

# Zur Fluoreszenz des Fluorits, IV<sup>1</sup>

## Über einen Urannachweis in Fluoriten und über die Tieftemperaturfluoreszenz

Von

Herbert Haberlandt, Berta Karlik und Karl Przibram

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. Februar 1935)

### 1. Ein Urannachweis in Fluoriten.

Während die Befähigung zur blauen Europiumfluoreszenz, zur roten Fluoreszenz und zur gelbgrünen Tieftemperaturfluoreszenz des Ytterbiums in natürlichen Fluoriten durch entsprechendes Erhitzen vernichtet werden kann, bleibt auch nach stärkstem Glühen noch eine schwache grünlich-bläuliche Fluoreszenz bestehen,<sup>2</sup> die auch durch fortgesetztes heftiges Glühen nicht zu beseitigen ist; ja bei manchen Fluoriten tritt gerade dann eine intensive grüne Fluoreszenz vor der Analysenlampe nach dem Abkühlen auf. Hier handelt es sich offenbar nicht um eine Radiophotolumineszenz, da die Wirkung einer Bestrahlung in allen bekannten Fällen schon bei geringerer Erhitzung zu beseitigen ist. Aufklärung über den Träger dieser Fluoreszenz brachten wieder Spektalaufnahmen und der Vergleich mit synthetischem Material.

Die visuell-spektroskopische Betrachtung ergab eine mehrfach abgestufte Bande im Grün. Ihre Lage und noch mehr ihre eigentümliche Struktur eröffnete die Möglichkeit, daß es sich um eine Uranbande handeln könnte, und Aufnahmen mit einem synthetischen  $\text{CaF}_2$  mit einem Promille Uranzusatz, das prachtvoll smaragdgrün leuchtete, ergaben eine intensive grüne Bande mit ganz übereinstimmender Lage und Struktur. Durch Variation der Exposition konnte die Intensität der Bande des synthetischen Präparates mit jener des natürlichen Fluorits in Übereinstimmung gebracht werden. Solche Spektren wurden von Herrn Dr. Stiegler mit dem Zeiß'schen Registriermikrophotometer der Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien durchgemessen. Fig. 1 zeigt eine Photometerkurve für das

<sup>1</sup> Siehe I. Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 313, Wiener Ber., IIa, 142, 235, 1933; II. Mitt. Nr. 336, ebenda, 143, 152, 1934; III. Mitt. Nr. 352, ebenda, 144, 77, 1935.

<sup>2</sup> Siehe I., p. 237; aber auch Maurice Curie, Thèse, Paris, 1923, p. 22.

synthetische Präparat, Fig. 2 für einen Fluorit von Wölsendorf nach dem Glühen. Die Übereinstimmung ist tatsächlich eine vollständige.

Das Hauptmaximum liegt zwischen 526 und 533  $m\mu$ , etwa bei 529  $m\mu$ , in Übereinstimmung mit den Angaben von Nichols und Slattery,<sup>1</sup> die das Fluoreszenzspektrum von Uran in der  $\text{CaF}_2$ -Perle visuell durchphotometriert haben.

Nach energischem Glühen — am zweckmäßigsten nach Pulverisieren auf Platinblech in der Gebläseflamme — kann diese Bande anscheinend in jedem Fluorit vor der Analysenlampe zum Vorschein gebracht werden, aber mit verschiedener Intensität. Sehr stark ist sie bei den Fluoriten von Wölsendorf und Epprechtstein, deutlich bei solchen vom St. Gotthard. Auch hell gefärbte Fluorite zeigen sie.

