

Lumineszenzuntersuchungen an Fluoriten
und anderen Mineralien, II.

Von

Herbert Haberlandt

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Dezember 1935)

In Ergänzung einer statistischen Untersuchung¹ der Tieftemperaturfluoreszenz verschiedenartiger Fluorite im U.-V.-Licht konnte nunmehr bei ungefähr 200 Stufen die Regel des vorzugsweisen Auftretens der gelbgrünen Tieftemperaturfluoreszenz bei Vorkommen in der Nähe von saurem Eruptivgestein — von vereinzelt Ausnahmen² abgesehen — bestätigt werden. Ebenso wurden frühere Beobachtungen,¹ betreffend das Auftreten von Linien der Seltenen Erden im Fluoreszenzspektrum pegmatitischer Fluorite, erweitert und folgende neue Fundorte von Fluoriten ausfindig gemacht, welche bereits im Naturzustand Seltene-Erdlinien im Fluoreszenzspektrum erkennen lassen: Amelia Court House-Virginia³ (U. S. A.), Lyndoch Township-Ontario (Kanada) und Tavoy-Birma (Indien). Außerdem wurde die Thermolumineszenz zahlreicher englischer und amerikanischer Fluorite einer qualitativen spektroskopischen Prüfung unterzogen. Dabei ergab sich zunächst, daß vor allem bei den Vorkommen pegmatitisch-pneumatolytischer Entstehung eine grüne, visuell nicht weiter auflösbare Bande neben verschiedenen Seltenen Erdlinien im Thermolumineszenzspektrum (Th.-L.-Sp.) auftritt, die möglicherweise einem Uran- oder Mangengehalt des Flußspats zuzuschreiben ist. Synthetisches CaF_2 mit einem Promille U- oder Mn-Zusatz gegläht und mit Ra bestrahlt, zeigt nämlich auch eine grüne Bande im Th.-L.-Sp. Diese Verhältnisse sollen noch spektrographisch untersucht werden. Mit wachsender Entfernung vom sauren Eruptivgestein nimmt im allgemeinen sowohl die Stärke der Thermolumineszenz⁴ als auch die

¹ H. Haberlandt, Mitt. d. Inst. f. Ra-Forschung Nr. 350, Wiener Ber., IIa, 143, 591, 1934. Vgl. auch Mitt. Nr. 354, ebenda, 144, 135, 1935.

² Ein angeblich pegmatitisches Vorkommen von Nordcarolina (U. S. A.) zeigte auch bei tiefer Temperatur ein violette Leuchten, während bei zwei amerikanischen Vorkommen mit gelbgrüner Tieftemperaturfluoreszenz auf Grund der bestehenden Aufschlüsse saure Eruptivgesteine in der Nähe nicht feststellbar sind.

³ Vgl. J. J. Glass, The pegmatite minerals from near Amelia, Virginia, The Amer. Mineralog., Vol. 20, 741, 1935.

⁴ In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Arbeit von Fr. Hegemann und H. Steinmetz, Über die Thermolumineszenz der Mineralien in ihrer mineralogischen Bedeutung, Zentralbl. f. Min. (A), 1933, p. 24. Nach einer brieflichen Mitteilung von Prof. Steinmetz wurden in seinem Institut bereits einige Aufnahmen des Th.-L.-Sp. verschiedener Fluorite gemacht, wobei auch die grüne Bande neben Seltene-Erdlinien vorkommt.

Deutlichkeit der Linien und der grünen Bande ab. Diese Feststellung gilt aber nur für die gewöhnlichen Flußspate, da der verwandte, an Seltenen Erden viel reichere Yttrifluorit im unbehandelten Zustand keine und nach Radiumbestrahlung nur schwache Thermolumineszenz ohne deutliche Linien erkennen läßt.

Bezüglich der roten Radiofluoreszenz des Flußspates konnte bei zwei Fundorten (Schlaggenwald und Weardale) eine deutlich zonare Verteilung im Zusammenhang mit dem Krystallbau festgestellt werden. So leuchten bei Fluoritwürfeln von Schlaggenwald besonders die stärker violettgefärbten, schmalen Diagonalzonen (Gratbahnen) im U.-V.-Licht bereits ohne Vorbehandlung schön rot. Die im allgemeinen hellblau fluoreszierenden Würfel von Weardale (England) lassen im Naturzustand schwächer leuchtende Partien in der Nähe der Ecken erkennen, welche sich trichterförmig verjüngend in das Innere der Krystalle hineinziehen. Diese Stellen zeigen nach Radiumbestrahlung rote Fluoreszenz bei gleichzeitiger Blauverfärbung, welche Erscheinung besonders schön auf Spaltblättchen zu sehen ist, wo in der Mitte eine dreieckförmige Zone verfärbt erscheint. Diese Anordnung der Verfärbung und Fluoreszenz deutet ebenso wie eine zonare Verteilung der Radiophotolumineszenz und der Thermolumineszenz¹ auf eine ungleichmäßige Abscheidung verschiedener Seltener Erden während der Bildung mancher Fluoritkrystalle hin.

