

THESEN

zu der an der Fakultät für Geowissenschaften, Geotechnik und Bergbau der Technischen Universität Bergakademie Freiberg eingereichten Dissertation:

"Optische Festkörperspektroskopie an natürlichen Fluoriten und Scheeliten (unter besonderer Berücksichtigung erzgebirgischer Vorkommen)"

von Dipl.-Min. Michael Trinkler

Gutachter:

Prof. Dr. rer. nat. habil. D. Wolf, Freiberg

Prof. Dr. rer. nat. habil. W. Stolz, Freiberg

Prof. Dr. rer. nat. habil. K. Langer, Berlin

1. Die Kristallgitter natürlicher Fluorite und Scheelite enthalten verschiedene optisch aktive Zentren in unterschiedlicher Konzentration, die die Färbung und das Lumineszenzverhalten dieser Minerale prägen. Mit Hilfe bestimmter festkörperspektroskopischer Methoden - vor allem der Absorptionsspektroskopie im UV-VIS-Bereich und der Fotolumineszenzspektrometrie - können diese Eigenschaften qualitativ und quantitativ erfaßt und bei ergänzender Untersuchung der gleichen Proben mit weiteren Methoden (z.B. EPR-Spektroskopie, Spurenelementanalytik, Einschlußmessungen) mit charakteristischen Gitterdefekten sowie genetischen Aspekten in Verbindung gebracht werden.

2. Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit steht die Frage, ob die Lumineszenz- und optischen Absorptionseigenschaften von Fluoriten und Scheeliten typomorph sind. Das bedeutet, daß über die Beobachtung bestimmter mineralisationstypischer Eigenschaften hinaus zu untersuchen ist, welchen Einfluß physiko-chemische Bedingungen während der Mineralabscheidung auf die Art und Weise des Fremdkomponenteneinbaus (Menge, assoziierte Fremdionen, Valenzzustand) in das Kristallgitter haben. Dazu wurden ca. 80 Fluorit- und über 30 Scheelitproben aus gut bekannten Mineralisationen des Erzgebirges und anderer Regionen ausgewählt, wobei vorrangig Hochtemperaturbildungen (Fluorite und Scheelite z.B. aus Sn-W-Gängen und Pegmatiten) und hydrothermale Abscheidungen (Fluorite aus verschiedenen Hydrothermalitparagenesen) betrachtet werden.

3. An den Fluoritproben wurden mehrere, voneinander mehr oder weniger unabhängige Verfärbungs- und Lumineszenzerscheinungen untersucht:

- Neben der blauen Eu^{2+} -Lumineszenz ($\lambda_{\text{max}}=422$ nm) ist bei Pulverproben eine monochromatisch anregbare Violettmission ($\lambda_{\text{max}}=390$ nm) nachweisbar, die auf sauerstoffassoziierte Cer-Zentren der Struktur $\text{Ce}^{3+}-(\text{O}^{2-})_2$ zurückgeführt wird und deren Intensität außer vom Ce-Gehalt auch von den Bildungsbedingungen der jeweiligen Fluorite (wahrscheinlich hauptsächlich von der Sauerstoffugazität der Fluida) abhängt. Außerdem kann ein Zusammenhang zwischen der Ausbildung der grünen bzw. violetten Färbung von Fluoriten und der Intensität ihrer Eu^{2+} -Lumineszenz belegt werden.

- In einigen gelben Fluoriten treten anstelle der gewöhnlichen Ozonidabsorptionsbande (bei ca. 435 nm) Absorptionsbanden bei 407 und 447 nm auf, die molekularen Schwefel- bzw. Schwefeloxidionen zugeordnet werden. Die breiten Emissionsbanden von ungemahlene Kristallen zwischen 500 und 600 nm sind vermutlich mit molekularen Sauerstoff- oder Schwefelzentren verbunden. Die Entstehung dieser Radikale in bestimmten mineralbildenden Lösungen wird mit spezifischen Prozessen (die z.T. unter Ungleichgewichtsbedingungen ablaufen) in Verbindung gebracht.
- Die Absorptionsstrukturen von charakteristisch rosa, braun oder gelbgrün gefärbten Hochtemperaturfluoriten hängen mit Zentren zusammen, die durch den simultanen Einbau hoher Mn- und Seltenerdkonzentrationen entstehen. Daneben erscheint vor allem bei rosa und bräunlich gefärbten, unzerkleinerten Proben eine optisch ausbleichende Mn^{2+} -Fotolumineszenz ($\lambda_{max}=500$ nm), während viele gelbgrüne Fluorite eine gelbliche TR^{3+} -Emission bei kurzweiliger UV-Anregung zeigen. Die jeweiligen Färbungen entstehen durch die Wechselwirkungen von Mn, Th und schweren TR im Kristall, so daß diese Fluorite nicht nur hochtemperierte Bildungen, insbesondere Seltenelementvererzungen anzeigen, sondern auch Auskunft über spezifische Entwicklungen während der Lagerstättenentstehung geben.
- Nach dem oxydierenden Tempern von Fluoritpulvern sind einige neue Lumineszenzzentren, nämlich sauerstoffassoziierte Eu^{3+} -Zentren, Uranatzentren und Sm^{3+} - und Pr^{3+} -Zentren, die an CaO-Subphasen gebunden sind, lumineszenzspektroskopisch nachweisbar. Die Intensität der grünen $[UO_4]^{2-}$ -Emission ($\lambda_{max}=530$ nm) korreliert mit dem U-Einbau. Die Messung dieser Lumineszenz erlaubt die Feststellung von lokalen U-Anreicherungen in Fluoriten unterhalb chemischer Nachweisgrenzen, die einfache Identifizierung U-reicher Bildungen und die Abgrenzung von Proben bestimmter Hydrothermalparagenesen (vor allem der Fluorit-Quarz-Assoziation).

