

Lumineszenzuntersuchungen an Fluoriten und anderen Mineralien, III

von

Herbert Haberlandt

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Jänner 1937)

In Ergänzung früherer Studien¹ wurden verschiedene neue Fluoritvorkommen bestimmter Bildungsweise in bezug auf ihr Tieftemperaturfluoreszenzspektrum im filtrierten U.-V.-Licht und in bezug auf ihr Thermolumineszenzspektrum untersucht, um insbesondere die Anwesenheit und Verteilung der Seltenen Erden im Flußspat festzustellen. Unter dem gleichen Gesichtspunkt wurden auch die Lumineszenzspektren verschiedener anderer calcium- und strontiumhaltiger Mineralien beobachtet, da in denselben wegen der Ähnlichkeit der Ionenradien von Ca und Sr mit denen von manchen Seltenen Erden die letzteren im Sinne der Arbeiten von V. M. Goldschmidt² »abgefangen« und infolgedessen angereichert sein können.

Außerdem wurde besonders darauf geachtet, wieweit sich ein Mangengehalt im Thermolumineszenzspektrum von Fluoriten und ein Urangehalt im Fluoreszenzspektrum von Hyaliten, bestimmten Calcium-, Natrium-Aluminiumsilikaten und Aluminiumphosphaten nachweisen läßt.

Als erneuter Beweis der schon wiederholt festgestellten³ Abhängigkeit der Leuchtfarbe der Tieftemperaturfluoreszenz des Fluorits von seiner Bildungsweise, beziehungsweise vom Nebengestein, welches bei seiner Bildung mitbeteiligt war, sollen einige charakteristische Beispiele angeführt werden. Ein teils blaßgrün, teils blaßviolett gefärbter Fluorit von Cloccia bei Predazzo, welcher in rötlichem Granit derb eingesprengt ist, zeigt bei gewöhnlicher Temperatur eine dumpfviolettblaue Fluoreszenz mit undeutlichen linienartigen Banden und bei Tieftemperatur eine hellgrüne Fluoreszenz, wie das in der Nähe eines sauren Eruptivgesteins zu erwarten ist. Dagegen leuchtet ein blaugrüner derber Fluorit (in Paragenese mit brauner

¹ H. Haberlandt, Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 350, Wiener Ber., IIa, 143, 591, 1934, und Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 374, Wiener Ber., IIa, 144, 663, 1935.

² V. M. Goldschmidt und Mitarbeiter, Geochemische Verteilungsgesetze, I bis VIII. Norske Vid. Selsk. Skr. Oslo, Math. Naturw. Kl., 1923—1926.

³ H. Haberlandt, B. Karlik und K. Przibram, Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 354, Wiener Ber., IIa, 144, 135, 1935.

Zinkblende) aus der Gegend von Levico im Valsugana (Südtirol), der im Zusammenhang mit einem basischen Eruptivgestein (Diorit?) stehen soll, bei gewöhnlicher Temperatur hellblau im U.-V.-Licht und bei Tieftemperatur lavendelblau.

Auch die Thermolumineszenz ist bei diesen beiden Vorkommen verschieden und für jedes charakteristisch. So läßt der Fluorit von Cloccia beim Erhitzen eine helle blaugrüne Bande, die aller Wahrscheinlichkeit nach einem Gehalt des Fluorits an Mangan¹ zuzuschreiben ist, und außerdem den Seltenen Erden zugehörige Linien im Gelb und Grün (bei höherer Temperatur auch solche im Rot, Orange, Grün und Blau) erkennen. Andererseits besitzt der Fluorit aus dem Valsugana eine deutlich violettblaue Thermolumineszenz mit einer blauen Bande entsprechend dem Europiumgehalt und einer Linie im Grün.