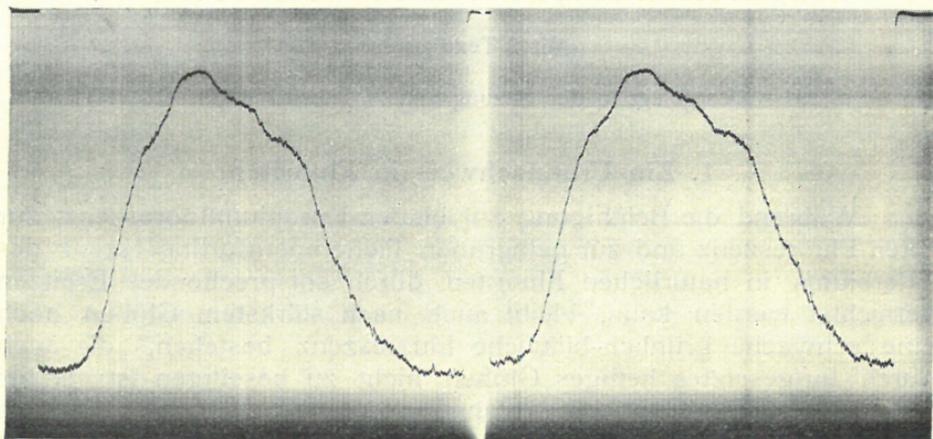


Fig. 1.

Fig. 2.

Beim Fluorit von Weardale ist das Leuchten mehr bräunlich, wegen Überlagerung der roten und gelben Seltene Erddlinien über das grüne Uranleuchten. Beim Fluorit von Shinden (Japan) und New South Wales dominieren die Seltene Erddlinien, so daß bei letzterem die Uranbande visuell nicht sicher festgestellt werden konnte.

Durch Vergleich der Uranbande natürlicher Fluorite mit verschieden lange exponierten Aufnahmen mit dem synthetischen Material kann ein angenäherter Wert für die Konzentration des Urans in den Fluoriten gewonnen werden. So ergab sich der Urangehalt von  $7.5 \cdot 10^{-6}$  für den Fluorit von Wölsendorf, und von  $1.8 \cdot 10^{-6}$  für den von Weardale. Abgesehen ist dabei allerdings von der allfälligen Anwesenheit lumineszenzhemmender Beimengungen. Vom mineralogischen Standpunkt erscheint der höhere Urangehalt des Wölsendorfer Fluorits durchaus plausibel.

Sehr befriedigend ist die Übereinstimmung unserer Werte mit jenen, die sich aus G. Hoffmann's<sup>2</sup> Messungen der Radioaktivität

<sup>1</sup> E. L. Nichols und M. K. Slattery. J. O. S. A., 12, 449, 1926.

<sup>2</sup> G. Hoffmann, Zeitschr. f. Phys., 25, 192, 1924.

von Fluoriten ergeben. Hoffmann findet für den Radiumgehalt eines schwach hellgrünen Fluorits vom Harz  $0.27 \cdot 10^{-12}$ , für einen hellgrünen von Cumberland  $0.38 \cdot 10^{-12}$  und für einen dunkelvioletten Stinkfluß aus Böhmen  $2.24 \cdot 10^{-12}$ , entsprechend den Urangelhalten  $0.8 \cdot 10^{-6}$ ,  $1.1 \cdot 10^{-6}$  und  $6.6 \cdot 10^{-6}$ . Daß so geringe Uranmengen fluoreszenzanalytisch noch nachweisbar sind, ist nicht weiter verwunderlich, hat doch F. Hernegger<sup>1</sup> mittels der Fluoreszenz der NaF-Perle Uran noch in Verdünnungen unter  $10^{-10}$  nachweisen können. Es sei noch bemerkt, daß die Größenordnung des durchschnittlichen Urangelhaltes der Erdkruste nach Joly  $6-8 \cdot 10^{-6}$  beträgt.<sup>2</sup>

Nach V. M. Goldschmidt<sup>3</sup> kann im Fluorit vierwertiges Uran an Stelle des Calciums treten. Vermutlich wird durch das intensive Glühen das vierwertige Uran sechswertig und in eine lumineszenzfähige Uranylverbindung übergeführt.

