

Color y luminiscencia de fluoritas de Cataluña. 1ª parte: el color

Adolf CORTEL ORTUÑO

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

Frederic VARELA BALCELLS

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

RESUMEN

El objetivo de este artículo es el estudio del color de un conjunto de fluoritas que, aunque no abarque ni mucho menos todas las localidades donde se encuentra este mineral en Cataluña, es bastante representativo.

En primer lugar se describen los yacimientos de los cuales se han obtenido las muestras, haciendo referencia al contexto geológico y a las características más importantes de la fluorita de cada uno de los yacimientos. A continuación se discuten las posibles causas de sus colores, el cambio de color irreversible o reversible que sufren a la luz del sol y a la radiación UV, la coloración que se provoca mediante el bombardeo con electrones acelerados así como el cambio de color que se observa en las fluoritas azules-violetas cuando se observan bajo diferentes fuentes luminosas.

Debido a la gran extensión del tema, la discusión de la luminiscencia de estas fluoritas se reserva para un segundo artículo que se publicará en el siguiente número de esta revista.

PALABRAS CLAVE

Fluorita; color; descoloramiento; fotocromismo; Cataluña.

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 y luminiscencia de fluoritas de Cataluña. 1ª parte: el color". *Parágenesis*; vol. 3, núm. 3 (2022-1), pp. 43-70.

INTRODUCCIÓN

Las causas de la variedad de colores que presenta la fluorita y de su luminiscencia han sido un tema de estudio persistente a lo largo de los años y, a medida que se han empleado nuevas técnicas analíticas, se han ido modificando las teorías que justifican estas propiedades. En cualquier caso, hay que advertir de entrada que estas causas son variadas y complejas.

El objetivo de este trabajo es describir el color y la luminiscencia de un conjunto de muestras de fluorita de Cataluña y justificar, dentro de los límites de las técnicas de análisis a nuestro alcance, sus causas. Estas muestras corresponden a diferentes yacimientos de las Cadenas Costeras Catalanas. A pesar de que no alcanzan todos los yacimientos de este mineral en Cataluña, suponen un conjunto bastante representativo en cuanto a las propiedades que se querían estudiar.

Los yacimientos de estas muestras, el contexto geológico en el cual se han formado y sus características se describen con detalle al principio del trabajo.

En cuanto a la variedad de colores que presenta el mineral, lo más frecuente es que las causas se deban buscar en los defectos, sean intrínsecos o debidos a impurezas más que en las propias impurezas. Por lo tanto, las técnicas analíticas, incluso las que permiten determinar el contenido de los elementos químicos en una proporción muy baja no son suficientes para justificar los colores en que se presenta el mineral. Ya que los defectos solo se pueden estudiar de una forma satisfactoria con técnicas complejas al alcance de los grupos de investigación especializados, en esta parte del trabajo nos hemos debido limitar a describir de una forma general las causas de color en las fluoritas y, con más detalle, la decoloración permanente y el cambio de color reversible (fotocromismo) que su-

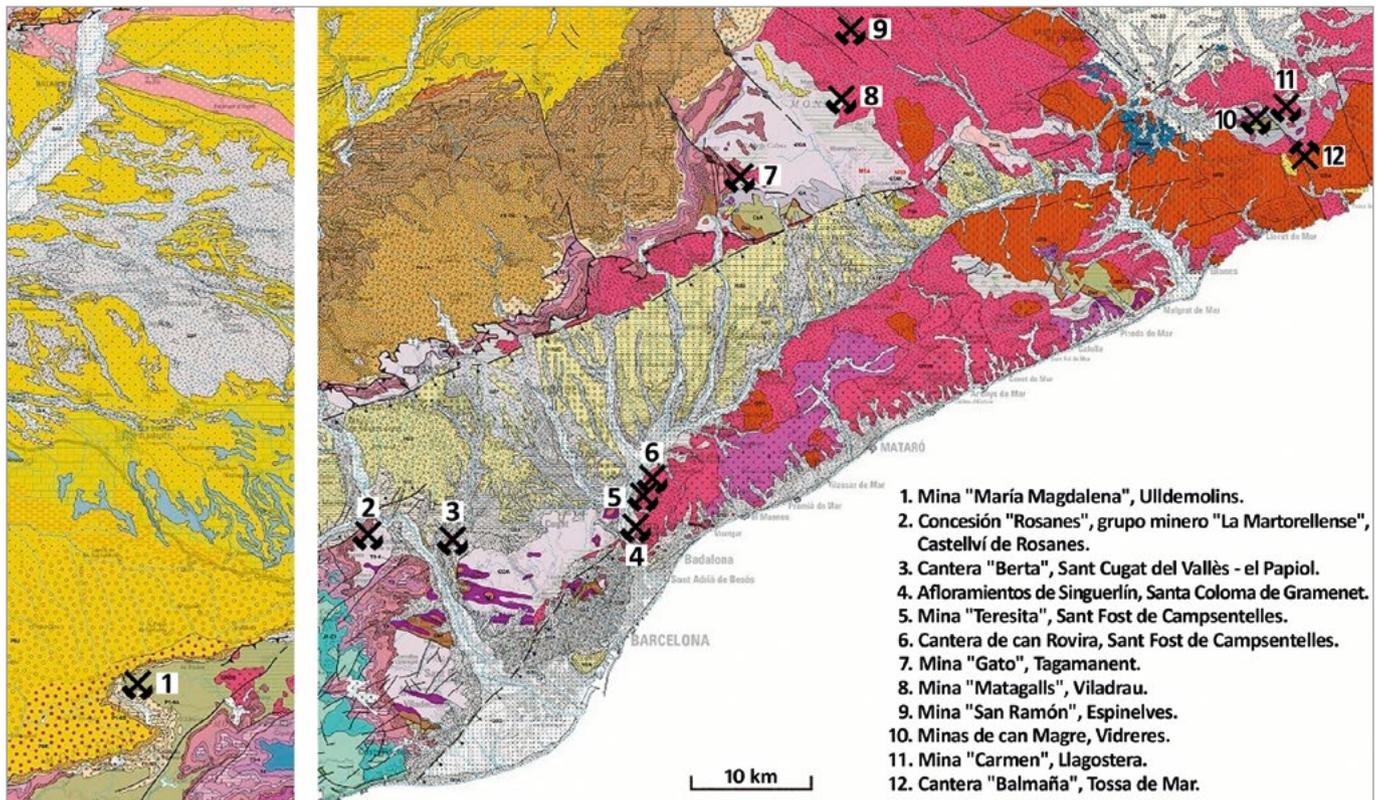


Figura 1. Situación sobre mapa geológico de los yacimientos de donde se han obtenido las muestras de fluorita. Mapa: modificado (José Luis Garrido) del mapa geológico 1:250.000 del ICGC (ed. 2002), bajo licencia CC BY 4.0; fuente: portal visir3 de la web del Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya (ICGC).

fren las muestras de algunos yacimientos cuando se exponen a la luz del sol.

En cuanto a la luminiscencia, dada la extensión y complejidad del tema, y a pesar de que se habla aquí un poco y de manera general, será tratada con detalle en un artículo propio en el próximo número de esta revista.

LOS YACIMIENTOS

Las muestras de fluorita utilizadas en este estudio

Figura 2. Mina "María Magdalena". Filones de fluorita encajados en los pórfidos. Foto: Frederic Varela.



proviene de 12 yacimientos situados en las Cadenas Costeras Catalanas, según se puede ver en la FIG. 1 (ordenados geográficamente de oeste a este).

En todos los casos estas fluoritas se formaron en filones hidrotermales de baja temperatura (entre 75 y 200 °C) encajados en el zócalo herciniano. En algunos casos los filones cortan la cobertura triásica y están formados mayoritariamente por fluorita, baritina y sulfuros de Pb, Zn y en menor cantidad de Cu, Ni, Co y Ag. Como minerales accesorios son frecuentes el cuarzo y la calcita.

Figura 3. Fluorita, mina "María Magdalena". 10 x 8 cm. Foto y colección: Frederic Varela.





Figura 4. Fluorita, mina “María Magdalena”. C.V. 8 cm. Foto y colección: Frederic Varela.

Mina “María Magdalena” (1)

Ubicación: en el municipio de Ulldemolins, en el Priorat, Tarragona.

En esta mina situada muy cerca del pueblo de Ulldemolins se explotó la fluorita, con algunas interrupciones, desde el año 1926 hasta el 1963.

Los filones mineralizados se encuentran encajados en pórfidos y turbiditas paleozoicas y están formados por fluorita, baritina, cuarzo, galena y pirita (FIG. 2). Es de destacar la presencia de gearsutita, un raro

aluminofluoruro de calcio (primeras citas en la península Ibérica junto con la de las minas de Can Magre, en Vidreres, Girona) así como varios minerales de vanadio como calderonita, descloizita, mottramita, vanadinita y sobre todo čechita, un raro hidroxilovanadato de plomo y hierro que también es primera cita en la península Ibérica, con unos cristales de gran calidad para la especie (Rosell *et al.*, 2017).

La fluorita de esta mina presenta aspecto masivo y también cristalizada en cubos de hasta 5 cm de arista. Los cristales de mayor tamaño son opacos o traslúci-

Figura 5. Fluorita, mina “María Magdalena”. C.V. 3 cm. Foto y colección: Frederic Varela.



Figura 6. Concesión “Rosanes” (grupo minero “La Martorellense”). Base del castillete del pozo maestro. Foto: Frederic Varela.





Figura 7. Fluorita y baritina, concesión “Rosanes” (grupo minero “La Martorellense”). C.V. 3 cm. Foto y colección: Frederic Varela.



Figura 8. Cantera “Berta”. Vista desde el NE del frente de explotación en 2014. Foto: Frederic Varela.

dos, con las caras sin brillo, mientras que los pequeños son brillantes y transparentes. Algunos cristales presentan zonación geométrica de color.

El color varía de blanquecino hasta amarillento, amarillo intenso y también morado-violeta. Los cristales de mayor tamaño de este último color acostumbran a ser amarillos en su parte interna (FIG. 3, 4 y 5). Son bastante resistentes a la pérdida de color por efecto de la luz solar.

Concesión “Rosanes”, grupo minero “La Martorellense” (2)

Ubicación: en el municipio de Castellví de Rosanes, en el Baix Llobregat, Barcelona.

La concesión “Rosanes” se engloba dentro del grupo minero “La Martorellense” y se encuentra en la parte alta de la sierra del Ataix. Es en esta concesión donde se perforó el pozo maestro para acceder al filón principal (FIG. 6). El mineral más importante y objeto de explotación fue la galena. También es bastante

Figura 9. Cantera “Berta”. Filón de fluorita verde. Foto: Frederic Varela.



abundante la baritina, sin embargo nunca fue aprovechado. La fluorita, entre otros minerales, estaba citada, pero se describía como muy poco frecuente. En el año 2010 pudimos localizar al NE de la concesión, en una zona conocida antiguamente como Boques de la Trencada, unos pequeños filones mineralizados ricos en baritina y fluorita en una roca esquistosa (FIG. 7).

Esta fluorita se presenta masiva y también como pequeños glóbulos de hasta 0,5 cm de diámetro. Está mezclada con la baritina, a menudo también cristalizada en hábito tabular. El color es blanco, traslúcido, y en algunas muestras adopta un color verdoso. En algunas zonas los glóbulos están teñidos por óxidos de hierro con diversa intensidad, y entonces su capa externa toma un color que va de rosado carne hasta casi rojo.

Cantera “Berta” (3)

Ubicación: en los municipios de Sant Cugat del Vallès, en el Vallès Occidental, y de El Papiol, en el Baix Llobregat, Barcelona.

Figura 10. Fluorita, cantera “Berta”. Cristales sobre matriz de granodiorita. C.V. 20 cm. Foto y colección: Frederic Varela.





Figura 11. Fluorita, cantera "Berta". 7 x 3 cm.
Foto y colección: Frederic Varela.



Figura 12. Fluorita, cantera "Berta". Cristal octaédrico sobre matriz. Cristal 1 cm. Foto y colección: Frederic Varela.

A pesar de que se ha relacionado desde antiguo esta cantera con el término municipal de El Papiol, más de las tres cuartas partes de la superficie de explotación se sitúan en término municipal de Sant Cugat del Vallès.

La explotación de este yacimiento se inició a finales del siglo XIX como mina subterránea para extraer galena argentífera. Ya en el siglo XX se continuó la explotación a cielo abierto para obtener fluorita (FIG. 8).

Los filones mineralizados, casi verticales, están encajados en una granodiorita biotítica. Entre la roca encajante y el filón se sitúa una roca milonítica de color gris verdoso claro. La mineralización está formada por fluorita, calcita, baritina y diferentes sulfuros de Pb, Zn y Cu (FIG. 9).

Curiosamente, la mineralización se formó en dos etapas diferenciadas, una primera durante el Jurásico, como en la mayoría de yacimientos de las Cadenas Costeras Catalanas, y una segunda en el Burdigaliense (Mioceno inferior) y parece ser que en esta segunda fase tan tardía es cuando se formaron los característicos cristales octaédricos de color verde (Cardellach *et al.*, 2002).

La fluorita de este yacimiento es bien conocida y apreciada por los coleccionistas, habiendo proporcionado ejemplares bastante remarcables. Destacan los cristales octaédricos de color verde intenso y de hasta 1 cm de arista; también las combinaciones del cubo con el octaedro y del cubo con el octaedro y el rombododecaedro, entre otras combinaciones posibles, a veces muy complejas (FIG. 10, 11 y 12). En algunos ejemplares el color es verde claro casi amarillento y citas antiguas describen cristales octaédricos de color violeta. Muy raramente aparecen cristales íntegramente cúbicos, de color blanco, grisáceo o violeta y está citado un hallazgo antiguo de cristales de hasta 15 cm de arista y de color rosado, bastante alterados (Bareche, 1994). Se encuentra también en masas espáticas compactas de color blanco, azulado, gris y verde. Como en el caso de otras fluoritas, cuando se exponen a la in-

temperie pierden intensidad de color, si bien es verdad que el fenómeno es menos acusado y más tardío que en el caso de algunos otros yacimientos.

Afloramientos de Singuerlín (4)

Ubicación: en el municipio de Santa Coloma de Gramenet, en el Barcelonès, Barcelona.

Son un conjunto de pequeños filones que atraviesan varios enclaves de rocas porfídicas y en algunos casos pizarras paleozoicas (FIG. 13). Estos filones están compuestos principalmente por fluorita de aspecto globular, calcita y ocasionalmente por pirita goethizada y galena masiva.

Figura 13. Afloramientos de Singuerlín. Filón de fluorita globular en roca porfídica. En algunas zonas la fluorita se halla recubierta de arcilla ferruginosa. Foto: Frederic Varela.