Eine früher noch unvollständig ausgeführte statistische Zusammenstellung über den Zusammenhang zwischen der Tieftemperaturfluoreszenz und der Bildungsweise beim Fluorit wird im folgenden für 200 verschiedene Stücke (verschieden in bezug auf den Fundort und bei gleichem Fundort in bezug auf Färbung und Paragenese) aufgestellt. Von diesen zweihundert Fluoriten leuchteten in flüssiger Luft im U.-V.-Licht ohne Vorbehandlung: 116 gelbgrün,² 20 teils gelbgrün, teils lavendelblau (blaulila), 35 blaulila und 29 rötlich oder schwachbläulich oder gar nicht (indifferentes Verhalten). Von den 116 gelbgrün leuchtenden Stücken sind 92 pegmatitisch-pneumatolytischer Entstehung oder zumindest in der Nachbarschaft eines sauren Eruptivgesteins oder Orthogneises, 24 sind fraglicher Bildung, wobei bei zwei davon kein saures Eruptivgestein in der Nähe aufgeschlossen ist. Von den 20 teils gelbgrün, teils lila leuchtenden sind 5 Fluorite in Verbindung mit einem sauren Eruptivgestein, 7 kommen auf hydrothermalen Erzgängen vor und 8 sind fraglicher Entstehung. Von den 35 blaulila leuchtenden kommen 26 auf Erzgängen zum Teil in der Nachbarschaft basischer oder intermediärer Eruptivgesteine vor, 6 sind in Kalken gelegen, 2 sind fraglicher Bildung und ein Fluorit davon ist angeblich pegmatitischer Entstehung (Nord-Carolina, U. S. A.) Endlich kommen von den 29 indifferenten Fluoriten 14 in Kalken ohne Verbindung mit einem Eruptivgestein und 9 auf Ergänzungen vor, 1 Stück ist fraglicher Bildung, eines ist vom Vesuv und 4 sind pegmatitisch-pneumatolytischer Entstehung. Die letzteren können aber nach entsprechender Vorbehandlung (Erhitzung und Ra-Bestrahlung) zur gelbgrünen Tieftemperaturfluoreszenz gebracht werden.

Aus dieser Zusammenstellung geht klar hervor, daß die überwiegende Anzahl von Fluoritvorkommen an saure Eruptivgesteine geknüpft ist und in dieser Verbindung mit nur sehr wenigen Aus-

¹ Vgl. Mitt. d. Inst. für Ra-Forsch. Nr. 374, Wiener Ber., IIa, 144, 663, 1935.

² Die Leuchtfarbe ist bei einigen Vorkommen mehr gelblich, bei anderen mehr weißlichgrün.

nahmen eine gelbgrüne Tieftemperaturfluoreszenz erkennen läßt, die nach dem Ergebnis früherer Arbeiten¹ einem Gehalt an Ytterbium zuzuschreiben ist, während die lavendelblaue Tieftemperaturfluoreszenz vorwiegend bei hydrothermalen Bildungen in Verbindung mit basischeren Eruptivgesteinen — entsprechend einem Gehalt an Europium — in Erscheinung tritt. Bei Fluoriten, fern von jedem Eruptivgestein (vorwiegend in Kalken) liegt ein indifferentes Verhalten vor, welches durch die Armut dieser Bildungen an Eu und Yb, aber auch durch den Mangel an radioaktiven Stoffen, da es sich bei dem Tieftemperaturleuchten ja um eine Radiophotofluoreszenz handelt, bedingt sein dürfte.

In einer früheren Mitteilung des Institutes für Radiumforschung² wurde auf Grund von Versuchen mit synthetischen Fluoriten mit Zusatz von Eu und Yb bereits die Vermutung ausgesprochen, daß diese zwei Elemente in geochemisch verschiedenartigen Fluoritvorkommen in relativ verschiedener Konzentration angereichert sein dürften, wobei sich die schwächer basischen Seltenen Erden, wie das Yb, erwartungsgemäß in sauren Magmen bevorzugt vorfinden müßten.

Diese Auffassung erhält durch Untersuchungen von Th. Barth³ eine gewisse Bekräftigung, der eine ähnliche Verteilung der Seltenen Erden bei norwegischen Apatitvorkommen in Eruptivgesteinen verschiedener Basizität feststellen konnte. So überwiegen nach seinen Angaben die Ytter-Erden beim Apatit des granitpegmatitischen Gesteines, während beim Apatit in Pegmatiten eines basischeren nephelinsyenitischen Gesteine die Cerit-Erden vorherrschen.