## 2. Über die Tieftemperaturfluoreszenz.<sup>4</sup>

In I. war schon bemerkt worden, daß die gelbgrüne, dem Ytterbium zuzuschreibende Tieftemperaturfluoreszenz besonders bei Fluoriten pegmatitisch-pneumatolytischen Ursprungs und gewisser alpiner Vorkommen auftritt, und in II. wurden weitere Belege hierfür angegeben. Der eine von uns<sup>5</sup> hat eine Statistik über bisher 154 verschiedene Fluorite zusammengestellt, auf Grund derer wir jetzt diese Regel in folgender abgeänderter Form aussprechen möchten: Die gelbgrüne Tieftemperaturfluoreszenz tritt um so häufiger und um so dominierender auf, je näher der betreffende Fluorit an saurem Eruptivgestein vorkommt. Insbesondere gilt für die extremen Fälle: Vorkommen im Kalk fern von jedem Eruptivgestein einerseits, Vorkommen im sauren Eruptivgestein (Pegmatit, Granit usw.) andererseits, daß im ersteren Fall das gelbgrüne Leuchten nur ausnahmsweise und dann meist schwach auftritt, im letzteren dagegen stets und häufig sehr intensiv erscheint. Wo bei Fluoriten aus saurem Eruptivgestein in einzelnen Fällen das gelbgrüne Leuchten im Naturzustand fehlt, kann es durch passende Radium- und Wärmebehandlung hervorgerufen werden;<sup>6</sup> bei Fluoriten fern von saurem Eruptivgestein ist dies nicht der Fall.

Im übrigen möge die Regel noch an einigen Beispielen illustriert werden. Recht lehrreich gestaltete sich die Untersuchung der englischen

<sup>1</sup> F. Hernegger, Wiener Anz., 19. Jänner 1933.

<sup>2</sup> Siehe St. Meyer und E. Schweidler, Radioaktivität, 2. Aufl., 1927, 549.

<sup>3</sup> V. M. Goldschmidt, Geol. Förhandl., Stockholm 1934, 398.

<sup>4</sup> Anm. b. d. Korr. (12. April 1935): Es war uns bisher leider entgangen, daß Maurice Curie schon in seiner Thèse (Paris, 1923, p. 22 u. f.) Angaben über das Auftreten einer von Rot bis Grün reichenden Fluoreszenzbande des Fluorits bei tiefen Temperaturen gemacht hat; er vermutete bereits eine Seltene Erde als Träger und stellte Versuche mit synthetischen Präparaten an, kam aber nicht zum Ziele, da ihm die Notwendigkeit einer radioaktiven Einwirkung noch nicht bekannt war.

<sup>5</sup> H. Haberlandt, Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 350, Wiener Ber., IIa, 143, 591, 1934.

<sup>6</sup> H. Haberlandt, l. c.

Fluorite.<sup>1</sup> Bei den Fluoriten von Nordengland und Nordwales aus dem Carbonkalkstein ohne saure Intrusionen fehlt ausnahmslos das gelbgrüne Leuchten; hingegen tritt es an allen Stücken aus Cornwall (Granit) auf, mit Ausnahme von einzelnen Stücken von den Menheniot Mines, Liskeard District, die nicht in unmittelbarer Nähe der Granitstöcke liegen.<sup>2</sup> Dazwischen liegen die Fluoritvorkommen von Derbyshire. Über diese konnten wir uns nicht klar werden; manche Stücke von dort zeigten das gelbgrüne Leuchten, wie dies auch F. Kreutz<sup>3</sup> beobachtet hat, andere wieder nicht. Es war daher für uns sehr interessant, durch Herrn Prof. H. P. Lewis, Aberystwyth, zu erfahren, daß auch unter den englischen Geologen über dieses Gebiet keine Einmütigkeit besteht. Nach einer Ansicht soll der Antiklinalen von Derbyshire ein Granit-Batholith zugrundeliegen (R. H. Rastall),<sup>4</sup> nach einer anderen soll der Fluorit mit sauren, auffallend alkalireichen Differentiationsprodukten von Laven in Beziehung stehen (H. C. Sargent).<sup>5</sup> Dieser Unsicherheit entspricht die Zweideutigkeit unseres Befundes. Vielleicht könnte aber eine eingehendere Untersuchung der Tieftemperaturfluoreszenz der Fluorite dieses Gebietes einen Beitrag zur Klärung der geologischen Frage liefern.

Weitgehend bestätigt hat sich unsere Regel bei den bisher untersuchten Fluoriten von Nordamerika. Die folgende Liste gibt unsere Beobachtungen über die Tieftemperaturfluoreszenz und die uns von amerikanischen Geologen freundlichst gegebenen Auskünfte über die betreffenden Vorkommen.