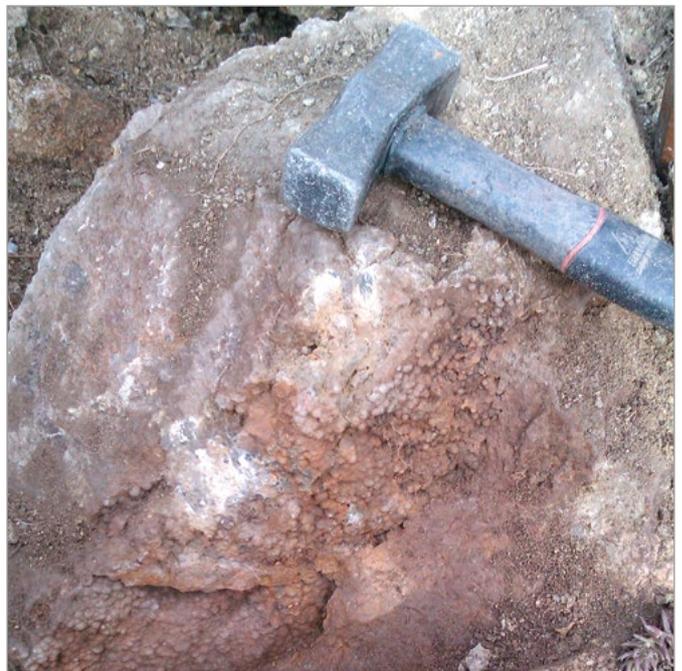




Figura 14. Fluorita, afloramientos de Singuerlín. 9,5 x 7,5 cm. Muestra recogida el año 2012. Foto y colección: Frederic Varela.



Figura 15. Fluorita, afloramientos de Singuerlín. 10 x 9 cm. Muestra de los primeros hallazgos de los años setenta del siglo pasado. Foto y colección: Frederic Varela.

Históricamente los primeros hallazgos tuvieron lugar a finales de los años sesenta y principio de los setenta del siglo pasado, durante la construcción de algunos edificios en el barrio de Singuerlín, en la ciudad de Santa Coloma de Gramenet. En época más reciente estos afloramientos se ha comprobado que continúan más hacia el norte, en la vertiente suroeste del Puig Castellar (Serra de Marina), lo cual ha proporcionado nuevos ejemplares en los últimos años.

Si bien en los primeros hallazgos se citó la presencia de gearksutita, un raro aluminofluoruro de calcio, todos los intentos de confirmar este mineral mediante técnicas analíticas modernas han sido infructuosos. La confusión se originó por unas muestras con fluorita globular de color blanco hechas analizar por Joaquim Folch en el Instituto Químico de Sarriá. Los análisis determinaban solo la composición y mostraban la presencia de aluminio y por tanto se pensó en un primer momento que podía ser gearksutita. No

convencido del resultado, el mismo Folch envió unas muestras a la Smithsonian Institution y en sus laboratorios el Dr. Arém, mediante un análisis por difracción de rayos X, determinó que se trataba de fluorita y no de gearksutita. Esta información consta en varias etiquetas manuscritas del propio Folch (Manresa, 2021). Recientemente se han repetido varios análisis sobre muestras de colecciones antiguas sin poder identificar gearksutita.

La fluorita de este yacimiento se presenta en forma de glóbulos de hasta 1 cm de diámetro, más o menos aislados o formando grupos. Estos glóbulos en realidad están formados por el crecimiento y la intersección de pequeñas caras de cubos o más a menudo de octaedros, casi inapreciables a simple vista, pero si se rompe un glóbulo, se observa una estructura interna radial. Ocasionalmente se observan cristales octaédricos aislados de pocos milímetros. El color varía desde verde con diferentes tonalidades (verde esmeralda, verde claro y verde-gris) (FIG. 14) hasta blanco,

Figura 16. Cantera de can Rovira. Vista de la explotación en 2015. Foto: Xavier Rodríguez.



Figura 17. Mina "Gato". Filón de fluorita en la pared de una galería. Foto: Frederic Varela.





Figura 18. Fluorita, mina "Gato". 4 x 3 cm. Se alternan bandas de fluorita con diferentes tonalidades entre verde y blanco. Foto y colección: Frederic Varela.



Figura 19. Mina "Matagalls". Filones de fluorita, de diferentes tonalidades, encajados en la granodiorita. Foto: Frederic Varela.

traslúcido, y blanco nieve (FIG. 15). A veces los glóbulos están teñidos por óxidos de hierro en intensidad variable. Cómo en el caso de otras fluoritas, el color verde puede ir menguando por exposición a la luz.

Mina "Teresita" (5)

Ubicación: en el municipio de Sant Fost de Campsentelles, en el Vallès Oriental, Barcelona.

A pesar de que la mayoría de pertenencias de la concesión "Teresita" se situaban en Sant Fost, la parte más meridional estaba ubicada en el término vecino de Montcada i Reixac.

Es una antigua mina de zinc (famosa por la wulfenita, var. chillagita) donde también se explotó la fluorita de unos filones encajados en pizarras cambroordovícicas situadas muy cerca de la intrusión granítica. La mineralización está formada por cuarzo, baritina, fluorita, calcita y galena, y es la misma que encontramos en las próximas canteras de Can Donadéu y de

Can Rovira. La fluorita es generalmente masiva y de color blanco.

Cantera de can Rovira (6)

Ubicación: en el municipio de Sant Fost de Campsentelles, en el Vallès Oriental, Barcelona.

Antigua cantera que explotaba una roca granodiorítica muy fracturada (FIG. 16). En estas fracturas es donde se encuentra encajada la mineralización, formada por cuarzo, baritina, fluorita, calcita y sulfuros. La fluorita se presenta generalmente mezclada con el resto de minerales, con aspecto masivo y de color blanco, crema más o menos amarillento, verde o violeta (Rodríguez, 2021).

Mina "Gato" (7)

Ubicación: en el municipio de Tagamanent, en el Vallès Oriental, Barcelona.

Figura 20. Fluorita, mina "Matagalls". C.V. 6 cm. Foto y colección: Frederic Varela.



Figura 21. Fluorita, mina "Matagalls". 11 x 6,5 cm. Foto y colección: Jesús Franquesa.

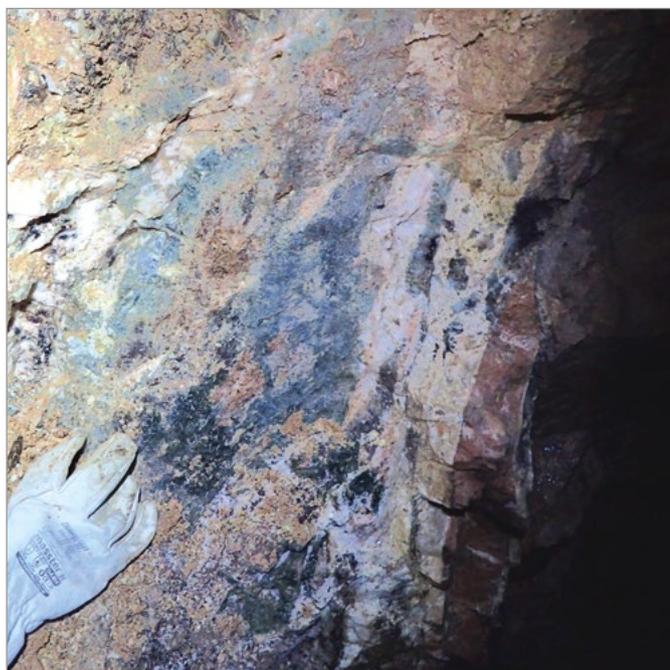




Figura 22. La fluorita de la mina “Matagalls”, especialmente la azul-violeta, es bastante sensible a la luz y expuesta al sol va perdiendo color hasta quedar blanca (pieza del centro de la imagen). Foto y colección: Frederic Varela.

Esta mina de fluorita fue una de las más importantes del Montseny en época moderna. Explotó, de 1969 hasta 1975, diversos puntos de un campo filoniano con más de doce filones encajados en el plutón granítico y en parte también en la cobertura mesozoica. Los filones mineralizados están formados por fluorita, cuarzo, baritina, calcita, galena y algunos otros sulfuros en poca cantidad. Los filones, situados casi verticalmente, se enriquecen en fluorita y se empo-

Figura 23. Mina “San Ramón”. Filón de fluorita azul con baritina. Foto: Frederic Varela.



brecen en baritina a medida que profundizan (FIG. 17).

La fluorita de este yacimiento es todavía muy abundante y se encuentra casi siempre con aspecto masivo (FIG. 18). Dentro de pequeñas geodas en la misma fluorita se pueden hallar cristales cúbicos milimétricos. Es de color verde intenso, sobre todo cuando está húmeda, y también de color blanco. Los pequeños cubos son de color verdoso y transparentes.

Mina “Matagalls” (8)

Ubicación: en el municipio de Viladrau, en Osona, Girona.

Los trabajos de esta mina, conocidos también popularmente como minas de Sant Marçal, están situados en la cabecera del barranco Rigròs, en las vertientes orientales del Matagalls. Fue la mina de fluorita más importante del Montseny y seguramente una de las que tuvo una vida más larga, puesto que estuvo activa, con algunas interrupciones, desde 1954 hasta 1994.

La mina explotó un campo filoniano, sobre todo el filón principal llamado ‘Rigròs’, encajado en una granodiorita-monzogranito y situado casi vertical (FIG. 19).

La mineralización está formada por fluorita, cuarzo, calcita, baritina y sulfuros como la calcopirita y la piritita. La galena es muy escasa.

La fluorita de este yacimiento es conocida y apreciada por los coleccionistas y ha dado ejemplares remarquables. Puede hallarse con aspecto masivo, pero también muy a menudo como cristales cúbicos de hasta 4 cm de arista. Es de color amarillo, verde amarillento, verde, morado o violeta (FIG. 20 y 21). Los cristales



Figura 24. Fluorita, mina "San Ramón". 5 x 4 cm.
Foto y colección: Frederic Varela.



Figura 25. Fluorita y cuarzo, mina "San Ramón". C.V. 2 cm.
Foto y colección: Frederic Varela.

pequeños pueden ser incoloros y transparentes. También puede ser de color blanco, masiva. Las fluoritas de color azul-violeta son muy sensibles a la luz solar y rápidamente adoptan un color grisáceo, blanco turbio o completamente blancas (FIG. 22).

Mina "San Ramón" (9)

Ubicación: en el municipio de Espinelves, en Osona, Girona.

Esta es una de las varias minas que se establecieron en los alrededores del Turó de la Creu, cerca del pueblo de Espinelves, para explotar baritina y fluorita.

El filón explotado se encuentra encajado en una granodiorita y está situado casi vertical. La mineralización está formada por baritina, fluorita, cuarzo, calcita y piritita, y como en otros casos, se enriquece en fluorita a medida que profundiza (FIG. 23).

La fluorita generalmente se presenta con aspecto masivo, de un color azul intenso si está húmeda y

acabada de extraer de las galerías, y más raramente en cristales cúbicos de hasta 1,2 cm de arista, también de color azul (FIG. 24). En el exterior rápidamente adopta un color grisáceo. Expuesta a la luz en las escombreras, el color se va degradando hasta quedar blanca o incolora. También se encuentran cristales blanquecinos, incluso transparentes los más pequeños, casi siempre por la pérdida del color (FIG. 25).

Minas de Can Magre (10)

Ubicación: en el municipio de Vidreres, en la Selva, Girona.

En esta zona se demarcaron varias concesiones mineras (minas "María", "La Marinera", "Gerundense 2ª", etc.) para explotar sobre todo plomo pero seguramente también baritina y fluorita. La mineralización encaja en unas pizarras paleozoicas (FIG. 26).

La fluorita se encuentra masiva, a veces con aspecto terroso pero formada realmente por cristales submi-

Figura 26. Minas de can Magre. Filón de fluorita encajado en las pizarras. Foto: Xavier Rodríguez.



Figura 27. Fluorita, minas de can Magre. 4,2 x 3,2 cm.
Foto y colección: Xavier Rodríguez.





Figura 28. Fluorita y galena, mina "Carmen". 4 x 3,5 cm.
Foto y colección: Frederic Varela.



Figura 29. Fluorita, cantera "Balmaña". 5 x 4 y 6 x 3 cm.
Foto y colección: Frederic Varela.

limétricos. También cristalizada en forma de cubos con aristas que van de unos pocos mm hasta 4 cm. El color varía del blanco de la fluorita masiva al violeta de los cristales que no han sido expuestos al ambiente exterior. Algunos cristales presentan también un color amarillo miel (FIG. 27).

Destacaremos que en este yacimiento se ha identificado mediante análisis SEM-EDS la gearsutita, un raro aluminofluoruro de calcio que se presenta como glóbulos blancos (Rodríguez *et al.*, 2016).

1.11. Mina "Carmen" (11)

Ubicación: en el municipio de Llagostera, en el Gironès, Girona.

Antigua mina de plomo registrada en el año 1862. La mineralización es muy parecida a la de las cercanas minas de Can Magre. La fluorita se presenta con aspecto masivo o ligeramente granuloso y es de color blanco (FIG. 28).

Cantera "Balmaña" (12)

Ubicación: en el municipio de Tossa de Mar, en la Selva, Girona.

En esta cantera, todavía activa y de donde se extrae granito para áridos, se encuentran varios filones de fluorita. Suele tener aspecto masivo, formando costros, o botrioidal; también cristalizada como cristales cúbicos milimétricos o de un tamaño ligeramente superior pero poco desarrollados. El color más habitual va del morado al violeta (FIG. 29); con menos frecuencia se presenta también de color blanco o amarillo.

EL COLOR DE LA FLUORITA

El fluoruro de calcio puro es incoloro y no presenta luminiscencia. Cuando la fluorita tiene color y/o es luminiscente es debido a una combinación de defectos, impurezas e irradiaciones.

La fluorita es uno de los minerales que presenta más variedad de colores y, para cada color, se han propuesto varias teorías que lo justifiquen basadas en diferentes grados de evidencia experimental (Wright, 2002; Mao *et al.*, 2015).

El color de un mineral es debido básicamente a que absorbe selectivamente algunas longitudes de onda de la luz que lo atraviesa o bien se refleja en él. Esto implica que el color que observamos depende tanto del mineral como de la fuente de luz. En la FIG. 30 se puede ver como un ejemplar de fluorita de color azul-violeta de la mina "Matagalls" se ve de color azul a la luz del sol, de un fluorescente o de un led "blanco", mientras que el color es violeta a la luz de una bombilla de incandescencia. Este fenómeno (llamado 'efecto alejandrita') tiene lugar en materiales que tienen una banda de absorción de la luz visible en la zona correspondiente al amarillo-verde, hacia 580 nm, y que transmiten tanto la luz azul como la luz roja. Debido a que una bombilla de incandescencia emite mucha menos luz azul que un fluorescente, un led "blanco" o la luz de sol, a la luz de la bombilla el mineral se ve más rojizo. El fenómeno es debido, por un lado, a la banda de absorción característica y, por otro, a diferencias en los espectros de emisión de las diferentes fuentes de luz.

La absorción de algunas longitudes de onda (una banda ancha centrada a 580 nm en las muestras de la FIG. 30) es debida a que justamente a estas longitudes de onda de la luz blanca se producen transiciones electrónicas en la estructura del mineral, en impurezas o en defectos. Hay otros mecanismos que pueden dar lugar a color: si el mineral tiene una estructura en capas con la separación adecuada, el fenómeno de interferencias constructivas y destructivas origina colores; otra contribución al color puede ser la dispersión, pero todo esto es relativamente poco frecuente (Nassau, 1983).