Da das Thermolumineszenzspektrum der Fluorite bei weitem mannigfaltiger aussieht als ihr Fluoreszenzspektrum,⁴ ist der Zusammenhang zwischen Thermolumineszenz und Minerobeziehungsweise Paragenese beim Flußspat viel differenzierter und undurchsichtiger als zwischen seiner Fluoreszenz⁵ und den Bildungsverhältnissen. Immerhin ergeben sich bestimmte Beziehungen, wie sie oben bei zwei charakteristischen Fluoritvorkommen schon besprochen wurden. Ein viel deutlicher und engerer Zusammenhang besteht

¹ H. Haberlandt, B. Karlik und K. Przi Bram, Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 336, Wiener Ber., IIa, 143, 151, 1934.

² H. Haberlandt, B. Karlik und K. Przi Bram, Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 354, Wiener Ber., IIa, 144, 135, 1935. Vgl. auch K. Przi Bram, Verfärbung und Lumineszenz durch Becquerelstrahlen, IV. Zeitschr. f. Phys. 102, 331 (347), 1936.

³ Th. Barth, Die Pegmatitgänge d. kaledon. Intrusivgesteine im Seilandgebiete. II. Skrift. utg. Norske Vidensk.-Akad. Oslo, Kl. I, Nr. 8, 34—93, 1927.

⁴ Es zeigen bekanntlich nur wenige Vorkommen die Linien der Seltenen Erden im Fluoreszenzspektrum. Vgl. H. Haberlandt, B. Karlik und K. Przi Bram, Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 352, Wiener Ber., IIa, 144, 77, 1935.

⁵ Auch bei gewöhnlicher Temperatur ist eine Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Minerobeziehungsweise Paragenese feststellbar. Vgl. H. Haberlandt, Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 290, Wiener Ber., IIa, 141, 441, 1932 und Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 303, Wiener Ber., IIa, 142, 29, 1933.

zwischen dem Thermolumineszenzspektrum und der Färbung der Fluorite¹, wie das insbesondere auch von H. Steinmetz² in München auf Grund von photometrisch ausgewerteten Thermolumineszenzspektren einer größeren Anzahl von Fluoritvorkommen festgestellt werden konnte.

Diese Beziehung ist auch bei ein und demselben Fluoritkrystall, so z. B. bei Vorkommen vom Weißbeck in Salzburg, von Weardale, Zinnwald und Derbyshire in verschiedengefärbten Schichten zu beobachten.

Besonders schön und deutlich tritt diese Erscheinung bei einem zonargefärbten Fluorit aus Ostturkestan³ auf. Im Naturzustand zeigt der grüne Krystallkern beim Erhitzen helle gelbe Thermolumineszenz mit einem zweiten Maximum im Violett, während die fast farblose Hülle nur schwache grüne Thermolumineszenz erkennen läßt. Nach vorheriger Erhitzung und Bestrahlung mit einem starken Radiumpräparat leuchtet der Kern beim Erhitzen zunächst grün, dann gelblichlila bis orange mit Linien im Orange, Gelb, Grün und Blau und zeigt bei höherer Temperatur eine langandauernde blaue Bande neben Linien.

Die durch Ra-Bestrahlung gelbverfärbte Hülle zeigt dagegen zunächst eine leuchtend grüne Thermolumineszenz mit Linien im Gelb, Grün und Blau und bei höherer Temperatur eine blauviolette Thermolumineszenz mit Linien im Blau bis Violett, ohne daß eine Bande auftreten würde. Beim Kern zeigt sich also eine dem Europium zugehörige blaue Bande bei Überwiegen der Sm-Linien, während die Hülle vorzugsweise Terbium- und Dysprosiumlinien erkennen läßt.

Die Struktur der Thermolumineszenzspektren ist wahrscheinlich ebenso wie die Färbung ein sehr empfindlicher Reaktionskomplex in bezug auf geringe Konzentrationsverschiebungen bestimmter Verunreinigungen, während das Fluoreszenzspektrum mehr die »gröberen« Schwankungen entsprechend den paragenetischen und minerogenetischen Verhältnissen anzeigen dürfte.

Interessant ist das Auftreten einer hellen blaugrünen Bande im Thermolumineszenzspektrum mancher (vorzugsweise pegmatitisch-pneumatolytischer und hydrothermalen) Fluoritvorkommen, die bei anderen (z. B. bei sedimentären Bildungen) gänzlich zu fehlen scheint.⁴

¹ K. Przibram, Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 289, Wiener Ber., IIa, 141, 283, 1932. Vgl. auch: E. Iwase, Studies on the Thermoluminescence Spectra of Fluorites I. Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 22, 234, 1933; ferner H. Haberlandt und A. Schiener, Zeitschr. f. Krist. A 90, 193, 1935.

