

Lumineszenzuntersuchungen an Fluoriten und anderen Mineralien

Von

Herbert Haberlandt

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Dezember 1934)

In einer früheren Untersuchung¹ konnte gezeigt werden, daß im filtrierte ultravioletten Licht manche Fluoritvorkommen (Schlaggenwald in Böhmen, Wölsendorf in Bayern und Alland in Niederösterreich) schon von Natur aus rote Fluoreszenz zeigen, wie sie bei anderen Fluoriten durch eine künstliche Radiumbestrahlung bewirkt werden kann. Es konnten nun fünf weitere Fluoritvorkommen mit natürlicher roter Fluoreszenz ausfindig gemacht werden, und zwar: Winnats in Derbyshire — rosaviolette, krystallinische Aggregate —, Halkynmine in Nord-Wales — zonargefärbte Würfel (farblos bis blauviolett) —, St. Gallen in Steiermark — purpurviolette Würfel mit farblosen Zonen —, Hall in Tirol — blaßviolette Würfel — und Holmenkollen bei Oslo — violette Würfel.

Die Vorkommen von St. Gallen und Hall liegen so wie der Fluorit von Alland in dunklem Guttensteiner Kalk, wo man eine Beeinflussung des Fluorits durch radioaktive Strahlungen zunächst nicht erwarten würde.

Nun ist es aber vor kurzem gelungen, beim Fluorit von St. Gallen und Alland Verfärbungshöfe um dunkle Einschlüsse (Sulfide?) aufzufinden, wobei ein regelmäßigerer, kugeligter Hof im Fluorit von Alland einen dunkleren Kern und einen zarten Außenring erkennen ließ. Die Ausmessungen der beiden zugehörigen Radien entsprechen den Reichweiten von Ra Em und Ra C.

Damit ist das Vorhandensein von aktiven Einlagerungen in diesem Vorkommen bewiesen, dessen Entstehung vielleicht mit den letzten Ausläufern (thermalen Lösungen) einer magmatischen Tätigkeit in Verbindung steht.

Auch beim Fluorit von Derbyshire konnten an der Oberfläche von dunkelgefärbten Würfeln von Castleton² rundliche Verfärbungshöfe festgestellt werden.

¹ H. Haberlandt, Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 290, Wien. Ber. IIa, 141, 441, 1932; Mitt. Nr. 303, ebenda, 142, 29, 1933.

² Hierüber finden sich bereits Angaben bei O. Mügge, Zeitschr. f. Kristallogr., 59, 439, 1923.

Eine für Flußspat ungewöhnliche, gelblichweiße Fluoreszenz im U.-V.-Licht, wie sie bereits früher bei bräunlichen (bituminösen) Fluoritwürfeln von Kelley Island (Erie See, U. S. A.) gefunden wurde,¹ konnte bei zwei weiteren Vorkommen: St. Louis in Missouri — gelbe Würfel auf Kalkstein — und Riedlingen bei Kandern in Baden — gelblichbraune Würfel auf Kalkstein — beobachtet werden. Beim Erhitzen des Fluorits von Riedlingen erfolgt zunächst Schwarzfärbung, bei stärkerem Glühen tritt Entfärbung ein. Die helle, weißliche Photofluoreszenz und eine im Naturzustand deutlich sichtbare grünliche Phosphoreszenz sind durch diese Behandlung zerstört und können durch Radiumbestrahlung nicht wiederhergestellt werden. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß bituminöse Substanzen (Kohlenwasserstoffe) die Träger der gelblichweißen Fluoreszenz sind.

Ebenso läßt sich die intensiv gelbe Fluoreszenz, welche stellenweise im Inneren von manchen farblosen Fluoritwürfeln von Derbyshire auftritt und ebenfalls durch Erhitzen vernichtet wird, auf die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffeinlagerungen² zurückführen.