El fluoruro de calcio puro y sin defectos no absorbe la radiación visible, ni buena parte de la radiación ultravioleta ni infrarroja. Desde el punto de vista de la transmisión óptica, esta sustancia, pura y sin defec-

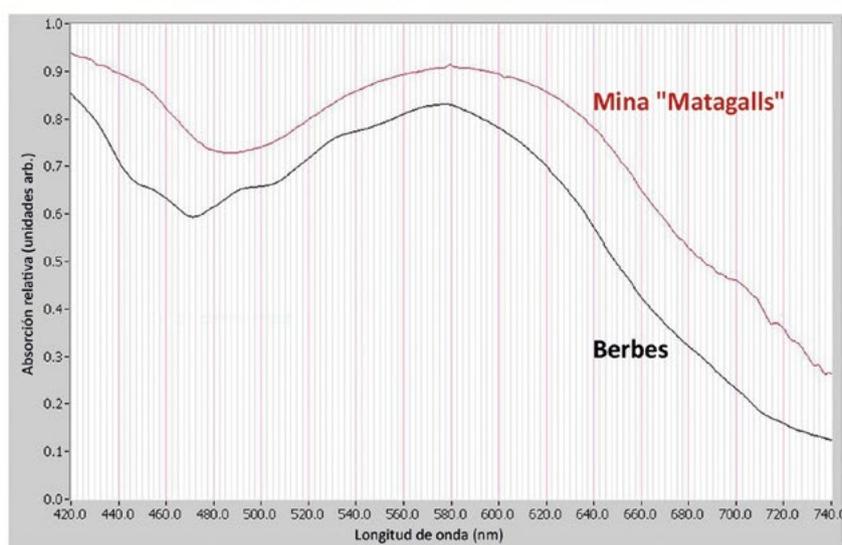


Figura 30. Arriba: la fluorita azul-violeta de la mina “Matagalls” tiene color azul a la luz de un fluorescente (izquierda) y color violeta a la luz de una bombilla de incandescencia (derecha). Fotos y colección: Jesús Franquesa. Debajo: espectros de absorción de fluoritas de color azul-violeta de Berbes y de la mina “Matagalls”; los espectros indican que estas fluoritas transmiten tanto la luz roja como la azul. Fuente: Adolf Cortel.

tos, tiene un comportamiento excepcional. Cuando la fluorita tiene color, esencialmente, es debido a la presencia de defectos en la estructura, que pueden ser intrínsecos (vacantes de iones o sustitución de electrones por iones) o extrínsecos (defectos asociados a sustitución de unos iones por otros). Pero hay casos en que el color es debido al propio ión de la impureza y a su entorno en la estructura, de forma que el color se modifica cuando varía la carga del ión, tal como sucede cuando se irradia la muestra. A veces el cambio es irreversible mientras que otras veces el color puede revertir al color inicial, en este último caso el fenómeno se denomina fotocromismo.

Como veremos, la estructura de la fluorita facilita que pueda haber una variedad importante de posibles defectos y, por eso, es difícil justificar cada uno de los colores que puede presentar.

CAUSAS DE LOS COLORES DE LA FLUORITA

Ya hemos dicho anteriormente que el fluoruro de calcio puro es incoloro mientras que la fluorita natural se presenta con una gran variedad de colores. Como se discutirá en los apartados siguientes, el color del mineral depende esencialmente de los defectos en su estructura cristalina, del contenido de elementos de las tierras raras, del historial de irradiación debida a trazas de elementos radiactivos y de las condiciones de temperatura a las que haya sido sometido.

En la FIG. 31 aparece un recuadro con aclaraciones y definiciones de conceptos importantes en este apartado.

El papel de los elementos de las tierras raras

Buena parte de lo que sabemos sobre las causas del

Iones, impurezas, centros, defectos y trampas

En la estructura de la fluorita, cada ión Ca^{2+} está rodeado de 8 iones F^- y cada ión F^- de 4 iones Ca^{2+} .

Es posible que en el crecimiento del cristal queden algunas posiciones vacantes, sobre todo de iones F^- . Estas posiciones serán **defectos**. Como que el cristal tiene que ser neutro, si falta 1 ión F^- , 1 electrón puede ir a parar a la posición vacante o a un espacio entre los iones de la red. Los defectos intrínsecos (que no son debidos a impurezas) pueden ser bastante más complejos, como por ejemplo 2 posiciones (e incluso 3) adyacentes de F^- vacantes y compensación con 1 o más electrones. Estos defectos intrínsecos son un tipo de **centro de color** (un centro de color es cualquier tipo de defecto que absorbe luz visible).

Los iones ETR^{3+} y algunos iones ETR^{2+} pueden sustituir al Ca^{2+} en la estructura de la fluorita o pueden ocupar espacios vacíos en ella mientras se forma el cristal. El exceso de carga positiva se puede compensar de varias maneras: sustitución por otros iones (Na^+ , O^{2-} ...), electrones en posiciones intersticiales, defectos intrínsecos, etc. Todo esto hace que entorno al ión ETR^{3+} , donde tendría que haber 8 iones F^- , se vea modificado y, globalmente, este ión ETR y sus vecinos más próximos (incluyendo defectos) se comporten como una entidad que, desde el punto de vista óptico y espectroscópico, es independiente del resto de la red cristalina, y también serán centros (de color o de luminiscencia). Por si esto fuese poco, una vez formado el cristal, los centros mencionados se pueden modificar por efecto de la radiación ionizante de impurezas radiactivas: se arrancan electrones de iones F^- , que pueden quedar atrapados en algunas posiciones (**trampas**) o pueden reducir los iones ETR^{3+} a ETR^{2+} .

Un mineral puede llegar a tener de 20 a 25 tipos de centros de color/luminiscencia diferentes, pero solo 1 o 2 son predominantes. Por la medida y carga de sus iones y su disposición en la red cristalina, la fluorita es especialmente propensa a tener bastante variedad de centros. El color y la luminiscencia del mineral dependerán del tipo y concentración de estos centros.

Cuando la fluorita se calienta, las vibraciones de la red cristalina y la energía que se comunica a los electrones atrapados en trampas hacen que estos se puedan liberar y se puedan recombinar con vacantes o con iones, con lo cual se emite luz (termoluminiscencia) y el mineral puede perder el color.

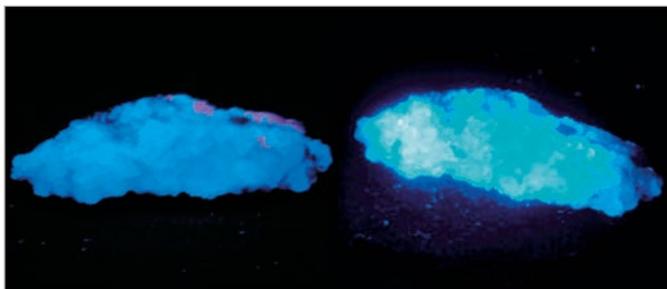
Figura 31. Definición de conceptos y aclaraciones: iones, impurezas, centros, defectos y trampas. Fuente: Adolf Cortel.

color y de la luminiscencia de las fluoritas procede de los estudios hechos en la década de los 70, en el curso de la investigación de materiales adecuados para la fabricación de láseres basados en fluoruro de calcio sintético, impurificado con elementos de las tierras raras (desde ahora, ETR).

El color de la fluorita puede estar asociado a iones ETR de carga 2+, pero lo más frecuente es que sea debido a defectos de la estructura. Muchos de estos defectos surgen en la compensación de la carga cuando los iones Ca^{2+} son sustituidos por ETR^{3+} . En cambio, la luminiscencia de este mineral es casi siempre debida a iones ETR y no a defectos (FIG. 32 y 33).

Las tierras raras incluyen 17 elementos químicos: escandio (Sc), itrio (Y), lantano (La) y los 14 elementos llamados lantánidos, desde el cerio (Ce, número atómico 58) hasta el lutecio (Lu, número atómico 71). El prometio

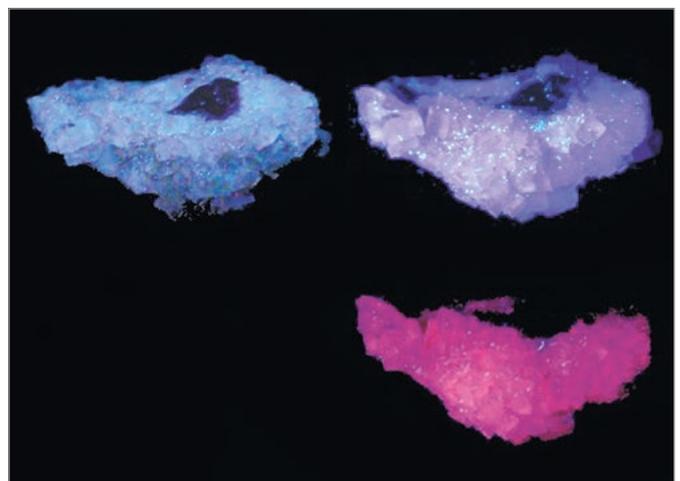
Figura 32. Fluorescencia de una fluorita verde de la cantera "Berta". Izquierda: con una lámpara UV de onda corta; derecha: mucho más intensa, con una lámpara UV de mercurio de onda larga. El responsable de la fluorescencia azul-violeta de la fluorita es el ión Eu^{2+} . Fotos y muestra: Adolf Cortel.



(Pm) es el único artificial (por desintegración radiactiva).

Ya que la concentración de los ETR en los minerales tiene una gran variabilidad (Naldrett *et al.*, 1987), a menudo su contenido se expresa en forma de gráfica donde se representa el cociente entre la concentración del elemento en el mineral y la concentración del elemento en las condritas (tipo muy especial y poco abundante de meteoritos con una composición que se supone que corresponde a la composición primordial a partir de la cual se formó la Tierra) (FIG. 34 y 35). Estas

Figura 33. Fluorescencia de la fluorita amarilla de la mina "María Magdalena". Arriba-izquierda: con una lámpara UV de onda corta; arriba-derecha: con una de onda larga; abajo-derecha: con un filtro amarillo para bloquear la luz azulada que emite la lámpara de onda larga y poder observar mejor la fluorescencia rosada del mineral. Fotos: Adolf Cortel; muestra: Frederic Varela.



Condritas (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	

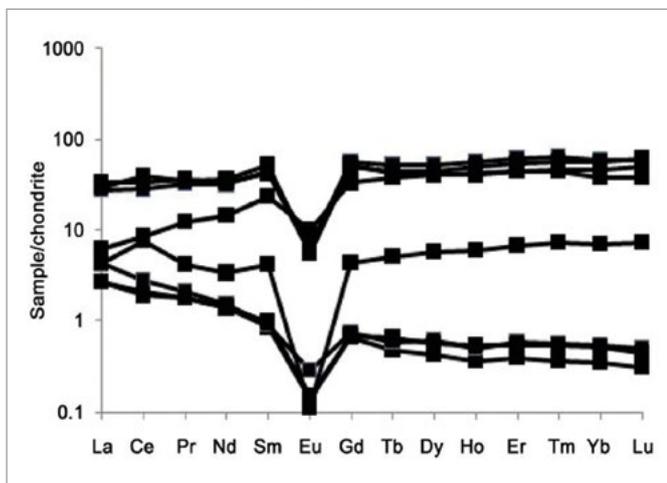
Figura 34. Abundancia de los elementos de las tierras raras (sin Y y Sc) (en ppm, equivalente a gramos por tonelada) en las condritas. Tabla: Adolf Cortel; fuente: Sidike, 2000.

gráficas muestran si en los procesos geoquímicos que han originado el mineral ha habido enriquecimiento o empobrecimiento en algunos de estos elementos, y se pueden relacionar con la génesis del mineral. En la FIG. 35 se aprecia claramente como, en todas las muestras, la concentración de los ETR es más grande que en las condritas y que hay una anomalía negativa del europio (Eu), puesto que su contenido es unas 10 veces menor del que correspondería (Magotra *et al.*, 2017).

Los ETR forman iones de carga positiva (cationes), esencialmente en el estado de oxidación +3, y tienen un radio iónico algo más pequeño que el del Ca^{2+} ; es por ello que a menudo se encuentran sustituyendo a este elemento en la red cristalina de los minerales, entre ellos la fluorita (Naldrett *et al.*, 1987). En este mineral, la sustitución (incluyendo otros iones además de los ETR), no supera el 1% (Mao *et al.*, 2015). De todos los ETR, solo Sm, Eu y Yb se pueden incorporar directamente a la estructura como iones de carga 2+.

Cuando un ión ETR con carga 3+ se ha incorporado en la red de la fluorita, el exceso de carga positiva respecto al Ca^{2+} se tiene que compensar de alguna manera. Hay varias posibilidades, entre ellas las más comunes son: incorporación de un ión F^- extra en un intersticio de la red cristalina, sustitución de un ión F^- por un ión O^{2-} (especialmente en fluoritas de origen hidrotermal) o sustitución de un ión Ca^{2+} por un ión Na^+ .

Figura 35. Concentración de los ETR (sin Y y Sc) en relación a las condritas en fluoritas asociadas a magmatismo félsico. Si la concentración de estos elementos en un mineral fuese la misma que en las condritas, la gráfica sería horizontal, con un valor de 1 para todos ellos. Fuente: Magotra *et al.*, 2017.



En cuanto a la carga de los iones ETR, en experimentos de irradiación con rayos X y con radiación UV de onda corta de fluoritas sintéticas dopadas con iones ETR^{3+} , se ha comprobado que se provoca una reducción del estado 3+ al 2+. Estos experimentos sugieren que la irradiación natural, producida por pequeñas cantidades de elementos radiactivos presentes en la fluorita o en las rocas próximas, puede producir esta reducción de los ETR^{3+} al estado 2+, que afecta tanto al color como la luminiscencia del mineral.

Estructura, centros F y coloides de calcio en la fluorita

Si obviamos un momento la fluorita y consideramos estructuras más sencillas, como las de los halogenuros de metales alcalinos, se ha demostrado que cuando cristales de cloruro de sodio o de potasio (o los minerales halita y silvina) se someten a la acción del vapor de los metales sodio o potasio, respectivamente, aparece color (Halim, 1979). El color es debido a los denominados centros F de color (*Farbzentrum*): un átomo del metal libera un electrón que se mueve por la red hasta que ocupa una vacante de ión Cl^- . La presencia de electrones atrapados en una vacante de la red hace que el cristal, que de otra manera sería incoloro, absorba algunas longitudes de onda de la luz visible, haciendo que el cloruro de sodio adquiera color naranja y el cloruro de potasio color violeta. Se ha comprobado que las zonas con color pueden migrar a lo largo del cristal si este se somete a una temperatura alta (de unos 200-300 °C) mientras se aplica un campo eléctrico que hace mover los electrones. Los centros F no son los únicos centros de color en los halogenuros de los metales alcalinos, pero son los más frecuentes.

La sal común irradiada fuertemente con rayos X o rayos gamma también adquiere color naranja: los ra-

Figura 36. Creación de centros F de color en cristales inicialmente incoloros de halita y silvina, en el vacío y sometidos a la descarga de una bobina de Tesla. Foto y muestras: Adolf Cortel.



