

# Luminescent Processes Elucidated by Simple Experiments on ZnS

R. Schwankner and M. Eiswirth

Institut für Physikalische Chemie der Universität 8000 München, FRG

H. Venghaus<sup>1</sup>

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung 7000 Stuttgart 80, FRG

Semiconductors represent a group of substances which over recent decades have attained enormous importance, both with respect to research and also for device fabrication, and the development is still going on. Many properties of semiconductors (their electrical or optical behavior, for example) are influenced strongly by impurities or other crystal imperfections, although the chemical concentration of impurities or defects may be fairly low. The purpose of the present paper is the description of some impurity-related optical properties of semiconductors, with special emphasis on luminescence of ZnS.

We will present several experiments which are easy to perform and require very little equipment. However, the understanding of the experiments is not straightforward, since it requires the knowledge of a number of rather complex properties of semiconductors. Nevertheless, the simple experiments can be used to explain rather subtle phenomena. Once these are understood qualitatively other phenomena such as age determination by luminescence measurements, for example, can be studied much more intelligently.

We start with a brief outline of the physical concepts necessary to understand the experiments presented in the second part of the paper. These experiments are performed on ZnS, but the phenomena observed are characteristic for many other semiconductors as well. The processes discussed are the basis for the importance which ZnS attained many years ago. For example, ZnS screens were widely used for the detection of X-rays in medical diagnosis or as oscilloscope screens. More recently it has been used as the host material for various rare-earth-doped powder phosphors for color television. It is also used for making luminescent dials for clocks.

Primarily we will be concerned with photoluminescence experiments. "Luminescence" is a general expression for light emission from solids as a consequence of an excitation process. The excitation may be achieved in a variety of ways, for example, by light (photoluminescence), fast electrons (cathodoluminescence), externally applied bias (electroluminescence) or by chemical reaction (chemiluminescence). The expressions "fluorescence" and "phosphorescence" were used in the past to distinguish between luminescence processes occurring within  $\sim 10^{-8}$  s after excitation and processes occurring later, respectively. However, since there is no particular physical reason to make such a distinction, we will use the more general expression "luminescence" throughout. More details on the history of luminescence phenomena are given in Reference 1.

In the final section, we will discuss dating by luminescence measurements, pointing out the main ideas of this interesting and useful technique for estimating the age of ancient pottery and art objects.

## Some Characteristics of Semiconductors

Interpretation of the experiments under consideration here requires the knowledge of some basic physical properties of semiconductors. These will be given in the following section. (see also Ref. 2). More detailed descriptions can be found in standard solid state physics textbooks. (3)

For the characterization of a given semiconductor the energy levels (eigenstates) which can be occupied by electrons are of fundamental importance. These levels are related to those of the components forming the crystal. However, they are not simply the eigenstates of the free atoms. Changes of the original atomic energy levels are due to an interatomic interaction which increases as the distance between the atoms becomes smaller. In particular, the highest occupied and the lowest unoccupied levels of the atoms forming the semiconductor are broadened into quasicontinua. These are called the valence band (VB) and the conduction band (CB), respectively, and they are separated by an energy gap  $E_g$ . This is often referred to as the "forbidden energy gap," since in a perfect crystal there are no one-electron states between the upper VB and the lower CB edges. (Cf. Fig. 1, below.) If a semiconductor is in its ground state, e.g. at zero degrees Kelvin, all CB states are unoccupied, while the VB is completely filled with electrons. The number of valence electrons,  $n$ , is typically of the order of  $10^{22}/\text{cm}^3$ .

The optical and the electrical properties of a semiconductor are closely related to the behavior of (1) a small number of electrons being in the CB and (2) the properties of an almost filled VB. The latter problem might appear extremely difficult to solve due to the large number of VB-electrons. However, it turns out that the behavior of  $(n-1)$  electrons in the VB, i.e. one electron is missing in an otherwise filled VB, is equivalent to the behavior of a single positively charged particle in an otherwise completely empty VB. This positively charged quasiparticle is called a "hole", since it represents a missing electron.

