesta propietat, denominada fotocromisme, es diu que són fotocromàtics. L'exemple més conegut és el dels vidres de les ulleres que s'enfosqueixen a l'exterior, exposades a la llum del sol, i recuperen el seu color normal amb la llum artificial.

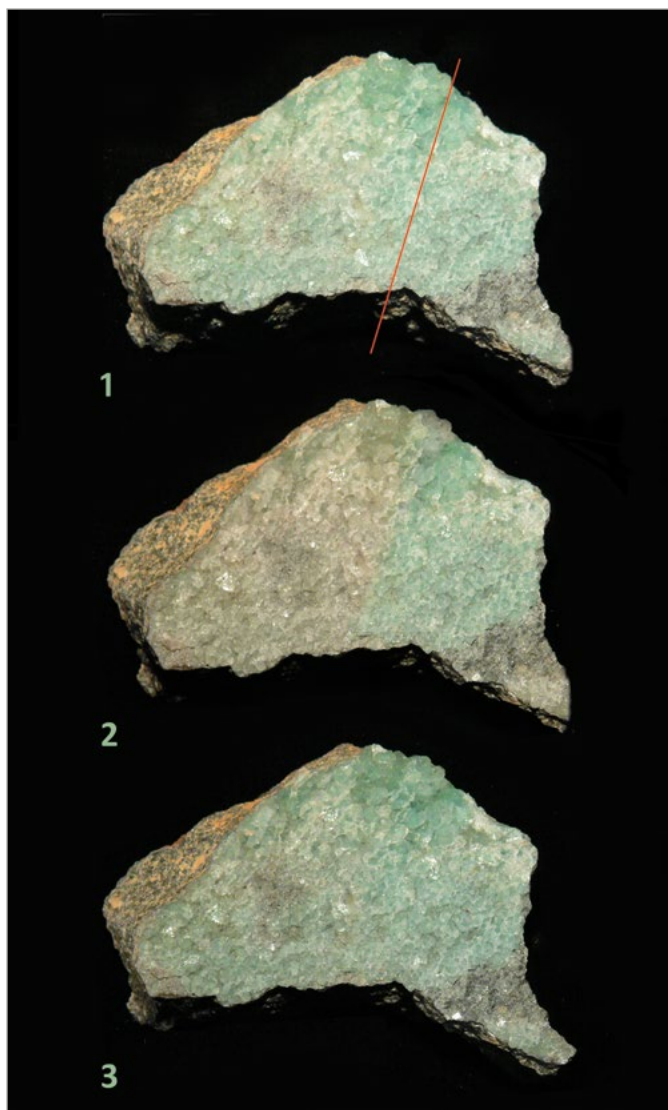


Figura 59. La fluorita de la pedrera "Berta" és fotocromàtica. 1) peça original (es va tancar amb cinta opaca la meitat dreta, fins a on indica la línia vermella); 2) resultat de la irradiació amb una làmpada UV d'ona curta al cap d'uns 30 minuts: la part exposada es va tornar d'un to verd més grisós; 3) després d'irradiar uns 15 minuts amb una làmpada UV d'ona llarga va recuperar el color inicial. Fotos: Adolf Cortel; mostra: Frederic Varela.



Figura 60. Fotocromisme d'una fluorita de la pedrera "Berta". 1) mostra original; 2) es va tancar la meitat dreta per a protegir-la de la radiació; 3) després d'irradiar-la uns 15 minuts amb UV d'ona curta, la part exposada es va tornar d'un to verd més grisós; 4) la part irradiada va recuperar el color inicial després d'uns 10 minuts a la llum del sol (sota un vidre); 5) es va repetir el procés irradiant la part de la dreta; 6) en la mostra irradiada, amb la meitat de color verd grisós, no es nota cap canvi en la fluorescència. Fotos: Adolf Cortel; mostra: Frederic Varela.