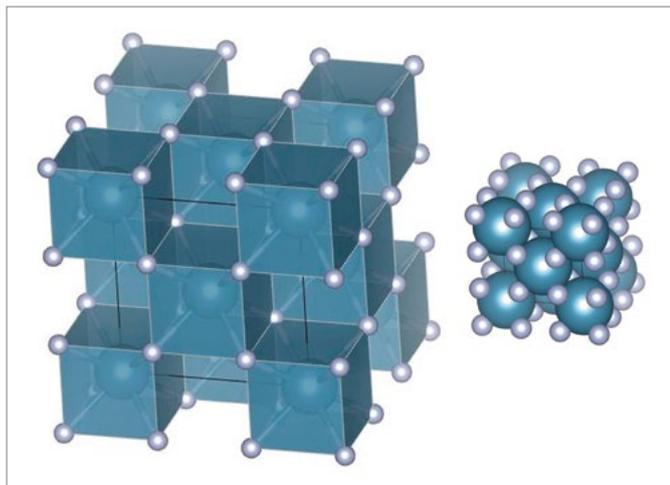


Figura 37. Estructura de la fluorita. Los poliedros de coordinación (izquierda), muestran la estructura con cubos alternados vacíos y llenos con el ión Ca^{2+} (esferas grandes). Dibujo: Adolf Cortel (con el software VESTA).

Los rayos X provocan la expulsión de electrones de los iones Cl^- , que pueden quedar en intersticios de la red cristalina o ir a parar a vacantes de iones halógeno formando centros F. Tal como sucede en la exposición a los vapores de los metales, estos electrones absorben la luz de color violeta y la luz transmitida es de color naranja. Si la sal naranja irradiada se calienta, las vibraciones de la red y la energía comunicada a los electrones les permite salir de las vacantes que ocupaban, que funcionan como “trampas”, para recombinarse con iones, dando lugar a la emisión de luz (termoluminiscencia) y la sal vuelve a ser incolora (se pueden ver experimentos de este fenómeno en https://chem.beloit.edu/edetc/background/F_center/index.htm). Los centros F de los halógenos alcalinos se pueden crear con relativa facilidad, incluso con la descarga de una bobina de Tesla en un tubo que contiene la muestra al vacío, tal como se puede ver en la FIG. 36, donde cristales de halita y silvina adquieren color naranja y violeta, respectivamente (Cortel, 2021).

Al contrario de lo que sucede en los cloruros de sodio y de potasio, donde el tipo mayoritario de defecto que origina color son los centros F, la estructura de la fluorita puede presentar toda una variedad de defectos estructurales, cada uno de ellos asociado a color (Wright, 2002). La estructura, tal como se aprecia en la FIG. 37, se puede considerar una red formada por cubos “llenos” y “vacíos” alternados. En los cubos “llenos” hay un ión F^- en cada vértice y un ión Ca^{2+} en el centro (rodeado de 8 iones fluoruro), mientras que en los cubos “vacíos” no hay ión Ca^{2+} . Más que de espacios intersticiales, se trata de auténticos “huecos” donde pueden ir a parar iones de impurezas, iones fluoruro, iones moleculares F_2^- , iones que contienen oxígeno, electrones, etc. Además de estos “huecos”, la estructura puede contener posiciones vacantes, normalmente de ión fluoruro, que también son susceptibles de ser ocupadas por electrones o por otros iones.

De una forma similar a lo que sucede en los halógenos alcalinos, los defectos más sencillos de la fluorita son

los centros F, donde un electrón ocupa una vacante de ión F^- . Esta vacante puede ser una imperfección en el crecimiento del cristal o se puede haber originado debido a la radiación de elementos radiactivos, especialmente a temperatura alta. La presencia de algunas impurezas, como por ejemplo Na^+ facilita la formación de centros F. Cada ión Na^+ que se incorpora a la estructura en lugar de Ca^{2+} significa una carga positiva menos que se puede compensar si no se incorpora un ión fluoruro en la red, dejando una vacante. Las vacantes de iones fluoruro permiten que cuando la fluorita se irradia o se bombardea con electrones, estos ocupen las vacantes y se formen centros F. Cuando se quieren crear centros F en una fluorita sintética, un método es prepararla con una mezcla de fluoruro de calcio y de sodio. En cuanto a las fluoritas naturales, un crecimiento rápido del cristal supone que haya más defectos (entre ellos vacantes de ión fluoruro) y el cristal será propenso a la formación de centros F debido a la irradiación natural.

La estructura de la fluorita también tiene otra propiedad remarcable: si imaginamos que se quitan todos los iones F^- de la red dejando solo los iones Ca^{2+} en sus posiciones, la distribución de estos iones y sus distancias son las mismas que las que hay en el calcio metálico. Si se sustituyeran todos los iones F^- de la fluorita por electrones, lo que se obtendría sería calcio metálico: una red cúbica de iones Ca^{2+} dentro de un “mar” de electrones. Este hecho, que no tiene ningún equivalente dentro de los halógenos de los metales alcalinos, permite que en una región de la fluorita especialmente rica en centros F, irradiada de una forma natural o artificial, o bombardeada con electrones acelerados, se puedan formar pequeñas zonas donde lo que hay es calcio metálico. En el bombardeo con electrones, que se puede efectuar fácilmente en el laboratorio, además de inyectarse electrones a la estructura hay un calentamiento importante de la superficie bombardeada que permite la migración de iones fluoruro hacia otras posiciones, dejando en su lugar electrones (centros F). Los átomos de flúor que se han movido se pueden combinar entre ellos formando F_2 o iones moleculares F_2^- que ocupan los vacíos de la estructura, normalmente en una orientación concreta, y esto comunica un grado de asimetría que la fluorita no tendría, de forma que interactúa de forma diferente según la dirección de polarización de la luz (McLaughlan *et al.*, 1968; Bennevit, 1995; Lebret *et al.*, 2004).

Se ha descrito, pero no se ha podido comprobar en ninguna de las muestras estudiadas, que cuando se rompe una fluorita de color oscuro (color habitual de las fluoritas que han estado fuertemente irradiadas) se nota un olor característico. En algunos casos se ha demostrado que se trata de flúor gas (F_2): los átomos de flúor que se han movido se combinan con otros átomos de flúor o iones fluoruro y forman moléculas de F_2 e iones F_2^- atrapados dentro de la estructura. Globalmente se puede interpretar que el bombardeo con electrones provoca la descomposición de la fluorita y la destrucción local de la



Figura 38. Zonación azul-violeta que aparece en la fluorita incolora de la mina "Matagalls" cuando es bombardeada con electrones. Foto: Adolf Cortel; muestra: Jesús Franquesa.



Figura 39. Zonación azul-violeta que aparece en la fluorita incolora de la mina "Matagalls" cuando una lámina exfoliada según el plano [111] es bombardeada con electrones. Foto: Adolf Cortel; muestra: Jesús Franquesa.

red cristalina según la reacción: $\text{CaF}_2 \rightarrow \text{Ca} + \text{F}_2$. Por lo tanto, no es sorprendente que el flúor atrapado dentro de la estructura se libere cuando los cristales se trituran.

Las pequeñas regiones ricas en centros F forman, globalmente, un coloide de calcio metálico dentro del cristal. Las partículas del coloide tienen una medida variable, que depende de la temperatura a la cual se han formado, de unas decenas de nm. Localmente forman una red cristalina independiente de la de la fluorita y, debido a su medida tan pequeña, no provocan opalescencia. La absorción de la luz por parte de estos coloides depende de su medida pero lo más frecuente es que tenga lugar en la región del verde, con lo cual el color transmitido (el complementario) es el morado-violeta. Esta es la principal causa de color en la fluorita de Berbes (Asturias).

Una particularidad de estos coloides de calcio es su estabilidad térmica. En el laboratorio las fluoritas que los contienen se pueden calentar a una temperatura bastante alta a lo largo de horas sin perder el color, que tampoco se modifica por la acción de la radiación UV: con un calentamiento muy prolongado a unos 175 °C se acaba perdiendo el color; en el laboratorio, calentándolas a 460 °C, después de 6 horas (Berman, 1955) hay muestras que no pierden del todo su color. Cabe esperar que si se ha formado calcio coloidal debido a la creación de zonas ricas en centros F, la fluorita también contenga centros F individuales u otros centros relacionados.

Las FIG. 38 y 39 muestran la coloración violeta superficial producida artificialmente en una fluorita inicialmente incolora de la mina "Matagalls": una lámina correspondiente a la exfoliación en el plano [111] se ha pulido por las dos caras y una de ellas se ha bombardeado con electrones acelerados a 60 keV. Ya que la formación de calcio coloidal está asociada a una concentración inicial elevada de defectos, que facilita la creación de zonas con muchos centros F, las franjas que se ven en las FIG. 38 y 39 indican una zonación,

invisible en el cristal original, debida a diferentes concentraciones de defectos en los planos de crecimiento ([100] y equivalentes), que corresponden a los cristales cúbicos. Se ha comprobado que, tal como se había descrito previamente (Dickson, 1980) hay un pleocroísmo débil azul-violeta, que no tiene nada que ver con el efecto alejandrita, en las franjas de color cuando se gira la muestra en un microscopio petrográfico. Solo adquiere color una capa muy fina, de pocos micrómetros, que corresponde al poder de penetración de los electrones acelerados.

Sea cual sea su color inicial, todas las fluoritas bombardeadas con electrones acelerados dan lugar al mismo tipo de coloración violeta debida al calcio coloidal. Lo que varía es la facilidad con que aparece el color:

- Las fluoritas incoloras de la mina "Matagalls" y de la mina "San Ramón" son, de todas las que se han irradiado, las que se colorean más intensamente.
- La de la cantera "Berta" adquiere un color violeta muy tenue después de una larga exposición a los electrones.
- En la de Singuerlín no se ha apreciado ninguna coloración.
- Las fluoritas incoloras de Berbes (Asturias) y de la mina "Elisita" de Sallent de Gállego (Huesca) también se colorean por exposición prolongada, y la primera, con zonación.

También ha resultado interesante verificar como la fluorita verde de Weardale (Durham, Inglaterra) se colorea uniformemente mientras que los pequeños cristales de cuarzo recrecidos en sus caras permanecen incoloros. La formación de coloides de calcio en la fluorita "natural", procurando una coloración uniforme a todo el cristal, como sucede en la fluorita de Berbes, puede ser debida a las partículas beta (electrones emitidos a una velocidad próxima a la de la luz) emitidas por elementos radiactivos en los fluidos donde han crecido los cristales.

Hay que añadir que el espectro de absorción del calcio coloidal en la región visible es muy similar al de otros defectos (comparar los espectros de absorción de la fluorita azul de la mina “Matagalls” y de Berbes, en la FIG. 30). El color de la fluorita de Berbes es debido a calcio coloidal y no se modifica ni con radiación UV de onda corta ni con calentamiento en una placa a 250 °C a lo largo de 15 minutos. En cambio, la de color azul-violeta de la mina “Matagalls” es extraordinariamente sensible a la luz del sol, a la radiación UV y al calentamiento. Por lo tanto, a pesar de la similitud en los espectros de absorción (en la región visible), los defectos responsables son diferentes. Se ha podido comprobar que algunas muestras de color azulado de la mina “Matagalls”, que se decoloran a la luz del sol, muestran zonas de color violeta resistentes a la decoloración que, muy probablemente, corresponden a zonas con coloides de calcio. Esta ha sido la única fluorita catalana donde hemos comprobado que el color, aunque sea parcialmente, es debido al calcio coloidal.

Otros defectos intrínsecos de la fluorita

Los centros F de color, considerados individualmente, son defectos estructurales simples si se comparan con otros centros que se encuentran en las fluoritas y que también originan color. En cuanto a los defectos intrínsecos (sin que intervengan átomos diferentes de Ca y F), los hay para un pequeño repertorio. Cada uno de ellos está asociado a algún tipo de compensación de carga para mantener la neutralidad del cristal (Marfunin, 1979; Huisinga, 1999) y corresponden solo a cambios en la red de iones fluoruro y no a la de iones calcio. En la fluorita los más importantes son:

- Parejas electrón-vacío: la radiación libera un electrón de un ión fluoruro que se mueve en los vacíos de la red; el átomo neutro de flúor permanece a su lugar.
- F: vacantes de ión F⁻ ocupadas por un electrón.
- F': vacantes de ión F⁻ ocupadas por dos electrones en lugar de uno.
- F₂⁻ (o M): dos centros F adyacentes, cada uno con un electrón (los centros F₂⁻ también se denominan centros M).
- R: tres centros F adyacentes en un plano [111].
- H: un átomo de flúor en un intersticio de la red formando un enlace covalente con un ión fluoruro (es decir, un ión molecular F₂⁻), con el enlace a lo largo del eje <111>.
- I: un ión fluoruro en un intersticio (dentro de los cubos vacíos de la red).
- V_k: un ión molecular F₂⁻ orientado en la dirección <100>.

Centros de color asociados a impurezas

Además de los defectos intrínsecos anteriores se deben considerar los centros asociados a impurezas, sobre todo iones ETR de carga 3+ y 2+ que pueden

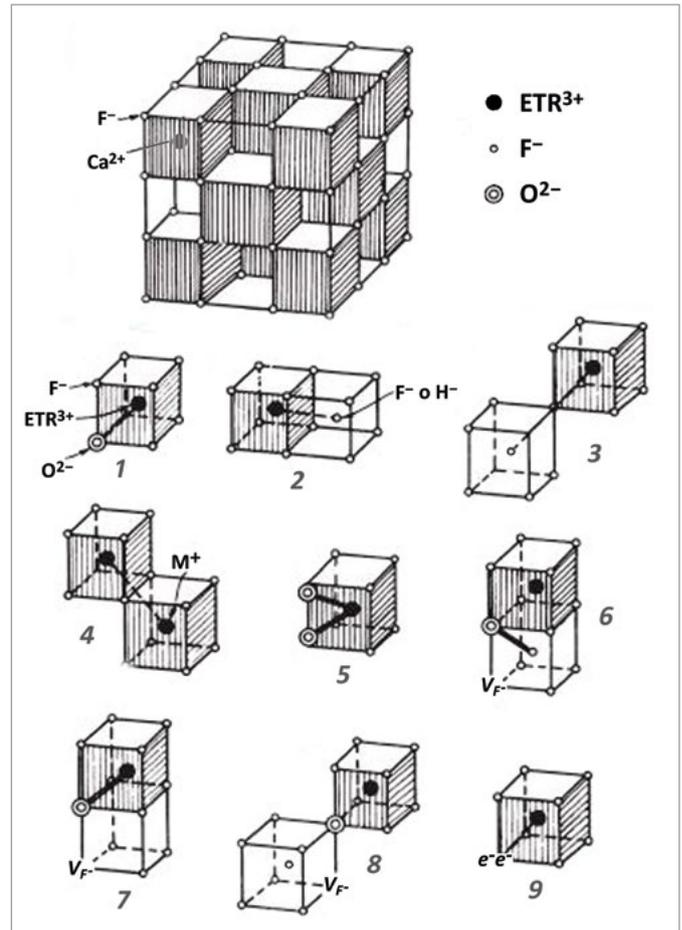


Figura 40. Diferentes defectos asociados a la compensación del exceso de carga positiva (+1) cuando un ión Ca²⁺ ha sido sustituido por un ión ETR³⁺ en la fluorita: 1) con un ión ETR³⁺ en lugar de un F⁻; 2 y 3) con un ión F⁻ (o con un ión hidruro, H⁻) en una posición intersticial; 4) con un ión cualquiera (M) de carga +1 que sustituye a un ión Ca²⁺ en una posición vecina; 5) con dos átomos de oxígeno formando el ión molecular O₂³⁻; 6 a 8) con combinaciones de grupos OF y OF₂ con o sin vacantes de F⁻ (V_F⁻); 9) con dos electrones (e⁻) en lugar de un F⁻. Fuente: modificada de Marfunin, 1979.

sustituir al Ca²⁺ en la red cristalina.. También se debe considerar que hay iones con oxígeno que pueden ocupar posiciones vacantes de fluoruro o vacíos de la red. La combinación de impurezas con diferentes cargas eléctricas y de los numerosos defectos con flúor, oxígeno o electrones da lugar a todo un repertorio de defectos, algunos de los cuales se muestran en la FIG. 40. Hay que tener en cuenta que ya que la carga eléctrica debe conservarse, la presencia de iones con cargas diferentes de la de Ca y F (2+ y 1-) supone forzosamente que el cambio en la carga eléctrica se tiene que compensar de alguna manera. El gran número de posibilidades es la causa de la complejidad que supone la interpretación de los colores y la luminiscencia de la fluorita.