Über die bestätigenden Ergebnisse mit ostasiatischen Fluoriten ist schon in II. berichtet worden. Der an derselben Stelle (Anmerkung p. 152) hervorgehobene Widerspruch, daß ein Fluorit vom Laurion (Kalkstein) im Gegensatz zu anderen von dort grüne Tieftemperaturfluoreszenz zeigt, erklärt sich durch das Auftreten von granitischen Intrusionen in diesem Gebiet.

Je nach dem, ob bei tiefer Temperatur die gelbgrüne Yb-Bande oder die blaue Eu-Bande überwiegt, läßt sich — immer mit Vorbehalt wegen etwaiger die Lumineszenz beeinflussender Beimengungen — ein Schluß ziehen auf das Verhältnis der Konzentrationen dieser beiden Seltenen Erden in den betreffenden Fluoriten. Versuche mit synthetischem  $\text{CaF}_2$  mit gleichzeitigem Zusatz von Eu und Yb in verschiedenen Verhältnissen haben nämlich ergeben, daß bei Zusatz von  $10^{-3}$  Yb und  $0.2 \cdot 10^{-3}$  Eu die gelbgrüne Tieftemperaturfluoreszenz

<sup>1</sup> Siehe etwa Mem. Geol. Survey, Special Reports on the Mineral Resources of Great Britain, IV. Fluorspar, von R. G. Carruthers, R. W. Pockock u. a., London 1922. Kartenskizzen der nord- und mittellenglischen Fluoritgebiete siehe bei Miss J. M. Sweet, Mineralog. Mag., 22, 257, 1930.

<sup>2</sup> Das in II., p. 238, erwähnte Stück von »Cornwall«, das die gelbgrüne Tieftemperaturfluoreszenz nicht zeigte, könnte demnach aus dem Liskeard District stammen, falls die Fundortsbezeichnung überhaupt richtig war; dies läßt sich leider nicht mehr feststellen.

<sup>3</sup> F. Kreutz, Bull. Acad. Polon. d. Sciences e. d. Lettres, A, 1933, 573.

<sup>4</sup> R. H. Rastall, Geol. Mag., 1928, 275.

<sup>5</sup> H. C. Sargent, ebenda, 431.

Fundort	Tieftemperaturfluoreszenz	Art des Vorkommens
Alcorn, Tennessee	Hell weißlich-lila	Fern von saurem Eruptivgestein (nach A. C. Lane)
Rosiclaire, Ill.	Blauviolett	Fern von saurem Eruptivgestein (nach Lane); in der Nähe von Peridotiten und Lamprophyrischem Ganggestein, basisch (nach J. P. Marble)
Clay Centre, Ohio	Weiß, aber auch schon bei Zimmertemperatur; die Fluoreszenz scheint von organischen Einschlüssen herzurühren <sup>1</sup>	Fern von saurem Eruptivgestein
Westmoreland, New Hampshire	Grün	Quarzgang, pegmatitisch (Marble)
Florissant, Colorado	Grün	Im Pikes Peak Granit (Marble)
Cripple Creek, Colorado (derb)	Stumpf weißlich	Nahe saurem Eruptivgestein (Lane); mit Gold-Tellur-Erzen in den Phonoliten und andesitischen Breccien des Cripple Creek Vulkans, vielleicht miozänen Alters (Marble)
El Paso County, Colorado	Grün, nur stellenweise blau	Wahrscheinlich nahe saurem Eruptivgestein (Lane); wahrscheinlich pegmatitisch (Marble)
Huntingdon Township, Ontario, Canada	Grünlich-weiß	Nahe saurem Eruptivgestein (Lane); in paläozoischem Kalkstein, mit präkambrischem Eruptivgestein ganz in der Nähe (Marble)
Madoc, Ontario, Canada	Grün	Ebenso