4. Im Gegensatz zum Fluorit besitzt Scheelit auch im chemisch reinen Zustand eine starke, breitbandige Lumineszenz und zeichnet sich durch intensive Wechselwirkungen aller Emissionszentren aus (gegenüber den voneinander relativ unabhängig wirkenden Zentren im Fluorit).

5. Über Kurvenzerlegung der digitalisierten Emissionsbanden von verschiedenen unbehandelten und getemperten Scheelitpulverproben kann gezeigt werden, daß die wolframspezifische Blauemission aus zwei Teilbanden bei 425 und 445 nm und die molybdatspezifische Gelbstrahlung analog aus zwei Banden bei 505 und 530 nm besteht, wobei die Intensitäten in den Maxima der beiden jeweils zusammenhängenden Teilbanden sich voneinander relativ unabhängig verhalten. Die Summen der zusammengehörenden Teilbandenintensitäten korrelieren gut mit den chemischen Mo-Gehalten der untersuchten Proben und hängen darüber hinaus von eingebauten löschend wirkenden Elementen (Pb, Bi, Nb, Sc) ab.

6. Der Nachweis des Zusammenhangs zwischen Bandenlumineszenz und Spurenelementeinbau erlaubt die Verwendung dieser visuell gut charakterisierbaren Emission als genesekritisches Merkmal: Scheelite aus Fluorit-Quarz-Metasomatiten, Mg-Skarnen und Quarz-Wolframit-Gängen fluoreszieren blau und Scheelite aus Ca-Skarnen und Quarz-Kassiterit-Wolframit-Gängen gelb. Darüber hinaus kann anhand der Lumineszenzfarbe im Handstück auf den Mo-Gehalt geschlossen werden: Mo-arme Scheelite leuchten blau, ab ca. 0,1 % Mo weiß und bei noch höheren Mo-Gehalten gelb.

7. Da weder die Annahme einer intrinsischen Lumineszenz noch das Modell einer defektbedingten Lumineszenz gestörter Anionenkomplexe die beobachteten Lumineszenzerscheinungen befriedigend erklären kann, wird ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem durch Ladungstrennung kurzzeitig V_K -artige Zustände (O_2^{3-}) im Sauerstoffuntergitter gebildet werden, die die optischen Übergänge während des Lumineszenzvorganges realisieren, während die freigesetzten Elektronen von den Übergangsmetallionen der Anionenkomplexe aufgenommen werden. Die beobachteten Emissionsbandenlagen werden mit Wechselwirkungen der V_K -artigen Zentren mit benachbarten Übergangsmetallionen sowie mit unterschiedlichen Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungslängen im Kristall begründet.

8. Die Intensität der langwellig anregbaren TR^{3+} -Linienlumineszenz unbehauelter und getemperter Scheelite hängt für bestimmte Seltenerdionenzentren (Er^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+}) im wesentlichen vom Y- und Yb-Gehalt der Proben ab, wobei die Wirkung des Yttriums bei diesem Effekt dominiert. Es wird vermutet, daß Y^{3+} -Zentren die Relaxationszeiten unmittelbar benachbart eingebauter TR^{3+} -Zentren verkürzen und dadurch deren Effizienz erhöhen. Durch energetische Wechselwirkungen mit wolframatgekoppelten, V_K -artigen Zuständen können die Seltenerdionenzentren gemeinsam mit der Bandenlumineszenz unter Beibehaltung der Y-Abhängigkeit angeregt werden.

9. Da Scheelite aus Fluorit-Quarz-Metasomatiten und Ca-Skarnen grundsätzlich Y-arme und Scheelite aus Mg-Skarnen, Quarz-Wolframit- und Quarz-Kassiterit-Wolframit-Gängen Y-reiche Bildungen darstellen, können die bei 366-nm-Anregung ermittelten TR^{3+} -Linienintensitäten als typomorph angesehen werden, wobei weitere Unterscheidungen nur bei Einbeziehung des jeweiligen Bandenlumineszenzverhaltens möglich sind.

10. Die Ergebnisse der durchgeführten festkörperspektroskopischen Untersuchungen an den ausgewählten Fluorit- und Scheelitproben zeigen, daß einzelne optische Eigenschaften durch Einflüsse des Bildungsmilieus in bestimmten Mineralisationstypen sehr charakteristisch ausgeprägt sein können. Diese Eigenschaften können damit zum einen als Mineralisationsanzeiger genutzt werden und zum anderen Hinweise auf spezifische physikochemische Prozesse während der Mineralbildung geben, wobei im allgemeinen keine einfachen Zusammenhänge existieren, sondern mehrere, oft komplex wirkende Ursachen zu berücksichtigen sind. Darüber hinaus sind lumineszenzspektroskopische Messungen nur dann quantifizierbar und damit für Typomorphieuntersuchungen verwertbar, wenn unter exakt definierten Bedingungen, vor allem bei monochromatischer Anregung gearbeitet wird.