Es razonable que se hayan querido asignar los diferentes colores de la fluorita a diferentes tipos de impurezas. En primer lugar, debe decirse que es verdad que algunos ETR dan lugar a colores específicos en el mineral. Así, se sabe que los ETR trivalentes no tienen

bandas de absorción intensas de la luz visible, por lo tanto, modifican muy poco el color de la fluorita; en cambio, unos cuantos iones divalentes ETR²⁺, entre ellos el Sm²⁺, tienen bandas de absorción importantes y pueden originar colores relativamente intensos, en verde en este caso. La reducción en la carga de algunos iones ETR, debido a los electrones que se liberan cuando algunas fluoritas son irradiadas, hace que cambie su color, en algunos casos de una manera reversible, tal como se explica más adelante. Debe advertirse, pero, que en los casos donde se ha podido asignar claramente un color a iones de impurezas ETR, se ha hecho con muestras de fluorita sintética dopadas solo con uno de estos elementos e irradiadas para comprobar como el cambio en la carga de los iones hace cambiar el color. En los minerales, donde prácticamente todos los ETR están presentes, tal como se aprecia en los análisis que se pueden ver más adelante, y con una carga eléctrica que a menudo se desconoce, la asignación de un color a una impureza puede ser muy aventurada. Además de las tierras raras, la fluorita también puede incorporar iones poliatómicos, como por ejemplo O₂³⁻ y O₃⁻, que tienen bandas de absorción en la región de la luz visible y dan lugar a color. Globalmente, al margen de estos iones responsables de color, es mucho más frecuente que los colores de la fluorita sean debidos a los diferentes tipos de defectos presentes.

Cuando la gran variedad de defectos y las diferentes cargas de las impurezas se combinan con la irradiación natural y un historial térmico del mineral (Naldrett *et al.*, 1987; Bill *et al.*, 1978), averiguar la causa del color puede ser una tarea bastante complicada. El color azul claro de las fluoritas se ha asociado a centros F o F' adyacentes a iones Y³⁺; el color rosa a un centro YO₂ que corresponde a una posición con O₂³⁻ estabilizada con un ión Y³⁺, y se ha comprobado que el comportamiento óptico y magnético de fluoritas amarillas es debido al ión O₃⁻ (a menudo también con O₂⁻) que sustituye a dos iones F⁻ de la estructura (Bill *et al.*, 1978).

En cualquier caso, si se quiere justificar el color de una fluorita determinada debería determinarse qué entidad (defecto, ión, y en este último caso en qué estado de oxidación) es la que origina la absorción de una banda (o más de una) de la luz visible en el espectro. Debido a que estas bandas espectrales son anchas y a menudo hay superposición de las que corresponden a diferentes defectos que coexisten en la muestra, en general las técnicas espectroscópicas son insuficientes para determinar los defectos presentes y se tiene que recurrir a ESR (del inglés *Electron Spin Resonance*, también llamada EPR, de *Electron Paramagnetic Resonance*) (Marfunin, 1979) donde se determinan las propiedades magnéticas, que son diferentes en los electrones desapareados que tienen diferentes entornos. Su complejidad la deja fuera del alcance de los aficionados y no se ha encontrado ninguna referencia a que nadie la haya empleado para

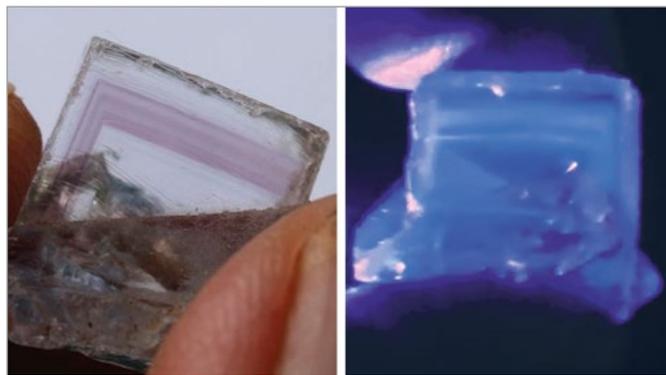


Figura 41. Zonación en la fluorescencia de una fluorita de Weardale. Izquierda: con luz visible (foto: Roger Curry; fuente: Curry, 2018); derecha: observada con una lámpara UV de onda larga (captura pantalla: Adolf Cortel; fuente: vídeo en Youtube de LateralScience).

averiguar los defectos en fluoritas de Cataluña. Por lo tanto, todas las afirmaciones que se puedan hacer sobre las causas del color de estas fluoritas, como por ejemplo que el color azul de las fluoritas de la mina “Matagalls” sea debido a centros F adyacentes a iones Y³⁺, tal como sucede en otras fluoritas azules, o que el color verde de la fluorita de la cantera “Berta” se pueda asignar a Sm²⁺, solo se pueden considerar especulaciones razonables que se tendrían que confirmar.

En fluoritas sintéticas se ha comprobado que la irradiación es esencial para la formación de centros de color. La dosis de radiación correspondiente a 1 ppm de uranio (1g/t) tardaría decenas de miles de años en colorear una fluorita. Como que a una temperatura relativamente baja hay un descoloramiento térmico (pérdida de color debido a la liberación de electrones de sus trampas y destrucción de los centros de color), si el color persiste es a causa de la irradiación constante de la fluorita por la presencia permanente de elementos radiactivos (uranio o torio) en el mineral y no a un único episodio de irradiación (Naldrett *et al.*, 1987). Pero hay que remarcar que el caso del color debido a coloides de calcio es especial puesto que su estabilidad térmica es muy alta. El color de la fluorita irradiada, natural o sintética, sin impurezas, es azul o violeta. Un color mucho más oscuro indica un entorno donde la irradiación del mineral ha sido muy alta.

En muchas fluoritas zonadas, como por ejemplo las de Berbes, el contenido de ETR varía muy poco de una zona a otra. Las fluoritas de Asturias se han estudiado con LA-ICP-MS (del inglés *Laser-Ablation Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry*), que permite detectar trazas de ETR, y se ha comprobado que no hay diferencias significativas en la composición de las bandas de crecimiento de diferentes colores (Vázquez, 2014). En estos casos la diferencia de color no es debida a cambios en la concentración de impurezas sino a defectos, que tiene lugar cuando varía la velocidad de crecimiento del cristal: un crecimiento más rápido supone una concentración de defectos más grande y, después de la irradiación natural, un color diferente al de otras zonas que han crecido a menor velocidad.

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

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

Figura 42. Resumen del color y la luminiscencia de las fluoritas estudiadas en este trabajo. El orden es el mismo que en el mapa de la figura 1. Tabla y fuente: Adolf Cortel.

También es cierto que hay fluoritas, como por ejemplo las de Weardale, donde hay zonación debida a cambios en la concentración de ETR, debido a cambios en la composición del líquido a partir del cual se han formado. Ya que el ión Eu^{2+} es el responsable de la fluorescencia azul-violeta del mineral, la observación con una lámpara UV de onda larga, tal como se ve en la FIG. 41, permite detectar fácilmente si hay zonación debida a cambios en la concentración de este ión a lo largo del crecimiento

del cristal (Curry, 2018; Fisher, 2013). En las fluoritas de Cataluña que se han estudiado no se ha visto ninguna zonación que corresponda a esta situación.

PROPIEDADES Y COMPOSICIÓN QUÍMICA EN FLUORITAS

El comportamiento, en cuanto al color y la luminiscencia, de las muestras de fluorita de Cataluña que se

Figura 43. Análisis LIBS de algunas de las fluoritas estudiadas. En esta región se observan muchas líneas espectrales del calcio; las bandas hacia 603 y 623 nm corresponden a la especie molecular CaF . La técnica no es suficientemente sensible para detectar los ETR, que aparecen en una concentración muy baja. Fuente: Adolf Cortel.

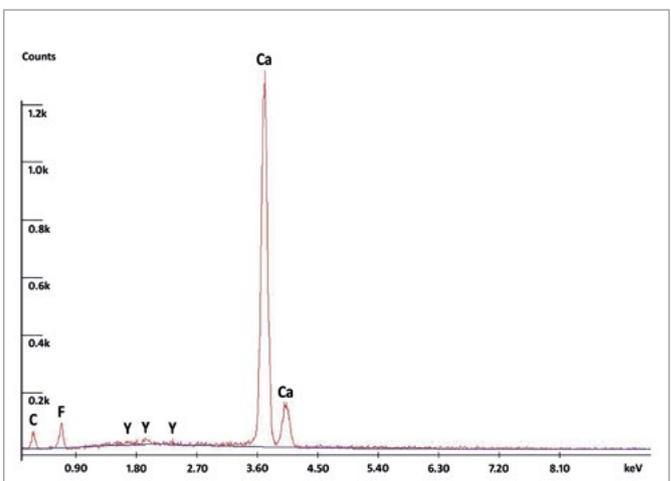
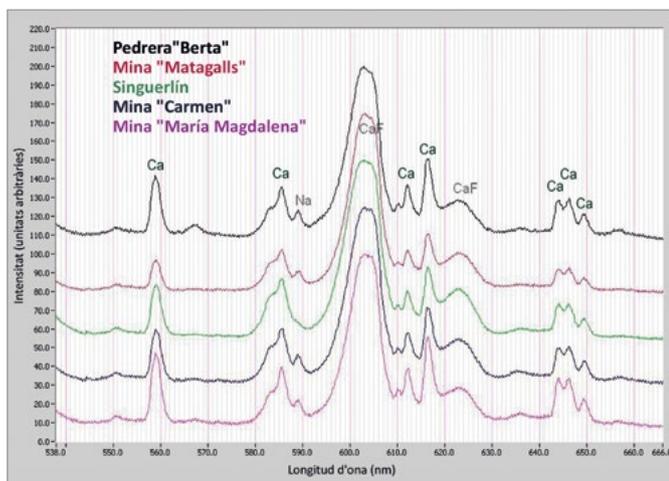


Figura 44. Espectro EDS de una fluorita amarilla de Asturias (que se empleó como patrón para verificar el calibrado del flúor en el instrumento) donde aparecen pequeñas señales debidas al itrio. Fuente: Adolf Cortel.

han estudiado se resume en la FIG. 42. Se ha verificado que todas son fluorita analizándolas con LIBS (del inglés *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*), donde se detecta muy bien la presencia de F y de Ca (FIG. 43). En cuanto a los ETR de estas fluoritas, las técnicas más usuales de análisis elemental, como por ejemplo SEM-EDS, no son adecuados puesto que su contenido es demasiado bajo. En la FIG. 44 aparece el espectro EDS de una fluorita amarilla de Asturias donde predominan las señales del Ca y del F; también aparece Y, presente en una proporción aproximada del 0,5% en peso (5.000 ppm). Las señales debidas a este elemento son muy pequeñas y la relación cuantitativa es poco fiable, pero confirman la presencia de itrio en esta fluorita. En los análisis hechos con LA-ICP-MS de fluoritas amarillas asturianas se ha comprobado que el nivel de tierras raras es muy bajo y solo se detecta Y, en muy menor cantidad Ce y, en algún caso, Nd (Vázquez, 2014). Este predominio del itrio como impureza sugiere que este elemento pueda estar asociado a defectos que originan este color, pero esto no se ha podido confirmar.

En general, el análisis del contenido de ETR de las fluoritas requiere técnicas sensibles que permitan medir concentraciones de partes por millón (ppm, equivaliendo a gramos por tonelada, g/t), como por ejemplo absorción atómica o ICP-MS. Hace años que se analizaron las del filón 'Rigròs' de las minas de Sant Marçal (Canals, 1989) con los resultados que se muestran en la FIG. 45. Para este artículo se ha analizado, con la misma técnica, el contenido de tierras raras de las fluoritas de la cantera "Berta" y de Singuerlín. En la FIG. 46 pueden verse los resultados de los análisis y la comparación con otras muestras de fluorita y de un apatito de Jumilla (Murcia), especialmente rico en ETR. En esta figura se observa claramente como el contenido relativo de tierras raras sigue la regla de Oddo-Harkins: si se comparan los elementos de la serie de los lantánidos (número atómico de 58 a 71), los de número atómico par son más abundantes que los elementos adyacentes de número atómico impar. De las fluoritas de esta figura, las del filón 'Rigròs' son las que tienen un contenido de ETR más bajo. El apatito de Jumilla tiene un porcentaje mucho más alto de tierras raras, unos 16 kg/t, que las fluoritas.

	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. Análisis ICP-MS de algunas fluoritas del filón 'Rigròs'. Las concentraciones de ETR (excepto Sc, Y, Tm y Tb) están en ppm (equivalente a gramos por tonelada). Solo se muestran los análisis de 7 de las muestras estudiadas. Fuente: Canals, 1989.

En la FIG. 47 aparece, para las fluoritas del filón 'Rigròs', de la cantera "Berta" y de Singuerlín, el contenido de los diferentes ETR en relación a su contenido en las condritas. Los datos del filón 'Rigròs' corresponden a una muestra aproximadamente representativa del promedio del conjunto de las que se midieron (Canals, 1989). En cuanto al análisis de las de Singuerlín y de la cantera "Berta", hay que advertir que solo se ha analizado una muestra de cada localidad; la anomalía del Eu observado en la segunda se tendría que confirmar en otras muestras.

Donde el enriquecimiento en ETR respecto a las condritas es más grande es en la fluorita de Singuerlín (en un factor entre 500 y 100), seguida de la fluorita de la cantera "Berta", con factores entre 400 y 10, más altos que en las fluoritas del filón 'Rigròs', con factores entre 30 y 3. La comparación de los análisis de los ETR de estas fluoritas señala que:

- El contenido de tierras raras de la fluorita de Singuerlín es bastante más alto que el de la fluorita de la cantera "Berta", especialmente en cuanto a los ETR con número atómico más alto (del Ga al Lu). La excepción es el Eu, donde el contenido es similar.

Figura 46. Comparación del contenido de ETR (excepto Sc) (expresado en ppm) de algunas fluoritas y de apatito. Tabla: Adolf Cortel; fuentes: 1 y 2) Adolf Cortel, para este artículo (analizadas con ICP-MS), 3) Canals, 1989, 4 y 6) Czaja *et al.*, 2013, 5) Curry, 2018.