Da die Anwesenheit von seltenen Erden im Fluorit und ähnlichen Mineralien sich manchmal im Fluoreszenzspektrum durch das Auftreten von Linien bemerkbar macht³ (Ytthrofluorit von Hundholmen, Ytrocit von Finbo, Fluorit von Shinden, Japan), wurde eine größere Anzahl von Fluoriten daraufhin geprüft. Es konnten auch tatsächlich bei folgenden Vorkommen die den seltenen Erden eigentümlichen Linien mit dem Hauer-Kowalski'schen Lumineszenzspektroskop bei Beobachtung der Krystalle im U.-V.-Licht ohne Vorbehandlung festgestellt werden: St. Gotthard-Göschenen — blaßrosa Oktaeder —, New South Wales — blaßrosa Spaltstück —, Florissant, Colorado — blaßgrüne Würfel auf Feldspat —, East Pool mine, Camborne (Cornwall) — grüne Würfel (in Granitnähe) — und ein zonargefärbtes Spaltstück aus der Sammlung des Wiener Naturhistorischen Museums mit der Fundortangabe: »Chinesische Tartarei« (alte Bezeichnung für Ost-Turkestan), wobei nur die rosa Hülle Seltene-Erden-Linien im Fluoreszenzspektrum zeigt, während der grüne Kern nichts davon erkennen läßt.⁴ Durch entsprechende Vorbehandlung (Erhitzung) konnten Seltene-Erden-Linien außerdem bei Fluoriten von Striegau — rosa Oktaeder auf Feldspat —, von Schlaggenwald — rosaviolette Einsprengungen in Greisen —, aus dem Sarntal — blaßgrüne Würfel — und bei einigen englischen Vorkommen, vor allem von Weardale — violette und grüne Würfel — fluoreszenzspektroskopisch beobachtet werden. Soweit die minerogentische Stellung der erwähnten Fluoritvorkommen bekannt ist, stehen

¹ H. Haberlandt, l. c.

² Das Vorkommen von Elaterit (C_nH_{2n}) ist von H. Fischer und D. Rüst in Castleton (Derbyshire) festgestellt worden. Zf. f. Kristallogr., 7, 209, 1883.

³ H. Haberlandt, B. Karlik u. K. Prziham, Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 336, Wiener Ber. IIa, 143, 151, 1934.

⁴ Nähere Angaben über die Lage und Zuordnung der einzelnen Seltene-Erden-Linien in den Fluoreszenzspektren, welche von Fr. Dr. B. Karlik aufgenommen wurden, werden in einer späteren, zusammenfassenden Arbeit des Wiener Radiuminstitutes mitgeteilt.

sie zum größten Teil in Beziehung zu sauren Restlösungen, in denen sich bekanntlich die Seltenen Erden angereichert vorfinden.¹ Bei einer größeren Anzahl von Fluoriten aus hydrothermalen Erzgängen oder in Sedimenten fern von einem Eruptivgestein konnten Seltene-Erden-Linien weder im Naturzustand noch nach Erhitzung der Stücke im Fluoreszenzspektrum festgestellt werden.²

Im Gegensatz zum Yttrifluorit, bei dem die Seltenen Erden unter allen bisher untersuchten Mineralien am deutlichsten im Fluoreszenzspektrum hervortreten, zeigte ein Fluocerit (ein Fluorid der Seltenen Erden ohne CaF_2 als Grundmaterial) von Finbo bei Faluhn nur stellenweise rötlichgelbe Photofluoreszenz ohne eine Andeutung von Linien im Spektroskop. Nach Erhitzung ist diese Fluoreszenz verschwunden und kann durch Radiumbestrahlung nicht regeneriert werden. Aus diesem Beispiel ist zu ersehen, daß die Deutlichkeit des Hervortretens von Linien im Fluoreszenzspektrum nicht immer der absoluten Menge der vorhandenen Seltenen Erden (Fluocerit enthält mehr Seltene Erden als der Yttrifluorit) proportional ist, sondern daß dabei noch andere Faktoren (Art des Zentreninbaues) mitspielen.

Bezüglich der grünen Tieftemperaturfluoreszenz des Fluorits wurde schon früher darauf hingewiesen,³ daß es so aussieht, als ob sie eine Eigenschaft pegmatitisch-pneumatolytischer und bestimmter alpiner Vorkommen wäre, während hydrothermale Bildungen und Fluoritvorkommen in Kalken ein anderes Verhalten zeigen. Um festzustellen, ob tatsächlich ein engerer Zusammenhang zwischen Tieftemperaturfluoreszenz und Minerogenese besteht, wurde eine möglichst große Anzahl von Fluoritvorkommen bei der Temperatur der flüssigen Luft im U.-V.-Licht beobachtet. Als Ergebnis sei eine statistische Zusammenstellung gegeben.

Untersucht wurden im ganzen 154 verschiedene Fluorite (verschieden in bezug auf den Fundort und bei gleichem Fundort in bezug auf Paragenese und Färbung). Davon leuchteten in flüssiger Luft im U.-V.-Licht: 80 gelbgrün, 17 zonenweise gelbgrün und lila (lavendel), 32 lila, 25 rötlich oder schwach bläulich oder gar nicht, d. h. die Fluoreszenz (bei Zimmertemperatur) blieb unverändert (indifferentes Verhalten). Von den 80 gelbgrün leuchtenden sind 68 pegmatitisch-pneumatolytischer Entstehung (z. B. Epprechtstein,

¹ Vgl. die Arbeiten von V. M. Goldschmidt, *Geochem. Verteilungsgesetze III*. Norske Vid. Selsk. Skr. Oslo, math.-naturw. Kl. 1924. Ferner Götting. Nachr., math.-phys. Kl. 1930, 370.