² Nach einer brieflichen Mitteilung. Vgl. auch H. Steinmetz, Fortschr. d. Mineral. 20, 58, 1936.

³ Bezüglich der Fluoreszenz dieses Fluorits siehe Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 352 I. c.; bezüglich einer labilen Färbung desselben siehe Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 347 a, Wiener Anz., 6. Dezember 1934.

⁴ Vgl. H. Steinmetz, Das Spektrum der Thermolumineszenz von Fluorit. Die Naturw., 24. Jahrg. 172, 1936.

Am stärksten ist sie bei folgenden Fundorten entwickelt: Franklin Furnace, New Jersey, U. S. A., bräunlichrosa gefärbt¹ in Paragenese mit Manganmineralien; Trumbull, Connecticut, U. S. A., von gleicher Färbung im Gneis in Paragenese mit Topas (pneumatolytische Bildung); Amelia Court House, Virginia, U. S. A., rosaviolette und grüne Varietät im Pegmatit; Schlaggenwald im Erzgebirge, rosaviolett im Greisen (pneumatolytische Bildung) und Axelalpe im Hollersbachtal in Salzburg, weiß bis blaßrosa in Paragenese mit Zinkblende und Kalkspat² im Gneis (hydrothermale Bildung?).^{x)} Der Flußspat von Franklin Furnace enthält nach einer Analyse von G. Steiger³ 0·09% Mn, so daß hier das Mangan als wirksame Verunreinigung vor allem in Frage kommt. Diese Tatsache steht mit unveröffentlichten Beobachtungen von K. Przi Bram in Einklang, wonach die natürliche blaugrüne Thermolumineszenzbande mit einer bei einem synthetischen CaF₂-Präparat mit einem Promille Manganzusatz nach Ra-Bestrahlung auftretenden blaugrünen Thermolumineszenzbande in bezug auf spektrale Lage gut übereinstimmt.

Die erwähnten Fluorite zeichnen sich alle durch eine kräftige grüne Radiophosphoreszenz aus, die wohl auch durch ihren Mangan-gehalt bedingt sein dürfte. Bei dem Fluorit der Axelalpe läßt das Spektrum der Radiophotolumineszenz auch Linien der Seltenen Erden im Gelbgrün erkennen.

Die Helligkeit der Thermolumineszenz mancher pegmatitischer Fluorite, die man als Chlorophan bezeichnete und die schon im Mittelalter unter dem Namen »Phosphorus smaragdinus« als Leuchtsteine beim Erhitzen bekannt waren, ist also wohl vorzugsweise auf das Auftreten der blaugrünen Manganbande zurückzuführen, was auch geochemisch ganz plausibel erscheint, da auch pegmatitische Apatite Mangan enthalten, welches in diesem Falle eine charakteristische gelbe Fluoreszenz bewirkt.⁴

Die Verhältnisse bei der Thermolumineszenz werden noch dadurch kompliziert, daß vorhergehende Ra-Bestrahlung nicht nur die Leuchtstärke erhöht, sondern auch die Zahl der Helligkeitsmaxima,⁵ verbunden mit einer Strukturänderung des Spektrums, so daß bei einer Reihe von Fluoriten, wie z. B. beim Sarntaler Vorkommen, ein Maximum im Grün mit Linien im Gelb, Grün und Blau einem von Natur aus vorhandenen Leuchtmaximum im Violett mit Linien im Rot, Grün und Blau durch Ra-Bestrahlung vorgelagert wird, welches schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur emittiert.

¹ Vom gleichen Fundort wurde auch ein farbloser Fluorit untersucht, der in einem Kalkstein eingesprengt ist. Er zeigt nur sehr schwache Thermolumineszenz.

² Der Kalkspat zeigt helle rote Fluoreszenz (Mn!).

³ Nach Ch. Palache, Amer. Journ., 29, 178, 1910.

⁴ Vgl. A. Köhler und H. Haberlandt, Lumineszenzanalyse von Apatit, Pyromorphit und einigen anderen Phosphaten. Chemie der Erde 9, 88, 1934.