Número atómico (Z)	39	57	58	59	60	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Elemento	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1. Fluorita "Berta"	64,8	37,2	129,2	23,7	111,3	23,0	22,2	19,6	2,3	8,5	1,3	3,2	0,3	1,7	0,2
2. Fluorita Singuerlín	560,4	44,6	158,5	34,4	198,7	72,5	22,1	68,3	13,8	74,8	13,8	34,1	3,9	22,1	2,7
3. Fluorita 'Rigròs' (aprox.)		8	15	2	13	6	2,5	10		8	2	3		1	0,1
4. Fluorita 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. Apatito Jumilla	750	2900	7200	1000	4900	670	110	370	40	150	20	50		40	5

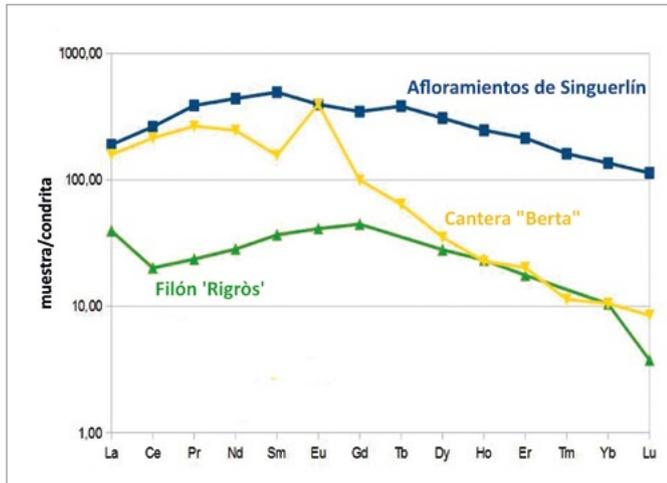


Figura 47. Representación de la concentración de los ETR (excepto Y y Sc y sin datos de Tb y Tm) en fluoritas de Singuerlín, cantera "Berta" y filón "Rigròs", en relación con la de las condritas. Fuente: Adolf Cortel.

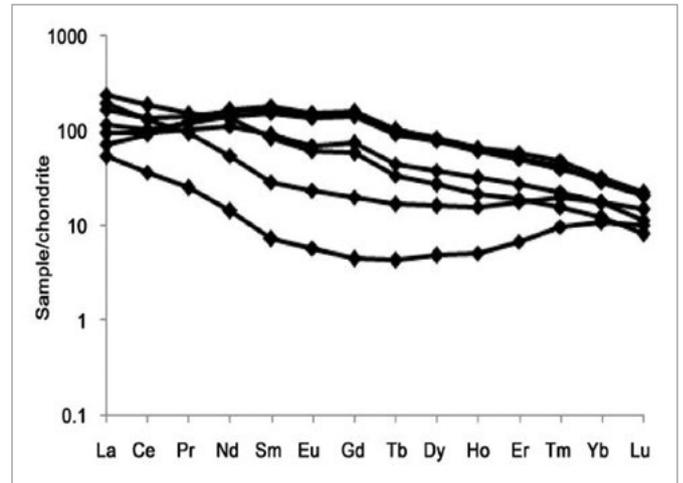


Figura 48. Perfil del contenido de tierras raras (excepto Y y Sc) en relación con las condritas en fluoritas asociadas a carbonatitas y rocas ígneas alcalinas. Fuente: Magotra, 2017.

- El contenido de ETR de número atómico alto en las fluoritas del filón "Rigròs" es comparable al de la fluorita de la cantera "Berta". En cambio, en cuanto a los ETR de número atómico más bajo, es unas 10 veces menor.
- En cuanto al Y, en la fluorita de Singuerlín hallamos unas 10 veces más que en la de la cantera "Berta". No se puede comparar con las del filón "Rigròs", puesto que no se analizó este elemento.
- El contenido de Eu y Ce, los elementos responsables de la fluorescencia violeta del mineral, es similar en las fluoritas de la pedrera "Berta" y de Singuerlín y mucho mayor (unas 10 veces) que en las del filón "Rigròs".
- Las gráficas que se muestran en la FIG. 47, donde se representa la concentración de tierras raras en relación a las condritas, son las que sería de esperar para fluoritas en rocas ígneas alcalinas (FIG. 48). En la FIG. 47 se puede ver que el perfil de las fluoritas

del filón "Rigròs", de la cantera "Berta" y de Singuerlín es más o menos similar y que el de la cantera "Berta" presenta una anomalía del Eu positiva.

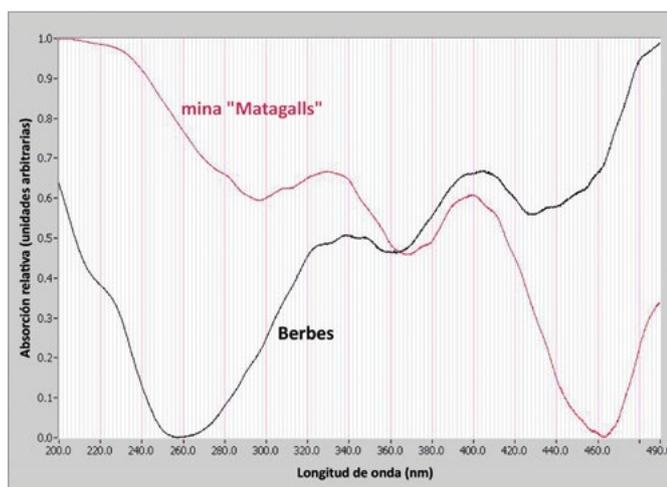
De las muestras de fluorita que se han estudiado destacan por su color las fluoritas verdes de la cantera "Berta", de Singuerlín y de la mina "Gato", las azules de la mina "Matagalls" y de la mina "San Ramón" y las amarillas de las minas "Matagalls" y "María Magdalena".

Composición química en fluoritas de color azul-violeta

El espectro de absorción de la fluorita azul de la mina "Matagalls" en la región visible, que vimos en la FIG. 30, es similar al de otras fluoritas de color azul-violeta. En esta región los espectros que corresponden a diferentes defectos que dan lugar a este color son parecidos, en cambio, en la región UV los espectros muestran más diferencias. En la FIG. 49 aparecen los espectros de absorción de la fluorita de Berbes y de la mina "Matagalls" en la región UV.

El color azul-violeta de las fluoritas puede ser debido principalmente a dos tipos de defectos. Por un lado, se ha demostrado que en algunas fluoritas azules el centro responsable corresponde a un ión Y^{3+} asociado a una vacante de F^- con dos electrones (centro F'). En otras fluoritas de color azul-violeta, como ya se ha discutido, este color es debido a partículas de calcio coloidal de medida muy pequeña formadas en la irradiación del mineral (Bill *et al.*, 1978). En el espectro de absorción en la región visible hay, en cada caso, una banda de absorción centrada hacia 570-580 nm (FIG. 30) con un ancho de banda de unos 100 nm. Los espectros en la región UV indican que, probablemente, en la fluorita de la mina "Matagalls" el centro responsable del color esté formado, como ya se ha mencionado, por Y^{3+} con vacantes de ión fluoruro que contienen dos electrones. Se ha documentado como

Figura 49. Espectros de absorción, en la región UV, de fluoritas de color azul-violeta de Berbes y de la mina "Matagalls". La fuente de iluminación es una lámpara de deuterio. Fuente: Adolf Cortel.



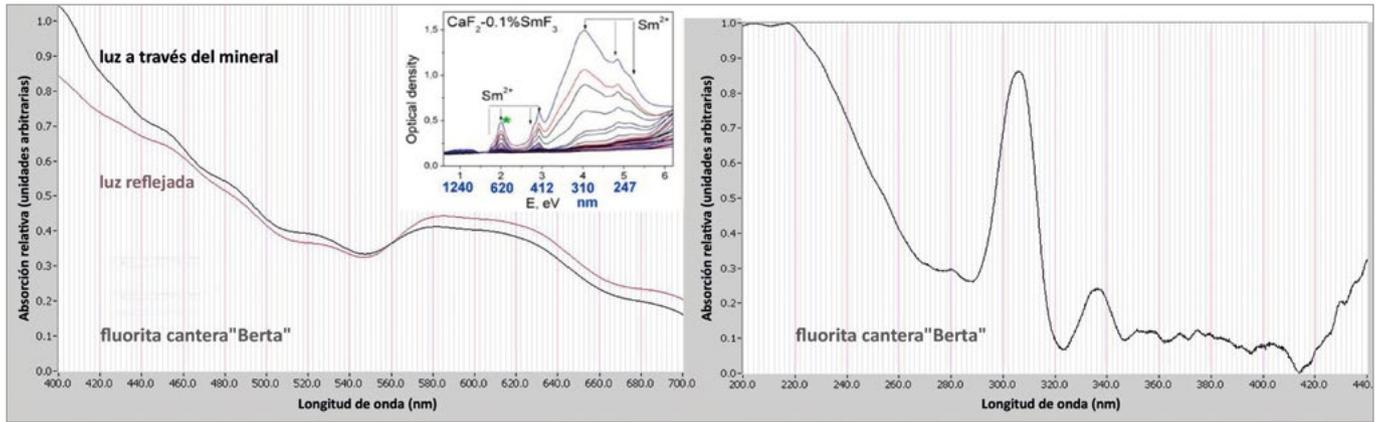


Figura 50. Izquierda: espectro de absorción, a la luz visible, de una fluorita de la cantera “Berta” (la de Singuerlín tiene un espectro similar). Fuente: Adolf Cortel (del recuadro: Sizova, 2019). Derecha: espectro de absorción, en la región UV, de una fluorita de la cantera “Berta”. Fuente: Adolf Cortel.

la radiación UV y el calentamiento pueden modificar fácilmente estos centros y esto justifica que esta fluorita se decolore tan fácilmente.

Composición química en fluoritas de color verde

Como ya se ha dicho, el color de las fluoritas verdes se ha correlacionado con la presencia de Sm^{2+} en muestras sintéticas dopadas con Sm^{3+} y posteriormente irradiadas. En el caso de los análisis de las fluoritas de la cantera “Berta” y de Singuerlín, ambas tienen Sm (la técnica no permite diferenciar si los iones tienen carga 3+ o 2+) con un contenido comparable al de otras fluoritas verdes (FIG. 46). La presencia de Sm^{2+} también se detecta en los espectros de absorción de las fluoritas de la cantera “Berta” y de Singuerlín en la región de la luz visible (FIG. 50). Los espectros son similares, con una banda ancha entre 560 y 640 nm, como los descritos en fluoritas sintéticas dopadas con el ión Sm^{2+} (Sizova *et al.*, 2019) y al de otras fluoritas verdes naturales (Calderón *et al.*, 1992; Bill *et al.*, 1978). En el recuadro *Optical density* de la FIG. 50 aparecen los espectros de absorción de una fluorita sintética irradiada, con un contenido de Sm alto, que se ha calentado a temperaturas cada vez más elevadas (se ha añadido la escala en nm para poder comparar con los otros espectros). En la misma figura, debajo, el espectro de absorción de la fluorita de la cantera “Berta” en la región UV presenta una señal intensa de absorción correspondiente a Ce^{3+} , que después del Y es el ETR más abundante en este mineral.

Si suponemos que el color verde de estas fluoritas es debido al Sm^{2+} , hay que considerar que en la de Singuerlín el contenido de este elemento es el triple que en la de la cantera “Berta”, sin que su color verde sea más intenso. Esto se podría justificar considerando, en primer lugar, que solo es el ión Sm^{2+} el que da color verde al mineral mientras que el análisis muestra el contenido de Sm total, con cargas 3+ y 2+. El Sm^{2+} se origina en la irradiación del Sm^{3+} debida a pequeñas cantidades de impurezas radiactivas: la radiación gamma provoca la expulsión de electrones de iones fluoruro los

cuales reducen el ión Sm del estado de oxidación +3 a +2; la expulsión de electrones de los iones F^- provoca la formación de centros F_2^- o F_3^- . El calentamiento moderado de una fluorita con estos centros puede hacer revertir el proceso y que el ión Sm^{2+} se vuelva a oxidar al estado 3+ transfiriendo un electrón a los centros F_2^- o F_3^- , y esto podría ser la causa del cambio de color (fotocromismo) o el descoloramiento del mineral (Sizova *et al.*, 2019). Como se verá más adelante, este fenómeno tiene lugar de una manera notable en las fluoritas de Singuerlín y, en un grado menor, en las de la cantera “Berta”.

De acuerdo con todo lo anterior, es bastante probable que el color verde de las fluoritas de la cantera “Berta” y de Singuerlín sea debido al Sm^{2+} formado por irradiación del Sm^{3+} contenido en el mineral. Simultáneamente a la irradiación, los centros creados alrededor de este ión se pueden haber destruido térmicamente (y muy probablemente por radiación UV si el mineral ha tenido una exposición larga a la luz del sol). La concentración global de Sm, el grado en que ha tenido lugar la irradiación (y la formación de Sm^{2+}) y la temperatura a la cual ha sido sometida la fluorita hacen que el mineral pueda tener un color verde más o menos intenso. Esto puede estar relacionado con el hecho que la fluorita de la cantera “Berta” es mucho más termoluminescente que la de Singuerlín, lo cual significa que la primera mantiene más electrones en trampas y defectos producidos en la irradiación, que se liberan y se recombinan cuando el mineral se calienta. Que la fluorita de Singuerlín no tenga un color verde mucho más intenso que la de la cantera “Berta”, a pesar de que su contenido de Sm sea más alto, puede ser debido a que ha sufrido una irradiación menor o que en su historial térmico se ha decolorado parcialmente, en un grado más grande que la de la cantera “Berta”.

Composición química en fluoritas de color amarillo

En cuanto a las fluoritas amarillas, en general, su color es debido a la presencia de los iones O_3^- y O_2^- ,

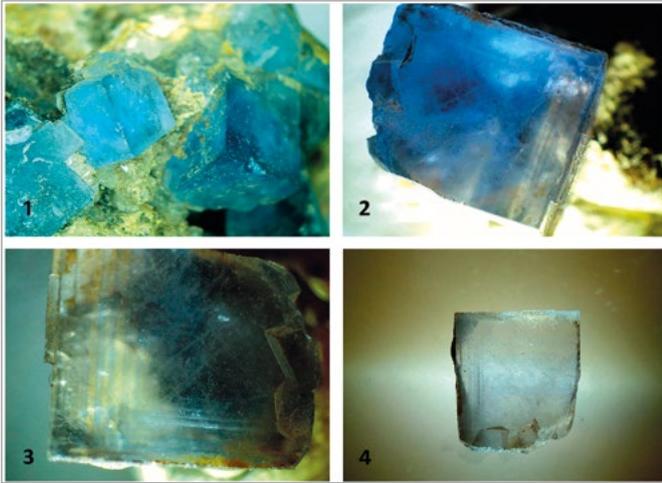


Figura 51. Detalle del descolorimiento de una fluorita azul de la mina "Matagalls". 1) grupo de cristales originales; 2) uno de los cristales, con zonación; 3) zonación más visible después del descolorimiento por exposición a la radiación UV de onda corta; 4) el descolorimiento final, mucho más visible después de pulir la cara inferior del cristal. Fotos: Adolf Cortel; muestra: Jesús Franquesa.

que se pueden incorporar fácilmente a la estructura si la fluorita tiene un origen hidrotermal y también por hidrólisis a temperaturas menores de 100 °C (Bill *et al.*, 1978). Se desconoce si esta es la causa del color de las fluoritas amarillas del filón 'Rigròs' y de la mina "María Magdalena".