<sup>1</sup> Anm. b. d. Korr. (12. April 1935): Nach Zerstörung dieser Fluoreszenz durch Glühen und nachfolgender Radiumbestrahlung fluoresziert der Fluorit in flüssiger Luft rot; durch vorsichtiges Erhitzen kann die rote Fluoreszenz bis zum Verschwinden geschwächt werden, ohne daß in flüssiger Luft das Yb-Leuchten merkbar wird. Ganz ähnlich verhält sich ein Fluorit von Sweetwater, Tennessee, und einer von Marion, Kentucky, die uns während des Druckes von Herrn Prof. G. M. Hall, Knoxville, freundlichst zugesandt worden sind. Zwei andere Proben von Marion, die das Leuchten organischer Einschlüsse nicht oder nur stellenweise zeigen, leuchten in flüssiger Luft schwach weißlich, beziehungsweise deutlich grünlich; diese sowie ein sich ähnlich verhaltender Fluorit von Rochester, N. Y., wären als Zwischenformen aufzufassen.

noch überwiegt, bei  $10^{-3}$  Eu und  $0.2 \cdot 10^{-3}$  Yb durch das Eu-Leuchten unterdrückt wird. Man kann daher schließen, daß in Fluoriten, wie jenem von Weardale, bei denen die Tieftemperaturfluoreszenz violett ist, das Verhältnis Yb zu Eu kleiner als fünf sein

dürfte, während im Durchschnitt nach V. M. Goldschmidt für die Erdrinde dieses Verhältnis etwa 30 ist. Es ergibt sich so wieder ein Argument für eine hohe relative Konzentration des Eu im Weardaler Fluorit, in Übereinstimmung mit dem in III. aus dem Linienfluoreszenzspektrum gezogenen Schluß, nach welchem das Verhältnis Eu zu Tb in diesem Fluorit relativ hoch sein sollte. So sprechen verschiedene Anzeichen dafür, daß die relativen Konzentrationen der einzelnen Seltenen Erden, beziehungsweise Seltene Erdgruppen, in Fluoriten je nach dem Vorkommen recht verschieden sein können. Es liegt nahe, an eine Anreicherung der schwächer basischen Seltenen Erden, zu denen das Yb gehört, in der Nähe des sauren Magmas zu denken, und an eine Anreicherung der mehr basischen bis zum Eu inklusive in größerer Entfernung von saurem Magma, beziehungsweise in der Nähe basischer Eruptivgesteine, wie etwa des Whin Sills der nordenglischen Vorkommen, doch möchten wir die Beurteilung Berufeneren überlassen. Man vergleiche hiezu die Untersuchungen von V. M. Goldschmidt, etwa in der Zusammenstellung von G. v. Hevesy.<sup>1</sup>

Für Beschaffung von Material, beziehungsweise für wertvolle Ratschläge sind wir außer den schon in II. Genannten noch zu besonderem Danke verpflichtet: den Herren Prof. Fearnside (Sheffield), J. L. Francis (Halkyn Mines, Flintshire, Wales), Dr. I. Friedlaender (Neapel), Prof. G. M. Hall (Knoxville, Tennessee), Dr. H. F. Harwood (South Kensington), Prof. A. C. Lane (Boston), Dr. R. W. Lawson (Sheffield), Prof. H. P. Lewis (Aberystwyth), Dr. J. P. Marble (Chevy Chase, Maryland), Prof. G. Owen (Aberystwyth), Dr. L. J. Spencer (South Kensington), M. G. S. Swallow (West Hartlepool), Dr. R. C. Vance (Rochester, N. Y.) und Miss F. G. Wick (Vassar College).

### Zusammenfassung.

Nach starkem Glühen zeigen Fluorite vor der Analysenlampe eine grüne Uranbande, die zur Abschätzung des Urangehaltes benützt werden kann.

Eine in früheren Mitteilungen angegebene Regel wird nun in folgender Form ausgesprochen: Die gelbgrüne Tieftemperaturfluoreszenz des Ytterbiums tritt um so häufiger und dominierender auf, je näher der Fluorit an saurem Eruptivgestein vorkommt. Dies wird an weiteren Beispielen erläutert. Die Beobachtungen deuten auf eine verschiedene relative Konzentration des Yb und Eu in Fluoriten verschiedenen Vorkommens.

---

<sup>1</sup> G. v. Hevesy, Die Seltenen Erden von Standpunkt des Atombaus, Berlin 1927, 128 u. ff.