Durch Beobachtung des Th.-L.-Sp. konnte noch bei folgenden Mineralien im Naturzustand die Anwesenheit von Seltenen Erden festgestellt werden: Kalzit² von Altenberg bei Iglau in Mähren, Anhydrit (CaSO_4) (insbesondere westalpine Vorkommen im Dolomit,³ aber auch solche auf Salzlagerstätten), Strontianit (SrCO_3) von Strontian in Schottland,⁴ Danburit ($\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) von Russel-New York. Bemerkenswerterweise handelt es sich hier um Kalzium- und Strontiummineralien, in denen nach den bekannten Untersuchungen von V. M. Goldschmidt⁵ die Seltenen Erden infolge der Ähnlichkeit ihrer Ionenradien mit denen von Ca und Sr abgefangen werden können. Von den zahlreichen Kalziten, welche untersucht wurden, zeigte nur das oben angegebene, gelblich gefärbte Vorkommen die Seltene-Erdlinien im Th.-L.-Sp., und zwar besonders deutlich nach vorheriger Radiumbestrahlung in einem zweiten Maximum des Leuchtens neben einer gelbroten Bande, welche die meisten Kalzite (nach Bestrahlung) erkennen lassen. Im Fluoreszenzspektrum konnten dagegen bisher bei keinem Kalzitvorkommen Linien nachgewiesen werden.

¹ Insbesondere bei folgenden Fundorten: Weißbeck, Wöisendorf, Epprechtstein, Derbyshire. Vgl. dazu die früheren Arbeiten in den Mitt. d. Inst. f. Ra-Forschung.

² Vgl. S. Iimori, The Thermo-luminescence spectrum of calcite, *Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.*, Tokyo, Vol. 20, p. 274, 1933.

³ Z. B. Simplon: Vgl. H. Preiswerk, Anhydritkrystalle aus dem Simplontunnel. *N. Jb. f. Min.*, 1905, I, p. 33.

⁴ Bei diesem Strontianit stellte bereits H. Becquerel (*Ann. chim. phys.*, 1866, 14, 170) Didym, d. i. Neodym und Praseodym im Absorptionsspektrum fest.

⁵ V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze*, III, 1924, und VIII, 1926.

Beim Anhydrit ist die Thermolumineszenz je nach Vorkommen¹ und sogar innerhalb derselben Lagerstätte (z. B. Hall in Tirol) entsprechend verschiedenen Bildungsbedingungen stark verschieden. Insbesondere violett² und gelblich gefärbte Stufen (z. B. Hall in Tirol — nur die gelblich gefärbten —, Aussee, Berchtesgaden, Staßfurt, Celle in Hannover) zeigen stärkeres Leuchten und zumeist deutliche Erdlinien im Gelb und Blau, manchmal auch im Rot, während die weißlichen Anhydritvorkommen ohne vorherige Radiumbestrahlung im allgemeinen sehr schwache oder keine Thermolumineszenz aufweisen. Im Fluoreszenzspektrum konnte bisher bei keinem Fundort weder im Naturzustand noch nach dem Glühen eine Andeutung von Seltenen Erden festgestellt werden. Dagegen zeigt der grünliche Strontianit von Strontian fluoreszenz-spektroskopisch bereits im unbehandelten Zustand eine Linie im Gelb, welche nach dem Glühen sehr verdeutlicht ist. Bei einem weißlichen Strontianit von Ascheberg in Westfalen erscheint die Thermolumineszenz im Naturzustand nur schwach. Sie wird aber durch Radiumbestrahlung nach vorhergehender Erhitzung so verstärkt, daß eine Beobachtung des Th.-L.-Sp. möglich ist, wobei sogar mehrere Seltene-Erdlinien im Grün, Gelb und Rot erkennbar sind. Überhaupt ist es bei allen genannten Mineralien durch entsprechende Vorbehandlung (am wirksamsten ist Radiumbestrahlung nach vorangegangener Erhitzung) in gleicher Weise wie beim Fluorit möglich, die Thermolumineszenz zu verstärken und dadurch auch die Seltenen Erdlinien zu verdeutlichen. Trotzdem bleiben in der Mehrzahl der Fälle die charakteristischen Unterschiede, wie sie sich bei den verschiedenen Vorkommen im Naturzustand erweisen, gewahrt.

Im Anschluß an den Nachweis von Uran im Fluoreszenzspektrum eines amerikanischen Hyalitivorkommens³ ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) wurden zwei weitere mexikanische Fundorte (San Louis Potosi und Guanajuato) ausfindig gemacht, bei denen dieses Element auf die gleiche Weise sichergestellt wurde. Uran wurde außerdem im Fluoreszenzspektrum eines Bolivarits (AlPO_4) von Pontevedra in Spanien (blaßgrüne Kruste auf Muskovitgranit) nachgewiesen. Wasserhaltige Aluminiumphosphate — wie Evansit oder Variscit — sind gegenwärtig in bezug auf ihr Fluoreszenzspektrum in Untersuchung. Bezeichnenderweise scheinen nur solche Hyalite die grüne Uranfluoreszenz zu zeigen, welche mit sauren Eruptivgesteinen in Verbindung stehen, während Vorkommen in Basalten sich negativ verhalten.