DESCOLORAMIENTO DE LA FLUORITA

Es un hecho muy documentado que algunas fluoritas pierden o cambian gradualmente su color de una manera irreversible por exposición a la luz del sol y/o a la radiación UV. Hay discusiones sobre este fenómeno, en relación a fluoritas de diversos lugares del mundo, por ejemplo en <https://www.mindat.org/mesg-235609.html#300008> y en <https://www.mindat.org/mesg-235609.html>.

Figura 53. Descolorimiento de una fluorita de color azul-violeta de la mina "Matagalls". Se tapó la mitad derecha y se expuso a la radiación UV de onda corta durante unos 30 minutos. Foto: Adolf Cortel; muestra: Jesús Franquesa.

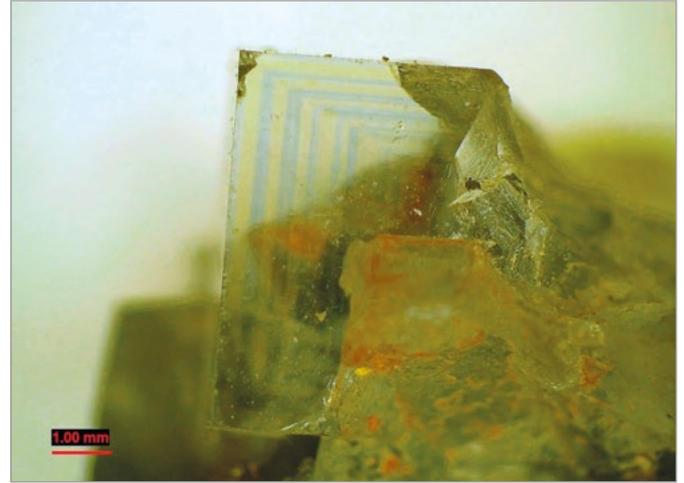
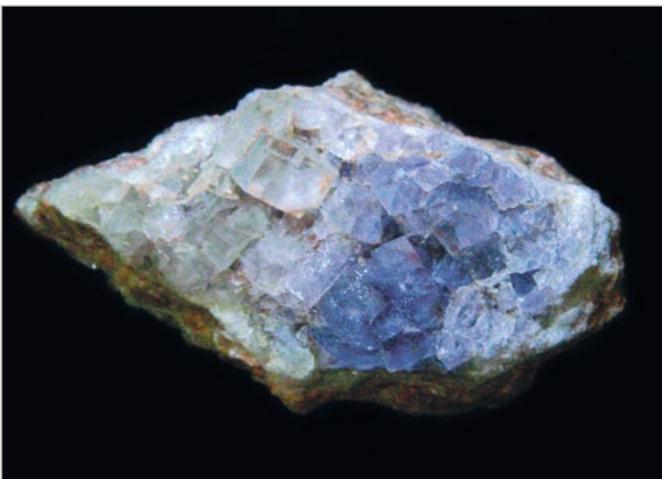


Figura 52. Zonación delicada, con franjas amarillentas y azuladas, bien visible después del descolorimiento de un cristal azul de la mina "Matagalls" por exposición a la radiación UV de onda corta. Foto: Adolf Cortel; muestra: Jesús Franquesa.

Descoloramiento en fluoritas de color azul-violeta

En Cataluña, probablemente el mejor ejemplo de descoloramiento sea el de las fluoritas del Montseny de color azul-violeta, que se descolorean de una manera definitiva con mucha facilidad: es suficiente con unas horas a la luz del sol o unos minutos bajo la radiación de una lámpara UV de onda corta (como por ejemplo una lámpara germicida).

En la FIG. 51 se puede ver como se descolora una muestra de fluorita azul de la mina "Matagalls": al perder el color azul queda al descubierto una zonación resistente al descoloramiento, consistente en franjas azuladas y amarillentas (2 y 3), hasta quedar totalmente descolorida (4).

En la FIG. 52 se ve el detalle de esta zonación en otro cristal inicialmente azul-violeta de la mina "Matagalls".

En la FIG. 53 se puede apreciar como una parte de una fluorita azul-violeta del mismo yacimiento perdió totalmente su color con la irradiación de una lámpara germicida a lo largo de una media hora (a los pocos minutos de exposición ya había perdido la mayor parte del color).

La susceptibilidad tan grande al descoloramiento de las bonitas fluoritas azules de la mina "Matagalls" indica que quién las tenga expuestas tiene que tener la precaución de no iluminarlas con fuentes que contengan las longitudes de onda más cortas de la luz (luz del sol, fluorescentes, lámparas UV); las bombillas de incandescencia no tendrían que provocar pérdida de color.

Descoloramiento en fluoritas de color verde

En cuanto a las fluoritas verdes, en 30 días de exposición a la luz solar, las de la mina "Gato" perdieron inicial-



Figura 54. Fluorita verde de Xinyang, Henan, China, descolorida (derecha) por exposición a la radiación de una lámpara UV en una vitrina durante unos 3 años, con una exposición de 1-2 horas diarias. Fotos y colección: Douglas Bank.

mente un poco de color, pero después ya no se descoloraron más. De las de la cantera “Berta” y de Singuerlín, que son fotocromáticas, se hablará más adelante.

La FIG. 54 ilustra el descoloramiento intenso que ha sufrido una fluorita verde procedente de China. Se desconoce si esta muestra en particular fue irradiada artificialmente, pero los coleccionistas deben estar atentos al hecho que algunas fluoritas de colores intensos que aparecen en el mercado y que han sido irradiadas artificialmente son especialmente propensas al descoloramiento a lo largo del tiempo o por efecto de la radiación UV. Es posible que muchas de las fluoritas de colores subidos procedentes de países lejanos hayan sido irradiadas. Solo hay que considerar que en Brasil hay instalaciones dedicadas casi exclusivamente a la irradiación de minerales (Lima *et al.*, 2015; Minoru,

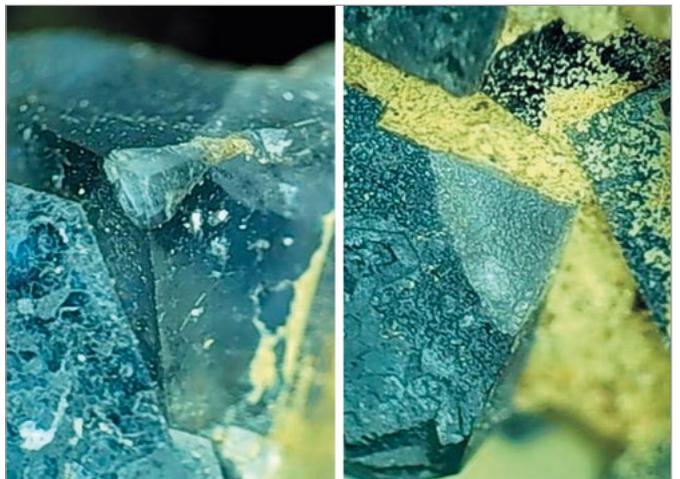
2006) donde, controlando las condiciones de la exposición, se puede conseguir que en una muestra con dos minerales, como por ejemplo cuarzo y fluorita, solo cambie el color de la fluorita. A priori, puede resultar bastante difícil, si no imposible, determinar si el color de algunos minerales irradiados son debidos a una irradiación natural o han sido tratados en una instalación de irradiación.

Hay muestras de fluorita, como por ejemplo algunas de las cercanías de la cantera “Berta”, que pueden haber sufrido descoloramiento de tipo químico si han estado mucho tiempo a la intemperie, expuestas a la combinación de luz solar, oxígeno y agua, de forma que se hayan podido incorporar iones con oxígeno a la estructura. En cuanto a las fluoritas de Singuerlín, no se ha podido averiguar por qué algunas fluoritas de

Figura 55. Fluorita globular verde y blanca de Singuerlín. Foto: Adolf Cortel; colección: Jesús Franquesa.



Figura 56. Vértices incoloros de algunos cubos de fluorita azulada de la mina “Matagalls”. Fotos: Adolf Cortel; colección: Jesús Franquesa.



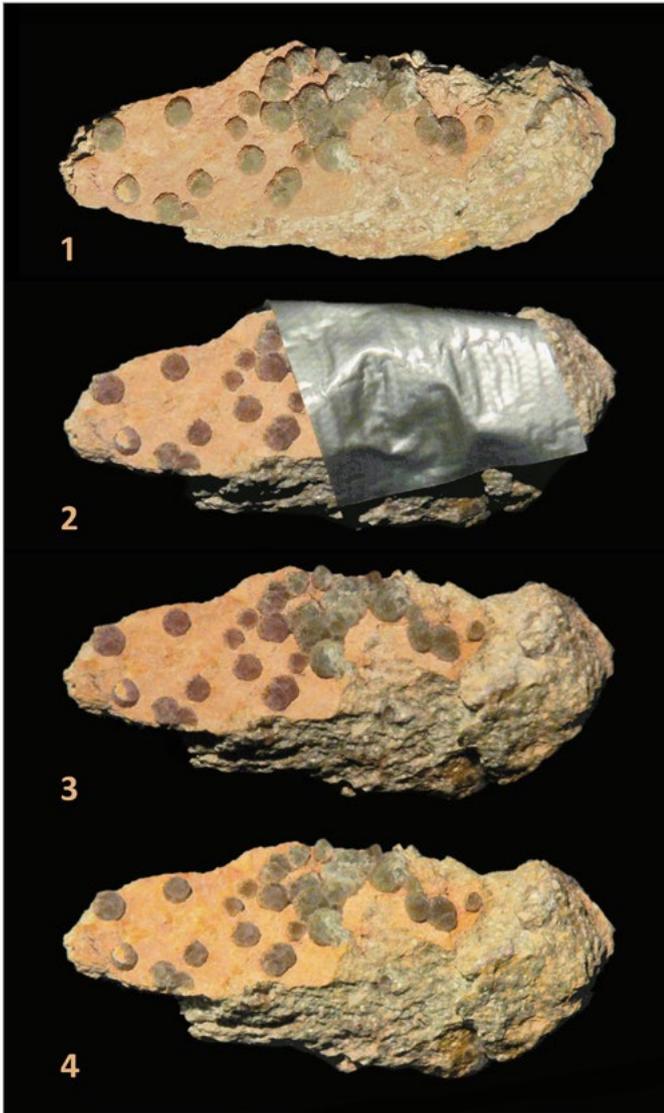


Figura 57. La fluorita de Singuerlín es fotocromática. 1) muestra original; 2) una parte de la muestra se protegió y se irradió 5 minutos con una lámpara UV de onda corta; 3) el color verde oliva original cambió a un rosado intenso; 4) recuperación parcial del color inicial (bajo luz de fluorescentes y bombillas de incandescencia) al cabo de 1 día. La recuperación total del color verde oliva inicial se da al cabo de unos 2 días. Fotos: Adolf Cortel; muestra: Frederic Varela.

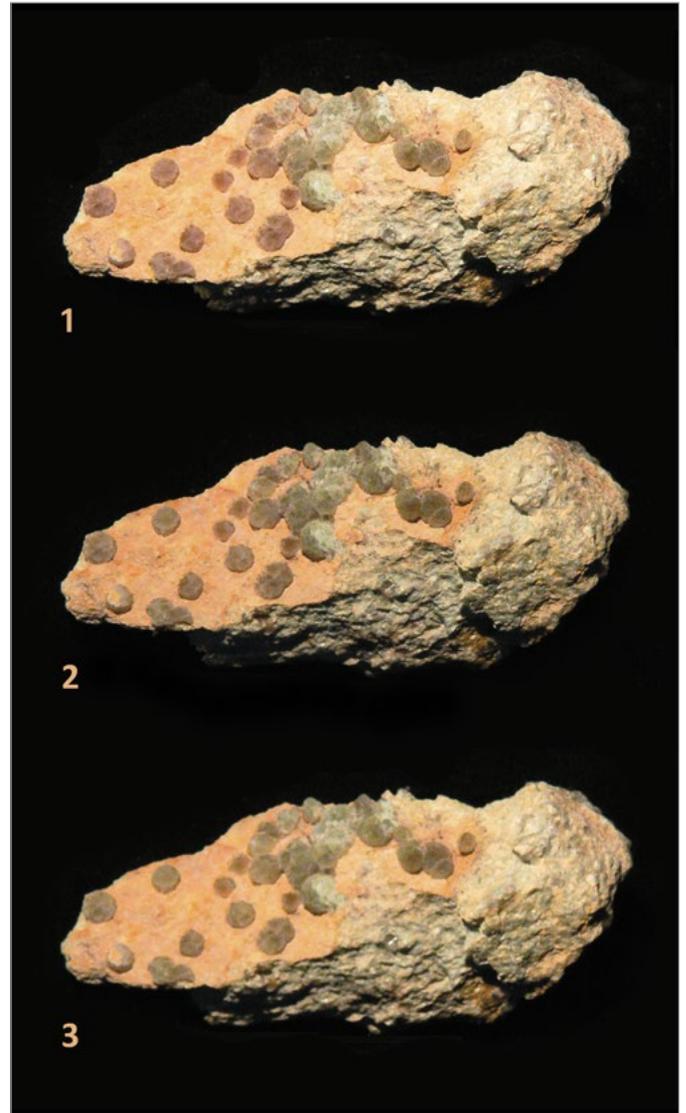


Figura 58. El calentamiento acelera la recuperación del color inicial en la fluorita fotocromática de Singuerlín. 1) mitad izquierda de la muestra irradiada con UV de onda corta durante 3 minutos; 2) recuperación parcial del color inicial por exposición al calor de una lámpara IR durante unos 5 minutos; 3) recuperación al cabo de 15 minutos de exposición a la lámpara IR. Fotos: Adolf Cortel; muestra: Frederic Varela.

este yacimiento son blancas mientras la mayoría son de color verdoso a gris verdoso. Hay muestras, como por ejemplo la de la FIG. 55, donde hay esférulas con tonalidades de ambos colores.

Se ha descrito (Mackenzie *et al.*, 1971) que las fluoritas tipo *Blue John* se pueden descolorar instantáneamente cuando se golpean los vértices de los cubos, en explosiones en los trabajos mineros de extracción y en la mecanización de las piezas para hacer objetos decorativos. Hay muy poca información sobre el descoloramiento de la fluorita por percusión, pero puede ser el motivo de que se observen zonas descoloridas en los vértices de los cubos de la fluorita azul de la mina “Matagalls”, tal como se puede ver en la FIG. 56. Estas zonas están

limitadas por fracturas que pueden haberse producido durante la extracción del mineral, o por dilatación/contracción por cambios de temperatura. Es probable que este tipo de descoloramiento esté asociado a la destrucción de defectos por los mismos mecanismos que la triboluminiscencia.

Descoloramiento en fluoritas de color amarillo

En cuanto a las fluoritas amarillas, las de la mina “Matagalls” modifican la tonalidad pero no pierden el color amarillo. Las de Ulldemolins no cambiaron su color apreciablemente después de 30 días de exposición a la luz solar.