Alguns pigments fotocromàtics es fan servir en pintaungles o en roba que canvia el seu color d'una manera reversible quan s'exposa al sol. Sovint, el material irradiat té un color més fosc i, aquest cas particular de fotocromisme, s'anomena tenebrescència. El fenomen ha estat força estudiat en fluorites sintètiques en la recerca de materials per a enregistrar hologrames (Arkhangelskaya et al., 1975).

### Fotocromisme en fluorites de Singuerlín

A la FIG. 57 es pot veure com uns agregats globulars de color verd d'oliva de fluorita de Singuerlín es tornen de color rosat quan s'exposen a la radiació d'una

làmpada germicida. El canvi de color té lloc d'una manera ràpida al principi i més lentament després (amb menys de 30 minuts d'exposició n'hi ha prou). Es va veure que, deixada la mostra sobre una taula, a la llum de fluorescents i de bombetes d'incandescència, els agregats globulars que havien canviat el color el recuperaven poc a poc fins que, al cap d'un parell de dies, tornaven a tenir el color inicial. També es va comprovar que en escalfar la mostra irradiada a uns 60-70 °C (amb una bombeta de radiació infraroja) el color dels agregats es recuperava molt ràpidament, en uns 15 minuts (FIG. 58). A la llum del sol, sota d'un vidre per a bloquejar la radiació UV d'ona curta, el color va revertir ràpidament a l'original.

Aquest comportament, on un material fotocromàtic s'ha irradiat i recupera el seu color espontàniament o escalfant-lo, tal com succeeix amb la fluorita de Singuerlín, correspon a un fotocromisme de tipus T (Badour et al., 2021).

És possible que en els cicles successius de canvi i recuperació del color, la recuperació no sigui total i es vagi esvaint el color inicial, tal com succeeix en algunes mostres sintètiques. Això podria justificar que moltes de les fluorites de Singuerlín tinguin un color grisós.

### Fotocromisme en fluorites de la pedrera "Berta"

La fluorita de la pedrera "Berta" també és fotocromàtica, però d'una manera més discreta i amb un comportament diferent. A les FIG. 59 i 60 es veu com, després d'haver estat exposada a la radiació UV d'ona curta d'una làmpada germicida, el color verd del mineral agafa una tonalitat grisosa. El canvi no és tan notable com el de la fluorita de Singuerlín i només es veu d'una manera ben convincent si es tapa un tros de la peça que es vol irradiar de manera que es puguin comparar els colors adjacents de la part exposada i de la protegida. Es va comprovar que l'escalfament no permet revertir al color inicial, tal com succeeix amb la fluorita de Singuerlín, en canvi, l'exposició a la radiació UV d'ona llarga o a la llum del sol (sota un vidre) fa que el verd-gris de la part irradiada reverteixi al verd original.

Aquest comportament correspon a un fotocromisme de tipus P. Els d'aquest tipus són aquells materials que canvien de color quan s'irradien a una longitud d'ona i recuperen el color inicial quan s'exposen a radiació o llum d'una longitud d'ona més llarga (Badour et al., 2021).

Com que el canvi de color no és gaire accentuat, no s'ha explorat el rang de longituds d'ona que permet revertir el color. S'ha comprovat que la fluorita verda de Weardale té un comportament fotocromàtic similar al de la pedrera "Berta" (Cortel, 2022).

### Comparació amb mostres sintètiques

El comportament fotocromàtic de la fluorita s'ha estudiat força en mostres sintètiques dopades només amb un o pocs ETR (Sizova et al. 2012; Egranov et al. 2016) i s'ha comprovat que el canvi de color és degut al canvi de la càrrega d'aquests ions degut a la transferència reversible d'electrons. La radiació UV d'ona curta fa que s'alliberin electrons de "forats" que redueixen la càrrega de l'ió responsable del color de 3+ a 2+, amb el canvi de color corresponent. També és possible que intervinguin dos ions de càrrega 3+ i 2+ de diferents ETR que es transfereixen electrons l'un a l'altre.