Der gleiche Zusammenhang zwischen Fluoreszenz, Geochemie und Minerogenese läßt sich auch bei Mineralien der Leuzitgruppe erweisen, wo ebenfalls Uran fluoreszenzspektroskopisch unter be-

¹ Vgl. A. Köhler und H. Leitmeier, Zeitschr. f. Kryst., 87, 146, 1934.

² Die violette Färbung verschwindet beim Erhitzen, kann aber durch Radiumbestrahlung wieder erhalten werden. Bei der blaßgelblichen Färbung ist diese Erscheinung nicht sicher feststellbar.

³ H. Haberlandt, l. c. Vergleiche auch E. Iwase, Zur Kenntnis der Fluoreszenz von japanischen Hyaliten im ultraviolettten Lichte. Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., Vol. 26, p. 42, 1935. Der Verfasser bringt den Urangehalt in Zusammenhang mit dem guten Adsorptionsvermögen des Hyalitgels für Uranylösungen bei seiner Entstehung.

stimmten Temperaturbedingungen nachgewiesen werden konnte.¹ So zeigten die Sodalithe ($\text{NaCl} \cdot 3 \text{NaAlSiO}_4$) vom Vesuv und von Grönland bei der Temperatur der flüssigen Luft im Fluoreszenzspektrum eine Bandenstruktur im Rot, wie sie sich in ähnlicher Weise auch bei manchen Skapolithen im Gelb erweist und welche mit größter Wahrscheinlichkeit dem Uran zuzuordnen ist. Bei zwei anderen blaugefärbten Sodalithvorkommen: Cerro Sapo-Bolivien und Hastings County-Canada ist vorhergehendes Glühen notwendig, um ein helles rotes Fluoreszenzleuchten zu erzielen, wobei dann ebenfalls die Bandenstruktur des Urans im Tieftemperaturfluoreszenzspektrum erscheint. Endlich konnte der gleiche Nachweis mit derselben Methode bei dem verwandten Mineral Hauyn ($\text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{NaAlSiO}_4$) für folgende Fundorte geführt werden: Vesuv, Marino bei Albano, Laacher See-Eifel (in Lava). Dagegen konnte beim Leuzit (KAlSi_2O_6) und beim Nephelin (NaAlSiO_4) auf diese Weise kein Urangehalt festgestellt werden. Infolge der Größe der Ionenradien erscheint die Abfangung des Urans an Stelle des Ca oder Na durchaus einleuchtend,² während das K (im Leuzit) in der Ionenradiengröße bereits stärker von Uran abweicht.

Für Überlassung von interessantem Arbeitsmaterial sei folgenden Herren bestens gedankt: A. Berger (Mödling), Prof. Fr. Brandstätter, Hofrat Prof. Dr. H. Michel, Prof. Dr. K. Przibram, Direktor C. Reidl. Der Akademie der Wissenschaften in Wien sei für die Unterstützung dieser Arbeit durch Gewährung einer Subvention aus den Erträgen der Wedl-Stiftung mein ergebenster Dank ausgesprochen.

Zusammenfassung.

In Ergänzung früherer Untersuchungen wurden zahlreiche neue Fluoritvorkommen bezüglich ihrer Tieftemperaturfluoreszenz und in bezug auf das Auftreten von Linien der Seltenen Erden in ihrem Fluoreszenzspektrum geprüft, wobei in Einklang mit den bisherigen Ergebnissen ein enger Zusammenhang zwischen der Fluoreszenz, dem Gehalt an verschiedenen Seltenen Erden und der Minerogenese aufgezeigt werden konnte. Ebenso lassen Beobachtungen des Th.-L.-Sp. verschiedenartiger Flußspate auf eine Abhängigkeit desselben von den geochemischen Bildungsbedingungen schließen. Bei zwei Fluoritvorkommen wurde eine zonare Anordnung der roten Radiofluoreszenz im Inneren würfeligter Krystalle festgestellt. Einige Kalzium- und Strontiumminerale verschiedener Herkunft zeigen in ihrem Th.-L.-Sp. die Linien verschiedener Seltener Erden, während einige mexikanische Hyalitvorkommen, ein Bolivarit und bestimmte Minerale der Leuzitgruppe eine durch das Element Uran bedingte Bandenstruktur in ihrem Fluoreszenzspektrum erkennen lassen.

¹ H. Haberlandt, l. c. Vergleiche dazu die Arbeit von Th. Liebisch, Über die Fluoreszenz der Sodalith- und Willemittgruppe im ultravioletten Licht. Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Berlin, 1912, p. 229. Es wurden hier auch die Bogenspektren von Sodalithen aufgenommen, ohne daß auf einen Urangehalt aufmerksam gemacht wurde.

² Vgl. V. M. Goldschmidt, Geol. För. Stock. Förh., 56, 398, 1934.