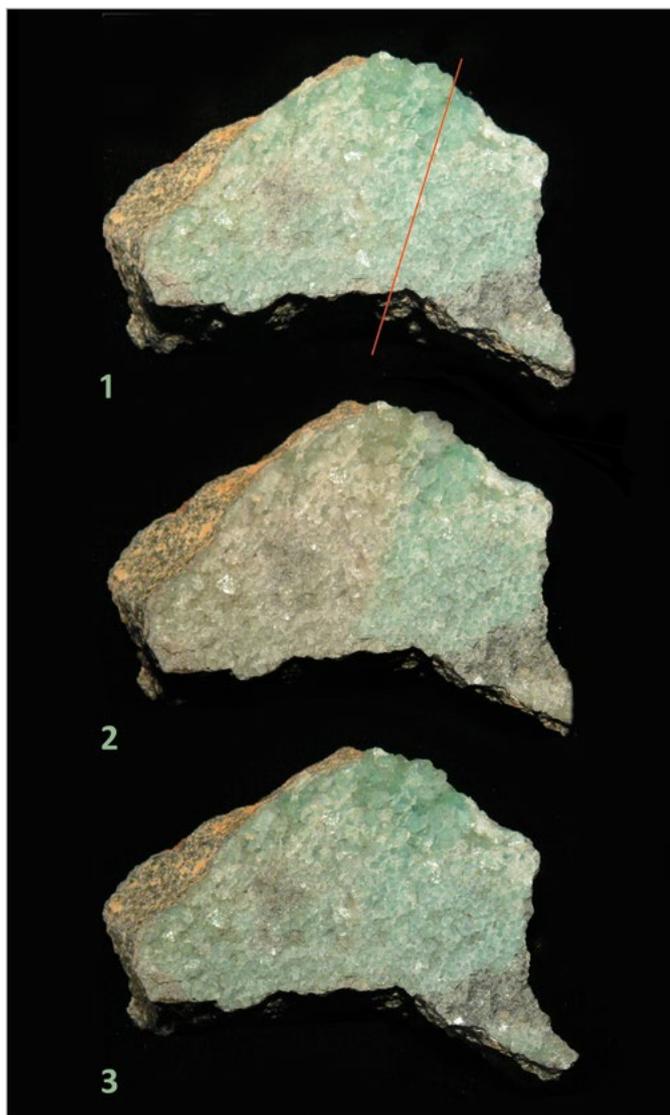


Figura 59. La fluorita de la cantera "Berta" es fotocromática. 1) pieza original (se tapó con cinta opaca la mitad derecha, hasta donde indica la línea roja); 2) resultado de la irradiación con una lámpara UV de onda corta tras unos 30 minutos: la parte expuesta pasó a tener una tonalidad verde más grisácea; 3) después de irradiar unos 15 minutos con una lámpara UV de onda larga recuperó el color inicial. Fotos: Adolf Cortel; muestra: Frederic Varela.

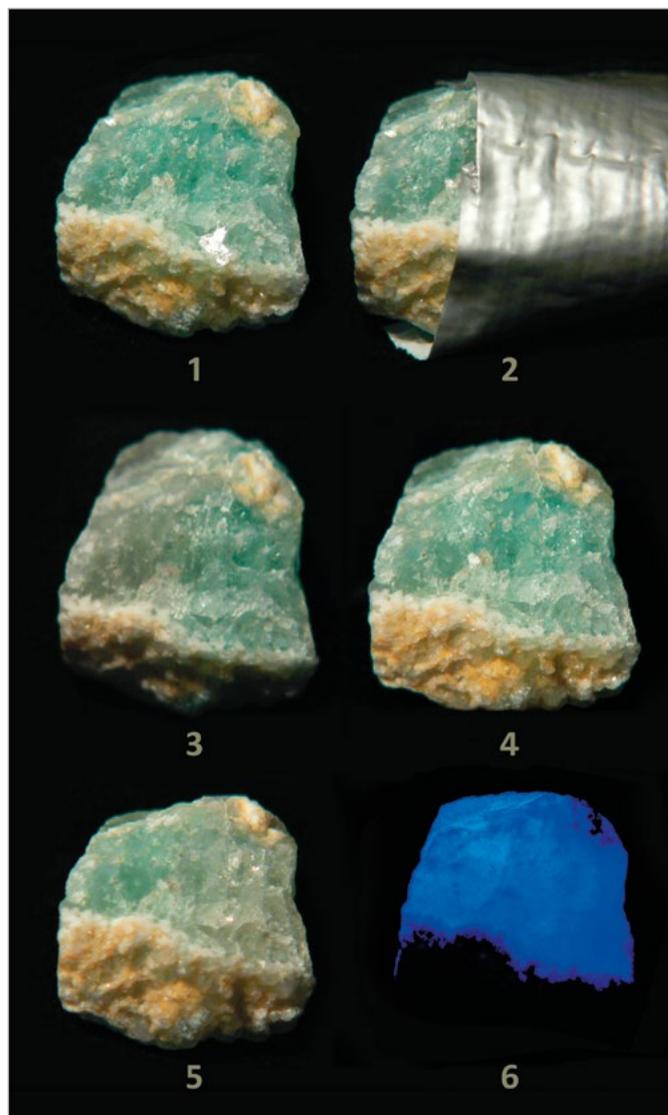


Figura 60. Fotocromismo de una fluorita de la cantera "Berta". 1) muestra original; 2) se tapó la mitad derecha para protegerla de la radiación; 3) después de irradiarla unos 15 minutos con UV de onda corta, la parte expuesta se volvió de una tonalidad verde mas grisácea; 4) la parte irradiada recuperó el color inicial tras unos 10 minutos a la luz del sol (bajo un vidrio); 5) se repitió el proceso irradiando la parte derecha; 6) en la muestra irradiada, con la mitad de color verde grisáceo, no se nota ningún cambio en la fluorescencia. Fotos: Adolf Cortel; muestra: Frederic Varela.

FOTOCROMISMO EN LA FLUORITA

Entre las fluoritas estudiadas, las de Singuerlín y, en menor grado, las de la cantera "Berta", muestran una propiedad interesante: cambian de color de manera reversible cuando se exponen a la radiación UV de onda corta.

Al contrario de lo que sucede con la fluorita azul-violeta de la mina "Matagalls", que pierde el color de una forma definitiva cuando se expone a la radiación UV, la de Singuerlín recupera el color original si se calienta o, sin calentar, al cabo de unos cuantos días, o simplemente a la luz del sol. La de la cantera "Berta" no lo recupera calentándola sino por exposición a la radiación UV de

onda larga o al sol. A los materiales que presentan esta propiedad, denominada fotocromismo, se dice que son fotocromáticos. El ejemplo más conocido es el de los cristales de las gafas que se oscurecen en el exterior, expuestos a la luz solar, y que recuperan su color normal con la luz artificial.

Algunos pigmentos fotocromáticos se usan en lacas de pintar las uñas o en ropa que cambia su color de una manera reversible cuando se expone al sol. A menudo, el material irradiado tiene un color más oscuro y, este caso particular de fotocromismo, se denomina tenebrescencia. El fenómeno ha sido bastante estudiado en fluoritas sintéticas en el curso de la investigación de materiales para grabar hologramas (Arkhangelskaya *et al.*, 1975).

Fotocromismo en fluoritas de Singuerlín

En la FIG. 57 se puede ver como unos agregados globulares de color verde oliva de fluorita de Singuerlín se vuelven de color rosado cuando se exponen a la radiación de una lámpara germicida. El cambio de color tiene lugar de una manera rápida al principio y más lentamente después (con menos de 30 minutos de exposición es suficiente). Se vio que, dejada la muestra sobre una mesa, a la luz de fluorescentes y de bombillas de incandescencia, los agregados globulares que habían cambiado el color lo recuperaban poco a poco hasta que, en un par de días, volvían a tener el color inicial. También se comprobó que al calentar la muestra irradiada a unos 60-70 °C (con una bombilla de radiación infrarroja) el color de los agregados se recuperaba muy rápidamente, en unos 15 minutos (FIG. 58). A la luz del sol, bajo un cristal para bloquear la radiación UV de onda corta, el color reversionó rápidamente al original.

Este comportamiento, donde un material fotocromático se ha irradiado y recupera su color espontáneamente o bien calentándolo, tal como sucede con la fluorita de Singuerlín, corresponde a un fotocromismo de tipo T (Badour *et al.*, 2021).

Es posible que en los ciclos sucesivos de cambio y recuperación del color, la recuperación no sea total y se vaya desvaneciendo el color inicial, tal como sucede en algunas muestras sintéticas. Esto podría justificar que muchas de las fluoritas de Singuerlín tengan un color grisáceo.

Fotocromismo en fluoritas de la cantera “Berta”

La fluorita de la cantera “Berta” también es fotocromática, pero de una manera más discreta y con un comportamiento diferente. En las FIG. 59 y 60 se ve como, después de haber sido expuesta a la radiación UV de onda corta de una lámpara germicida, el color verde del mineral adquiere una tonalidad grisácea. El cambio no es tan notable como el de la fluorita de Singuerlín y solo se ve de una manera muy convincente si se tapa una parte de la pieza que se quiere irradiar de forma que se puedan comparar los colores adyacentes de la parte expuesta y de la protegida. Se comprobó que el calentamiento no permite revertir al color inicial, tal como sucede con la fluorita de Sin-

guerlín, en cambio, la exposición a la radiación UV de onda larga o a la luz del sol (bajo un cristal) hace que el verde-gris de la parte irradiada revierta al verde original.

Este comportamiento corresponde a un fotocromismo de tipo P. Los de este tipo son aquellos materiales que cambian de color cuando se irradian a una longitud de onda y recuperan el color inicial cuando se exponen a radiación o luz de una longitud de onda más larga (Badour *et al.*, 2021).

Ya que el cambio de color no es muy acentuado, no se ha explorado el rango de longitudes de onda que permite revertir el color. Se ha comprobado que la fluorita verde de Weardale tiene un comportamiento fotocromático similar al de la cantera “Berta” (Cortel, 2022).

Comparación con muestras sintéticas

El comportamiento fotocromático de la fluorita se ha estudiado bastante en muestras sintéticas dopadas solo con uno o pocos ETR (Sizova *et al.*, 2012; Egranov *et al.*, 2016) y se ha comprobado que el cambio de color es debido al cambio de la carga de estos iones debido a la transferencia reversible de electrones. La radiación UV de onda corta hace que se liberen electrones de “huecos” que reducen la carga del ión responsable del color de 3+ a 2+, con el cambio de color correspondiente. También es posible que intervengan dos iones de carga 3+ y 2+ de diferentes ETR que se transfieren electrones de uno a otro.

Si la transferencia es irreversible puede haber descoloramiento o cambio de color definitivo del mineral, pero también es posible que la transferencia de electrones se revierta cuando se calienta y/o se irradia la muestra con una longitud de onda más larga (menos energética) que la que provoca el cambio inicial de color: en este caso hay fotocromismo. A diferencia de las muestras sintéticas dopadas solo con pocos ETR, es complicado identificar cuáles son los iones que intervienen en estas transferencias en las fluoritas naturales, que los contienen prácticamente todos, y se desconoce qué iones intervienen en el fotocromismo de las fluoritas de Singuerlín y de la cantera “Berta”. En el primer caso, donde el cambio de color es notable, sería interesante poder profundizar en las causas del fenómeno.

Agradecimientos

Al Dr. Antoni Padró y al personal del Servei d'Anàlisi de Metalls de los CCiTUB, por la realización del análisis de las tierras raras de las fluoritas de la cantera “Berta” y de Singuerlín, que ha sido posible gracias al convenio que el Grup Mineralògic Català tiene con la Universitat de Barcelona.

A Douglas Bank, Roger Curry, Jesús Franquesa y Xavier Rodríguez, por la autorización para reproducir sus fotografías.

A Jesús Franquesa, por proveernos de cristales para poder estudiar la fluorita azul de la mina “Matagalls”. A Roger Curry, por facilitarnos numerosas muestras de fluorita de Weardale y poder así comparar su descoloramiento (así como el efecto del bombardeo con electrones) con las muestras de Cataluña. A Jordina Jordà, por las muestras de fluorita de Singuerlín.

A Martin Stark y a Radostin Pavlov, por sus comentarios y por la información en relación a algunos aspectos del color y la luminiscencia de la fluorita. A Douglas Bank y Roger Curry, por la información sobre el descoloramiento de sus fluoritas.

A José Luis Garrido, por la modificación del mapa de los yacimientos de fluorita de Cataluña y por la revisión del artículo.

Referencias

- 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 (España): autoedición.
- 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 CaF₂". *Applied Physics Letters*, vol. 66, pp. 320-322.
- BERMAN R. (1955): *Some Physical Properties of Naturally Irradiated Fluorite*. Serie Trace Elements Investigations, núm. 569. Washington D. C. (EE.UU.): 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 (España): 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 Catalan 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 línea, consulta: septiembre 2021]. En <<https://www.mindat.org/mesg-578776.html>>.
- CORTEL, A. (2022): "Photochromic properties of Weardale fluorite". *Mindat.org*, secció Education [en línea, consulta: septiembre 2021]. En <<https://www.mindat.org/mesg-583008.html>>.
- CURRY R. (2018): "Daylight Fluorescence of Weardale Green Fluorspar". *Blogs e-rocks* [en línea, consulta: octubre 2021]. En <<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: septiembre 2021]. En <<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.
- GAFT, M., REISFELD, R., PANCZER, G. (2015): *Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*. Berlín (Alemania): Springer-Verlag.

- GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A. (1984): *Chemistry of the elements*. Oxford (Reino Unido): Pergamon Press; pp. 1423-1433.
- HALIM, E. (1979): *Mobility of F Centers in Potassium Chloride Crystals Containing Divalent Ions*. Tesis doctoral. Corvallis (Oregón, EE.UU.): Oregon State University.
- HUISINGA M. (1999): *Ultraviolet photoelectron spectroscopy and electron stimulated desorption from CaF₂*. Tesis doctoral. Berlín (Alemania): Freie Universität Berlin.
- IGNACIO, J. A., RODRÍGUEZ, X., TÉLLEZ, E., ROSELL, J., IBÁÑEZ, J., CORTEL, A. (2021): "Willemita y otros minerales de las canteras de Sant Fost de Campsentelles, Barcelona, Cataluña". *Paragénesis*, vol. 3, núm. 1 (2021-1), 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 línea, consulta: octubre 2021]. En <<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 (Alemania): Springer Verlag.
- MCLAUGHLAN S. D., EVANS H. W. (1968): "Production of Colloidal Calcium by Electron Irradiation of CaF₂ Crystals". *Physica Status Solidi*, vol. 27, pp. 695-700.
- MINORU N. (2006): *Desenvolvimento de irradiador gamma dedicado ao beneficiamento de pedras preciosas*. Tesis 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*. Nueva York (EE.UU.): 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): "Las minas de Can Magre, Vidreres, la Selva, Girona". *Paragénesis*, vol. 1, núm. 2 (2016-2), pp. 3-46.
- ROSELL, J., RUBIO, C., VARELA, F. (2017): "Los minerales de vanadio de la mina 'María Magdalena' de Ulldemolins, el Priorat, Tarragona, Cataluña". *Paragénesis*, vol. 1, núm. 3 (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 línea, consulta: octubre 2021]. En <<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*. Trabajo de fin de máster. Oviedo (España): Universidad de Oviedo.
- WRIGHT C. *Spectroscopic characterization of fluorite: Relationships between trace element zoning, defects and color* (2002): Tesis doctoral. Oxford (Ohio, EE.UU.): Miami University.

FECHA RECEPCIÓN: 02-12-21. FECHA ACEPTACIÓN: 01-02-22. FECHA INICIO EDICIÓN: 07-03-22.