Si la transferència és irreversible hi pot haver descoloriment o canvi de color definitiu del mineral, però també és possible que la transferència d'electrons es reverteixi quan s'escalfa i/o s'irradia la mostra amb una longitud d'ona més llarga (menys energètica) que la que provoca el canvi inicial de color: en aquest cas hi ha fotocromisme. A diferència de les mostres sintètiques dopades només amb pocs ETR, és complicat identificar quins són els ions que intervenen en aquestes transferències en les fluorites naturals, que els contenen pràcticament tots, i es desconeix quins ions intervenen en el fotocromisme de les fluorites de Singuerlín i de la pedrera "Berta". En el primer cas, on el canvi de color és notable, seria interessant poder aprofundir en les causes del fenomen.

### Agraïments

Al Dr. Antoni Padró i al personal del Servei d'Anàlisi de Metalls dels CCiTUB, per la realització de l'anàlisi de les terres rares de les fluorites de la pedrera "Berta" i de Singuerlín, que ha estat possible gràcies al conveni que el Grup Mineralògic Català té amb la Universitat de Barcelona.

A Douglas Bank, Roger Curry, Jesús Franquesa i Xavier Rodríguez, per l'autorització per a reproduir la seves fotografies.

A Jesús Franquesa, per proveir-nos de cristalls, més que suficients, per a poder estudiar la fluorita blava de la mina "Matagalls".

A Roger Curry, per facilitar-nos nombroses mostres de fluorita de Weardale i poder així comparar el seu descoloriment (així com l'efecte del bombardeig amb electrons) amb les mostres de Catalunya. A Jordina Jordà, per les mostres de fluorita de Singuerlín.

A Martin Stark i a Radostin Pavlov, pels seus comentaris i per la informació en relació a alguns aspectes del color i la luminescència de la fluorita. A Douglas Bank i Roger Curry, per la informació sobre el descoloriment de les seves fluorites.

A José Luis Garrido, per la modificació del mapa dels jaciments de fluorita de Catalunya i per la revisió de l'article.

### Referències

- ARKHANGEL'SKAYA, V. A., ASHCHEULOV, Y. V., PERFILOV, V. N. (1975): "Activated fluorite-type crystals as photochromic media for recording volume holograms". *Journal of Applied Spectroscopy*, vol. 23, pp. 1047-1050.
- BADOUR, Y., JUBERA, V., ANDRON, I., FRAYRET, C., GAUDON, M. (2021): "Photochromism in inorganic crystallised compounds". *Optical Materials: X*, vol. 12, núm. 1.