² Bei einigen pegmatitischen Fluoritvorkommen (Epprechtstein, Baveno) konnten im Naturzustand keine Seltene-Erden-Linien im Fluoreszenzspektrum beobachtet werden. Im Thermolumineszenzspektrum lassen sich besonders nach Ra-Bestrahlung Seltene Erden auch bei Vorkommen feststellen, die im Fluoreszenzspektrum keine Linien erkennen lassen (Derbyshire, Weißeck). Sedimentäre Fluoritvorkommen fern von einem Eruptivgestein zeigen im allgemeinen so schwache Thermolumineszenz, daß eine spektroskopische Beobachtung nicht möglich ist.

³ H. Haberlandt u. K. Przibram, *Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch.* Nr. 313, Wiener Ber. IIa, 142, 235, 1933.

Zinnwald) oder wenigstens in Verbindung mit einem sauren Eruptivgestein (z. B. Ellbogen in Böhmen) oder mit einem sauren Orthogneis-Granitgneis (alpine Fluorite, z. B. Göschenen, Badgastein), 12 Vorkommen sind fraglicher Bildung. Von den 17 teils gelbgrün, teils lila leuchtenden sind 3 Vorkommen mit einem Eruptivgestein in Verbindung, 8 kommen auf hydrothermalen Erzgängen vor (z. B. Kapnik) und 6 sind fraglicher Entstehung.

Von den 25 indifferenten kommen 10 auf Erzgängen (z. B. Bleiberg), 11 in Kalken (z. B. die meisten Vorkommen in Guttensteiner Kalk) vor, 3 sind pegmatitisch-pneumatolytischer Bildung¹ (z. B. manche Fluorite von Schlaggenwald) und eine Stufe ist vom Vesuv.

Aus dieser Statistik ist zu ersehen, daß tatsächlich eine Abhängigkeit der Tieftemperaturfluoreszenz von der Minerogenese besteht.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Fluoritvorkommen, deren Entstehung in örtlicher Nähe eines sauren Eruptivgesteines, beziehungsweise in Verbindung mit einem sauren Restmagma erfolgt ist, in der Regel gelbgrüne Tieftemperaturfluoreszenz zeigen mit Ausnahme einiger weniger Stufen, die erst durch besondere Vorbehandlung dazu gebracht werden können.

Die Fluorite auf hydrothermalen Erzgängen oder in Sedimenten fern von einem sauren Eruptivgestein verhalten sich anders — Tieftemperaturfluoreszenz lavendel oder indifferent. Eine besondere Stellung nimmt der indifferente Fluorit vom Vesuv (farblose Oktaeder bei gewöhnlicher Temperatur schwach bläulich fluoreszierend) ein, der als ein Produkt magmatischer Oberflächenexhalationen gebildet worden ist. Da nach neueren Untersuchungen² synthetische Fluoritpräparate mit Ytterbiumzusatz nach Ra-Bestrahlung dieselbe gelbgrüne Tieftemperaturfluoreszenz erkennen lassen, wie manche natürliche Fluorite, und synthetische Fluorite mit Europiumzusatz nach Ra-Bestrahlung eine lila Tieftemperaturfluoreszenzfarbe zeigen, wie natürliche Fluorite anderer Bildungsweise, ergeben sich sehr eigenartige Probleme, die in Zukunft klargestellt werden sollen.

Über Einzelheiten bezüglich der Tieftemperaturfluoreszenz von einigen charakteristischen Fluoritvorkommen in England (Cornwall, Derbyshire), die auf Anregung von Prof. K. Przibram untersucht wurden, soll in einer zusammenfassenden Darstellung noch berichtet werden.

Hier sei nur auf das Verhalten der österreichischen Fluoritvorkommen hingewiesen, welche in der Nähe³ der Granitgneise in den Hohen Tauern (Hollersbachtal, Rauris, Badgastein, Weißeck)

¹ Nach entsprechender Vorbehandlung (Ra-Bestrahlung und Erhitzung) zeigen auch diese Fluorite gelbgrüne Tieftemperaturfluoreszenz.

² H. Haberlandt, B. Karlik u. K. Przibram, Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 336, Wiener Ber. IIa, 143, 151, 1934.