⁵ Vgl. F. G. Wick, Versuche über Radiothermolumineszenz, Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 265, Wiener Ber., IIa, 139, 497, 1930.

x) pneumatolytische Kontaktlagerstätte nach den letzten Angaben

Außer beim Fluorit wurde das Thermolumineszenzspektrum, beziehungsweise das Fluoreszenzspektrum bei folgenden, aus einem größeren Beobachtungsmaterial ausgewählten Mineralien näher untersucht: Scheelit von Cloccia bei Predazzo, von rötlichgelber Färbung, derb eingesprengt im Granit mit schwarzen Turmalinsonnen; bräunlichgelber Scheelit vom Gangtal¹ bei Schellgaden im Lungau und eben-solcher mit Kalkspat und Olivin vom Stubachtal, Salzburg; Danburit ($\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) von Scopi, Schweiz, blaßgelblicher, säulenförmiger Krystall; Rosa Apatit mit Bergkrystall von Prinzenstein bei St. Goar am Rhein, farbloser, radialfaseriger Aragonit aus der Gegend von Saalfelden und Leogang in Salzburg, gelbliche Aragonitkrystalle von Horschenz in Böhmen, weißlicher Aragonitdrilling von Bilin in Böhmen; bräunlichrote Aragonitdrillinge von Molina in Aragonien, aus rötlichem, gipsführendem Ton und farblose Aragonitkrystalle von Alston Moor, Cumberland; farbloser und gelblicher Doppelspat von Island, gelbliche Kalkspatkrystalle aus Mandelräumen von Marienberg bei Aussig in Böhmen und von Rabenstein in Sachsen, bräunlichgelber und violetter Kalkspatkrystall von Joplin, Missouri, U. S. A., dünntafelige, weißliche Calcitkrystalle von Schneeberg in Sachsen, säulenförmige Krystalle desselben Minerals von Andreasberg, Harz; rosa Mangano-calcit von Kapnik, Ungarn; sogenannter Kalkstrontianit (CaSrCO_3), weißliche Krystallaggregate auf Baryt von Brixlegg in Tirol, bräunlicher säulenförmiger Strontianit von Silberaal im Harz; gelblicher und weißlicher Witherit (BaCO_3) von Alston Moor in Cumberland. Die Scheelite zeigen rote und gelbe Linien der Seltenen Erden im Fluoreszenzspektrum;² am deutlichsten der Scheelit von Predazzo, der am nächsten dem sauren Eruptivgestein gebildet ist. Der Apatit von Prinzenstein zeichnet sich durch eine helle violette Fluoreszenz² aus, bei der die Linien der Seltenen Erden aber erst nach vorhergehendem Glühen, und zwar im Orange und Grün, in Erscheinung treten. Die natürliche Thermolumineszenz dieses Vorkommen ist hellorange und lange anhaltend mit Linien der Seltenen Erden im Rot, Orange und Grün. Ähnlich ist die natürliche Thermolumineszenz des Danburits von Scopi, ebenfalls mit schmalen Banden der Seltenen Erden. Die gleiche Erscheinung, aber nicht so deutlich, zeigen bereits im Naturzustand auch die Aragonite von Bilin und Molina.⁴ Dagegen leuchtet der Aragonit von Saalfelden beim Erhitzen nicht und zeigt erst nach vorhergehender Ra-Bestrahlung schwache gelbliche bis grünliche Thermolumineszenz mit Linien der Seltenen Erden im Gelb und Blau. Interessant ist das natürliche Fluoreszenzspektrum

¹ Dieser Scheelit wurde bereits von Ch. de Rhoden in bezug auf Kathodolumineszenz untersucht. (C. R. 159, 318, 1914). Vgl. auch: H. Haberlandt, Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 332. Wiener Ber., IIa, 143, 11, 1934.

² Vgl. A. Köhler und H. Haberlandt, l. c., a. O. Die Kanten der sechs-seitigen Krystalle leuchten mehr bläulich.

³ Auch ein derber, bräunlicher Scheelit im Pegmatit aus Okarundu bei Omaruru (Südwestafrika) zeigt dieselbe Erscheinung.