- BARECHE, E. (1994): "Mines de Catalunya. Papiol-Sant Cugat del Vallès". *Mineralogistes de Catalunya*, vol. 6, núm. 2-3, pp. 34-77.
- BARECHE, E. (2006): *Els Minerals de Catalunya. Segle XX*. Barcelona (Espanya): autoedició.
- BARECHE, E.; COCA, J. (1985): "Mines de Catalunya. Serralada litoral catalana, Sant Fost de Campcentelles-Martorelles-Reixac". *Mineralogistes de Catalunya*, vol. 3, núm. 2, pp. 30-36.
- BENNEWITZ, R., GÜNTHER, C., REICHLING, M., MATTHIAS, E., VIJAYALAKSHMI, S., BARNES, A. V., TOLK, N. H. (1995): "Size Evolution of low energy electron generated Ca colloids in CaF<sub>2</sub>". *Applied Physics Letters*, vol. 66, pp. 320-322.
- BERMAN R. (1955): *Some Physical Properties of Naturally Irradiated Fluorite*. Sèrie Trace Elements Investigations, núm. 569. Washington D. C. (EUA): U. S. Geological Survey.
- BILL, H., CALAS, G.(1978): "Color centers, associated rare-earth ions and the origin of coloration in natural fluorites". *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 3, pp. 117-131.
- CALDERON, 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.
- CALVO, M. (2006): *Minerales y minas de España. Volumen III: Halogenuros*. Vitoria-Gasteiz (Espanya): Diputación Foral de Álava; pp. 189-199.
- 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.
- CANALS, A., CARDELLACH, E. (1996): "Caracterización de los fluidos en sucesivas fases de fracturación en las Cadenas Costero Catalanas y su registro en los filones de Ba-F de baja temperatura". *Geogaceta*, vol. 20, núm. 3, pp. 696-699.
- CARDELLACH, E., CANALS, A., GRANDIA, F. (2002): "Recurrent hydrothermal activity induced by successive extensional episodes: the case of the Berta F-(Pb-Zn) vein system (NE Spain)". *Ore Geology Reviews*, vol.22, pp. 133-141.
- CARDELLACH, E., CANALS, A., TRITLLA, J. (1990): "Late and post-Hercynian low temperature veins in the Catalanian Coastal Ranges". *Acta Geologica Hispanica*, vol. 25, núm. 2, pp. 75-81.
- CORTEL, A. (2021): "Creating Color F-centers in halite and sylvite with a Tesla Coil". *Mindat.org*, secció Education [en línia, consulta: setembre 2021]. A <<https://www.mindat.org/mesg-578776.html>>.
- CORTEL, A. (2022): "Photochromic properties of Weardale fluorite". *Mindat.org*, secció Education [en línia, consulta: setembre 2021]. A <<https://www.mindat.org/mesg-583008.html>>.
- CURRY R. (2018): "Daylight Fluorescence of Weardale Green Fluorspar". *Blogs e-rocks* [en línia, consulta: octubre 2021]. A <<https://e-rocks.com/blogs/11437/daylight-fluorescence-weardale-green-fluorspar>>.
- DICKSON, J. A. D. (1980): "Artificial Colouration of Fluorite by Electron Bombardment." *Mineralogical Magazine*, vol. 43, pp. 820-822.
- EGRANOV A. V., SIZOVA T. Y., SHENDRIK R. Y., SMIRNOVA, N. A. (2016): "Instability of some divalent rare earth ions and photochromic effect". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 90, pp. 7-15.
- FISHER J. (2013): "Color and Fluorescence of Weardale Fluorite". *Friends of Minerals Forum (FMF)* [en consulta: setembre 2021]. A <<https://www.mineral-forum.com/message-board/viewtopic.php?t=3012>>.
- FONT, X., VILADEVALL, M. (1980): "Nota sobre las mineralizaciones de fluorita del Tagamanent (Barcelona)". *Acta Geologica Hispanica*, vol. 15, núm. 5, pp. 135-136.
- HALIM, E. (1979): *Mobility of F Centers in Potassium Chloride Crystals Containing Divalent Ions*. Tesi doctoral. Corvallis (Oregon, EUA): Oregon State University.
- HUISINGA M. (1999): *Ultraviolet photoelectron spectroscopy and electron stimulated desorption from CaF<sub>2</sub>*. Tesi doctoral. Berlín (Alemanya): Freie Universität Berlin.
- IGNACIO, J. A.; RODRÍGUEZ, X.; TÉLLEZ, E., ROSELL, J., IBÁÑEZ, J., CORTEL, A. (2021): "Willemita i altres minerals de les pedreres de Sant Fost de Campsentelles, Barcelona, Catalunya". *Mineralogistes de Catalunya*, vol. 14, núm. 1, pp. 3-46.
- LEBRET, J., CRAMER, L., NORTON, M., DICKINSON, T. (2004): "Colloid formation and laser-induced bleaching in fluorite". *Applied Physics Letters*, vol. 85, pp. 4382-4384.
- LIMA, G., LAMEIRAS, F. (2015): "Color change of gemstones by exposure to gamma rays". *International Nuclear Atlantic Conference (INAC)*. Sao Paulo, Brasil, octubre 2015.