³ Ein violetter Fluorit aus den Radstädter Tauern in weiterer Entfernung von Eruptivgneisen zeigt indifferentes Verhalten.

gelbgrüne Tieftemperaturfluoreszenz zeigen, während sich die meisten Fluorite in den Guttensteiner Kalken (Alland, St. Gallen, Hall) und das Vorkommen von Bleiberg indifferent verhalten — Fluoreszenz dumpf oder rötlich. Der Fluorit von Gams (auch im Guttensteiner Kalk) leuchtet bei Zimmertemperatur violblau und bei tiefen Temperaturen lila.

Obzwar Uranmineralien in Fluoriten bekannt sind und bereits O. Mügge¹ auf die merkwürdige Vergesellschaftung von Uran und Seltenen Erden im Fluorit aufmerksam gemacht hat, konnte dieses Element im Fluoreszenzspektrum der bisher untersuchten Flußspatvorkommen zunächst nicht festgestellt werden. Erst nachdem Fluoritproben vor der spektroskopischen Beobachtung (im U.-V.-Licht) stark geglüht wurden (in Pulverform auf Platinblechen), konnte gemeinsam mit K. Przibram und B. Karlik Uran bei bestimmten Vorkommen (z. B. Wölsendorf, St. Gotthard, Schlaggenwald) in verschiedener Intensität nachgewiesen werden.

Bisher ist Uran im Fluoreszenzspektrum von Mineralien (im Naturzustand) nur bei seinen Verbindungen² (z. B. Kalkuranglimmer) und bei einem Skapolith³ (von Grenville in Kanada) beobachtet worden.

Auf diese Weise konnte Uran nun auch bei einem Hyalith von Mitchell County, North Carolina, U. S. A. (grünliche Krusten auf Feldspat) festgestellt werden. Endlich ist es gelungen, dieses Element auch bei Mineralien der Leucitgruppe,⁴ und zwar bei Sodalith und Hauyn bestimmter Herkunft dadurch nachzuweisen, daß das Fluoreszenzspektrum von ausgeglühten Stücken bei der Temperatur der flüssigen Luft beobachtet wurde.

Für Überlassung von interessantem Arbeitsmaterial sei folgenden Herren bestens gedankt: Hofrat Prof. Dr. H. Michel, Prof. Dr. K. Przibram, Zentraldirektor Dr. H. v. Karabacek, Prof. F. Mairhofer, Direktor C. Reidl, Bergrat H. Beck, L. Weiss, A. Berger (Mödling) und I. Gabriel.

Der Akademie der Wissenschaften in Wien, welche diese Arbeit durch Gewährung einer Subvention aus den Erträgnissen des Sammelfonds unterstützte, sei hierfür mein ergebenster Dank ausgesprochen.

Zusammenfassung.

Es werden einige neue Fluoritvorkommen mit natürlicher roter Radiophotofluoreszenz angegeben und in zwei Fällen das Vorhandensein von radioaktiven Einlagerungen festgestellt. Ferner werden

¹ O. Mügge, Götting. Nachr., math.-phys. Kl., 1923, 1.

² E. Engelhardt, Lumineszenzerscheinungen der Mineralien im U.-V.-Licht. Dissertation, Jena 1912.

³ H. Haberlandt und A. Köhler, Chemie d. Erde, 9, 139. 1934.

⁴ Über die Fluoreszenz einzelner Vorkommen dieser Mineralgruppe wird gelegentlich berichtet werden.

Fluorite mit gelblichweißer Photofluoreszenz angeführt, deren wirksame Verunreinigungen bituminöser Natur sind. Fluoritkrystalle bestimmter Herkunft zeigen die den Seltenen Erden eigentümlichen Linien im Fluoreszenzspektrum ohne Vorbehandlung, andere Vorkommen nach dem Glühen, eine größere Anzahl von Fluoriten überhaupt nicht.

Das Auftreten von Seltenen Erden in Fluoritkrystallen steht in einem Zusammenhang mit den Bildungsbedingungen, wobei geochemische Gesetzmäßigkeiten maßgebend sind. Ebenso lassen die Fluoreszenzfarben zahlreicher Fluoritvorkommen bei tiefen Temperaturen eine eigentümliche Abhängigkeit von der Minerogenese erkennen, wie in einer statistischen Zusammenstellung gezeigt wird.

Uran konnte im Fluoreszenzspektrum bei manchen ausgeglühten Fluoriten, bei einem Hyalith ohne Vorbehandlung und bei einigen Mineralien der Leucitgruppe unter besonderen Temperaturbedingungen festgestellt werden.