⁴ Die Thermolumineszenz des spanischen Vorkommens wurde von J. v. Born bereits im Jahre 1790 erwähnt.

desselben Vorkommens, das in bestimmten gelblich leuchtenden Schichten des radialstrahligen Aggregates zunächst der Unterlage, ferner in einer mittleren Zone deutliche schmale Banden im Gelb und undeutliche im Blau erkennen läßt.¹ Außen tritt eine bläulich-weiße Fluoreszenz ohne diese Struktur des Spektrums auf, wie sie sich ziemlich häufig bei alpinen Aragonitvorkommen (z. B. von der Veitsch und vom Erzberg in Steiermark) vorfindet. Eine intensiv gelblichweiße Fluoreszenz mit grünlichem Nachleuchten zeigen die Aragonite von Horschenz und Alston Moor.

Bemerkenswert ist das Verhalten des Doppelspates von Island. Während der farblose erst nach vorhergehender Ra-Bestrahlung eine helle gelbe Thermolumineszenz zeigt mit deutlicher Ausprägung von zwei Helligkeitsmaxima bei steigender Temperatur,² wobei die bekannte rötlichgelbe Bande ohne Linien in Erscheinung tritt,³ leuchtet der gelbe schon im Naturzustand beim Erhitzen rötlichgelb und zeigt im zweiten Maximum neben der Bande Linien der S. E. im Rot und Grün. Ganz ähnlich verhalten sich die ebenfalls gelblich gefärbten Kalkspate von Rabenstein in Sachsen, Marienberg in Böhmen, Joplin in Missouri und das in einer früheren Arbeit bereits untersuchte Vorkommen von Altenberg bei Iglau in Mähren.⁴ Auch der weißliche Kalkspat von Schneeberg in Sachsen, ein »Kanonenspat« von Andreasberg und ein violettes Stück von Joplin⁵ zeigen dieselbe Erscheinung.⁶

Alle diese Kalkspate fluoreszieren entweder gar nicht oder nur schwachrötlich oder gelblich bis weißlich im U.-V.-Licht;⁷ enthalten also wahrscheinlich verhältnismäßig geringere Konzentrationen an

¹ Nach Erhitzen wird die Struktur des Fluoreszenzspektrums undeutlicher bei Änderung der Fluoreszenzfarbe in Orange, nach Glühen in Grün.

² Vgl. L. Gröger, Verfärbung und Lumineszenz des mit Becquerelstrahlen vorbehandelten Doppelspats. Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 194. Wiener Ber., IIa, 135, 705, 1926.

³ Diese Bande sowie die zwei Helligkeitsmaxima der Thermolumineszenzspektren wurden eingehend von H. Steinmetz beim »Tafelspat« von Andreasberg untersucht. Centralbl. f. Min., Jahrg. 1934, A. Nr. 8, p. 209.

⁴ H. Haberlandt, Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 374, 1935.

⁵ Der Kalkspat von Joplin wurde bereits von W. P. Headen in verschiedenen Arbeiten eingehend untersucht und ein Gehalt an Seltenen Erden analytisch bestimmt, sowie die Thermolumineszenz beobachtet, ohne daß allerdings das Thermolumineszenzspektrum untersucht worden wäre. Vgl. Amer. Journ. Sci. 21, 301, 1906. Ebenda. Vol. V, 314, 1923.

⁶ Oft treten die Linien der Seltenen Erden nur in bestimmten Krystallzonen deutlich auf, wie beim gelben Kalkspat von Joplin, Rabenstein und Marienberg. Durch Ra-Bestrahlung wird die Helligkeit der Thermolumineszenz vergrößert, wodurch die Linien der Seltenen Erden deutlicher hervortreten. Wird die natürliche Thermolumineszenz zunächst ausgeheizt und durch Ra-Bestrahlung regeneriert, so tritt das zweite Leuchtmaximum nur sehr undeutlich in Erscheinung und die Linien der Seltenen Erden sind kaum erkennbar.

⁷ Über Lumineszenzerscheinungen an japanischen Calciten hat E. Iwase vor kurzem ausführlich berichtet. Siehe Bull. of the Chem. Soc. Japan, Vol. 11, Nr. 8, 513, 523, 528, 1936.

Mangan¹ beziehungsweise Schwermetallen, was in Übereinstimmung mit Untersuchungen von S. Hata² steht, wonach das Konzentrationsverhältnis zwischen Schwermetallen und Seltenen Erden bei Kalkspat mit heller Thermolumineszenz zugunsten der letzteren verschoben ist. Damit steht auch das Verhalten des manganreichen Calcits von Kapnik in vollem Einklang, der im U.-V.-Licht mit hellroter Farbe fluoresziert, hingegen auch nach vorangegangener Ra-Bestrahlung fast gar keine Thermolumineszenz zeigt.