- MACKENZIE, K. J. D., GREEN, J. M. (1971) "The cause of coloration in Derbyshire Blue John banded fluorite and other blue banded fluorites". *Mineral Magazine*, vol. 38, pp. 459-470.
- MAGOTRA, R., NAMGA, S., SINGH, P., ARORA, N., SRIVASTAVA, P. K. (2017) "A New Classification Scheme of Fluorite Deposits". *International Journal of Geosciences*, vol. 8, pp. 599-610.
- MANRESA, C. (2021). "Minerales de Cataluña. Fluorita de Singuerlín". *Foro de Mineralogía Formativa (FMF)* [en línia, consulta: octubre 2021]. A <<https://www.foro-minerales.com/forum/viewtopic.php?p=154410#154410>>.
- MAO, M., SIMANDL, G. J., SPENCE, J., MARSHALL, D. (2015): "Fluorite trace-element chemistry and its potential as an indicator mineral: Evaluation of LA-ICP-MS method". *Geological Survey Paper*; vol. 3, pp. 251-264.
- MARFUNIN, A.S.(1979): *Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals*. Berlín (Alemanya): Springer Verlag.
- MCLAUGHLAN S. D., EVANS H. W. (1968): "Production of Colloidal Calcium by Electron Irradiation of CaF<sub>2</sub> Crystals". *Physica Status Solidi*, vol. 27, pp. 695-700.
- MINORU N. (2006): *Desenvolvimento de irradiador gamma dedicado ao beneficiamento de pedras preciosas*. Tesi doctoral. São Paulo (Brasil): Universidade de São Paulo.
- NALDRETT, D.L., LACHAINE, A., AND NALDRETT, S.N. (1987): "Rare-earth elements, thermal history, and the colour of natural fluorites". *Canadian Journal of Earth Science*; vol. 24, pp. 2082-2088.
- NASSAU K. (1983): *The Physics and Chemistry of Color*. Nova York (EUA): John Wiley and Sons.
- PIQUÉ, A.; CANALS, A.; GRANDIA, F.; BANKS, D.A. (2006): "Caracterización de las inclusiones fluidas del filón de fluorita Rigrós (Girona): resultados de LA-ICP-MS y crush-leach." *Macla*, vol. 6, pp 371-373.
- RODRÍGUEZ, X.; TÉLLEZ, E.; IGNACIO, J.A.; FORMIGA, J. (2016): "Les mines de Can Magre, Vidreres, la Selva, Girona". *Mineralogistes de Catalunya*, vol. 12, núm. 4, pp. 3-46.
- ROSELL, J.; RUBIO, C.; VARELA, F. (2017): "Els minerals de vanadi de la mina 'María Magdalena' d'Ulldemolins, el Priorat, Tarragona, Catalunya". *Mineralogistes de Catalunya*, vol. 13, núm. 5 (2017-1), pp. 3-50.
- SIZOVA T., RADZHABOV E. (2012): "Photochromism in calcium and strontium fluoride crystals doped with rare-earths ions". *IEEE transactions on nuclear science*, vol. 59, pp. 2098-2101.
- SIZOVA T., RADZHABOV E., SHENDRIK R., EGRANOV A., MYASNIKOVA A. (2019): "Optical absorption spectra of X-ray irradiated alkaline earth fluoride crystals doped with divalent rare-earth ions studied by thermal bleaching". *Radiation Measurements*, vol. 125, pp. 25-28.
- VARELA, F. (2010): "Mina 'La Martorellense', Martorell, Baix Llobregat (Barcelona)". *Foro de Mineralogía Formativa (FMF)* [en línia, consulta: octubre 2021]. A <<https://www.foro-minerales.com/forum/viewtopic.php?p=40920#40920>>.
- VÁZQUEZ M. L. (2014): *Estudio de líneas de crecimiento en fluoritas asturianas mediante ablación láser acoplada a ICP-MS*. Treball de fi de màster. Oviedo (Espanya): Universidad de Oviedo.
- WRIGHT C. *Spectroscopic characterization of fluorite: Relationships between trace element zoning, defects and color* (2002): Tesi doctoral. Oxford (Ohio, EUA): Miami University.

DATA RECEPCIÓ: 02-12-21. DATA ACCEPTACIÓ: 01-02-22. DATA INICI EDICIÓ: 07-03-22.