Bezüglich der Thermolumineszenz- und Fluoreszenzspektren vom Kalkspat und Aragonit kann zusammenfassend gesagt werden, daß nur eine beschränkte Anzahl von Vorkommen Linien der Seltenen Erden im Thermolumineszenzspektrum aufweist, während das Fluoreszenzspektrum nur ausnahmsweise (bei einem Aragonitvorkommen, beim Kalkspat in keinem Falle³) solche erkennen läßt. Jedenfalls sind die optimalen Bedingungen für das Zustandekommen der Linienspektren hier viel seltener erfüllt als beim Fluorit.

Der Strontianit vom Harz zeigt im Naturzustand gelbliche Thermolumineszenz mit einer schmalen Bande im Gelb bei höherer Temperatur, sein Fluoreszenzspektrum zeigt dagegen keine Struktur mit einer ziemlich gleichmäßigen Bandenverteilung (Leuchtfarbe hellweißlichlila.)

Der Calciumstrontianit von Brixlegg und Witherit von Cumberland leuchten erst nach Ra-Bestrahlung beim Erhitzen mit gelblicher Farbe und Linien im Gelb und bei letzterem auch im Orange (insbesondere bei einem gelblich gefärbten Stück). Beim Witherit (BaCO_3) liegt die Vermutung nahe, daß ein nicht unwesentlicher Strontiumgehalt, ungefähr 1% nach spektroskopischen Bestimmungen von W. Noll,⁴ für das Auftreten der Seltenen Erden maßgebend ist, da diese, wie schon oben erwähnt wurde, vorzugsweise in Calciumbeziehungsweise Strontiumverbindung abgefangen werden.

Da in früheren Untersuchungen⁵ in bestimmten Vorkommen von Hyaliten ($\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) und Skapolithen (Natriumcalcium-Aluminiumsilikat) als wirksame Verunreinigung Uran mit Hilfe des Fluoreszenzspektrums nachgewiesen werden konnte, wurden weitere Vorkommen dieser Mineralien untersucht. Bei folgenden Hyalitifundorten war die für Uranylsalze charakteristische Struktur⁶ im Fluoreszenzspek-

¹ Nach Untersuchungen von W. L. Brown, University of Toronto Studies, Geol. Ser. Nr. 36, 1934, wird eine maximale Helligkeit der roten U.-V.-Fluoreszenz bei einem Gehalt des Kalkspates von 3.63% MnCO_3 erreicht.

² S. Hata, On the Minor Constituents of Thermoluminescent Calcite, Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo, Vol. 20, 163, 1933.

³ Nach dem Glühen wurden Seltene Erdenlinien bei japanischen Calciten auch im Fluoreszenzspektrum beobachtet. Vgl. E. Iwase, Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 11, 528, 1936.

⁴ W. Noll, Geochemie des Strontiums, Chemie der Erde, 8, 507, 1934.

⁵ Vgl. H. Haberlandt. Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 332, 350 und 374.

⁶ E. Iwase untersuchte das Fluoreszenzspektrum japanischer Hyalite, wobei er zu dem Ergebnis kam, daß das Uran voraussichtlich als Uranylphosphat darin enthalten ist. Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Research, Japan 26, 42, 1935, und Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 11, 377, 1936.

trum zu erkennen: Insel Elba auf Pegmatit mit Turmalin und Kalifeldspat, Spitzkopje, SW-Afrika, mit Rauchquarz und Fluorit im Pegmatit, Ihringen am Kaiserstuhl in Baden mit Kalkspat auf Basalt. Bei letzterem Vorkommen ist die grüne Uranfluoreszenz nur sehr schwach, während sie bei den pegmatitischen Vorkommen viel kräftiger entwickelt ist. Es ist beabsichtigt, den Urangehalt dieser Hyalite und eines früher angegebenen Vorkommens von Nord-Carolina, U. S. A. gemeinsam mit Herrn F. Hernegger quantitativ zu bestimmen, worüber gelegentlich berichtet werden soll.¹

Durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn Ing. H. S. Spence konnten einige Skapolithe aus Ontario, Kanada, untersucht werden, die dort vorzugsweise in Pegmatiten zum Teil in der Nähe von Radiumvorkommen auftreten. Ein graublaues Stück von Lanark County mit Rauchquarz, Mikroklin usw. zeigte im U.-V.-Licht deutliche Uranylstruktur im Fluoreszenzspektrum. Weniger deutlich ist dieselbe bei einem grünlichbraunen Skapolith von Monmouth township. Ein chlor- und schwefelhaltiges Natrium-Aluminiumsilikat, der sogenannte Hackmannit von Dungannon township, Hastings Co. Ontario, von violetter Färbung fluoresziert prächtig hellorange, ohne zunächst eine Uranylstruktur erkennen zu lassen. Diese tritt aber im Tieftemperaturfluoreszenzspektrum besonders nach vorhergehendem Glühen der Stücke in Erscheinung.²

Endlich wurde das Fluoreszenzspektrum von wasserhaltigen Aluminiumphosphaten untersucht, und zwar von Evansit aus dem Gomörer Komitat in Ungarn traubige Überzüge, und von Variscit von Montgomery in Arkansas-Kruste grünlicher Krystalle auf Quarzit. Bei ersterem konnte Uran nachgewiesen werden, während beim Variscit nur eine grünliche Fluoreszenz ohne Struktur zu beobachten war.

Wahrscheinlich ist ähnlich wie beim Hyalit eine Adsorption von Uran in dem gelartig abgeschiedenen Evansit anzunehmen.

Für die Überlassung von interessantem Arbeitsmaterial sei folgenden Freunden des Radiuminstitutes und Kollegen der wärmste Dank ausgesprochen:

Herrn Prof. Fr. Brandstätter, Zentraldirektor Dr. Ing. H. v. Karabacek, Dr. H. Lasch, Prof. Dr. K. Przibram, Direktor C. Reidl, Ing. H. S. Spence in Ottawa und Miß F. G. Wick in Poughkepsie, New-York.

¹ Bei bestimmten Achaten (Chalcedon) mit dunklen Eisen-Manganeinlagerungen, den sogenannten »Mokkasteinen«, wurde bei zwei Stücken mit der Fundortangabe »Ostindien« ebenfalls eine grünliche Fluoreszenz mit einer ähnlichen, durch Uran bedingten Struktur im Fluoreszenzspektrum festgestellt.

² Das gleiche Verhalten zeigen manche Sodalithe von ähnlicher Zusammensetzung. Vgl. H. Haberlandt, Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 374, 1935.

Zusammenfassung.

In Ergänzung früherer Untersuchungen werden einige neue Fluoritvorkommen von charakteristischer Bildungsweise in bezug auf ihre Tieftemperaturfluoreszenz im Filterultraviolett geprüft und eine statistische Zusammenstellung über das Verhalten von zweihundert verschiedenen Fluoriten gegeben. Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß solche Fluoritvorkommen in überwiegender Anzahl vorhanden sind, welche mit sauren Eruptivgesteinen in Verbindung stehen und eine grüne Tieftemperaturfluoreszenz entsprechend einem Gehalt an Ytterbium besitzen.

Bei der Prüfung des Thermolumineszenzspektrums von Fluoriten ergibt sich in Übereinstimmung mit Beobachtungen von H. Steinmetz in München ein engerer Zusammenhang mit der Färbung, während eine Beziehung zur Minerogenese der Fluorite nicht eindeutig festzustellen ist. Eine bei manchen Fluoritvorkommen auftretende Thermolumineszenzbande im Blaugrün wird auf einen Mangangehalt dieser Fluorite zurückgeführt, wie das aus dem Verhalten eines manganhaltigen amerikanischen Fluorites hervorgeht.

Es wird ferner das Thermolumineszenzspektrum einiger calcium- und strontiumhaltiger Mineralien untersucht, wobei bei bestimmten Vorkommen die den Seltenen Erden eigentümlichen Linien beobachtet werden können. Bei einer Reihe von pegmatitischen Hyaliten und Skapolithen sowie bei einem wasserhaltigen Aluminiumphosphat (Evansit) wird ein Gehalt von Uran als Lumineszenz aktivierende Beimengung im Fluoreszenzspektrum nachgewiesen.