Typical examples of semiconductors, to which our considerations apply, are the following (in parentheses we have added the gap energy  $E_g$  in electron volts, (4)):

ZnS (3.80 eV)	CdS (2.52 eV)	GaAs (1.54 eV)	Si (1.11 eV)
ZnO (3.43 eV)	CdSe (1.77 eV)	GaP (2.25 eV)	Ge (0.66 eV)
ZnSe (2.78 eV)	CdTe (1.54 eV)	InP (1.42 eV)	
ZnTe (2.34 eV)			

In real crystals, imperfections such as impurities, atoms on improper lattice sites, or vacancies, for example, introduce energy levels within the forbidden energy gap  $E_g$ . Imperfections having excess electrons are called donors. The energy required to move a donor electron into the CB is the donor ionization energy  $E_D$ . On the other hand, imperfections capable of binding extra electrons are called acceptors. The acceptor ionization energy  $E_A$  is the energy required to lift an electron from the top of the VB to the acceptor ground state. Examples of donors<sup>2</sup> in ZnS are Al on a Zn site or Cl on a S site. Acceptors<sup>2</sup> would be Li, Ag, or Cu on Zn sites or P on S sites.

<sup>1</sup> All correspondence should be directed to this author at SIEMENS AG, FL OHL, D 8000 München 83.

<sup>2</sup> In the past, donors were called "coactivators." Acceptors in ZnS were called "activators." We will not use these expressions since they can be somewhat misleading and are not relevant to our discussion.

<sup>3</sup> e.g., A. Gutekunst KG, D 7220 Schwenningen, Germany.

<sup>4</sup> ZnS(Cu) and ZnS(Ag) typically emit green or blue light, respectively.

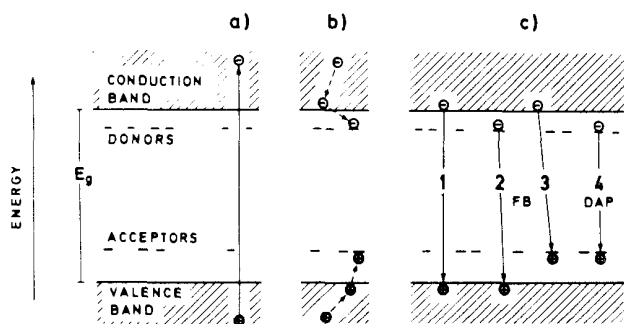


Figure 1. Excitation, relaxation, and recombination processes in a simplified energy level diagram for semiconductors. Donor and acceptor levels given by horizontal bars, charge of donor and acceptor cores *not* indicated (cf. text!)  $E_g$ : energy gap.

(a): Creation of electron-hole pair (incoming photon moves VB-electron into the CB)

(b): Relaxation of electron (hole) to the bottom (top) of CB (VB) and capture by ionized donor (acceptor)

(c): Radiative recombination processes. (1) band-to-band recombination. (2) recombination of donor bound electron with free hole. (3) recombination of free electron with acceptor bound hole. (4) donor-acceptor pair transition.

Donors and acceptors are always present in real semiconductors, even if they are not intentionally doped. A semiconductor having more donors than acceptors is called *n*-type. If the semiconductor is in its ground state all acceptor levels are filled with donor electrons. A corresponding number of ionized donors is left. The excess donors are neutral, still having their electrons. On the other hand, if the number of acceptors exceeds that of the donors, the semiconductor is called *p*-type. In this case, all the donors are ionized after relaxation of the donor electrons to acceptor levels. The excess acceptors are neutral. In Figure 1, where excitation, relaxation and recombination processes are illustrated, these details are *not* shown. For the sake of simplicity we have used only horizontal bars to indicate the donor and acceptor levels. Electrons or holes bound to impurities are shown only if they are required to illustrate excitation or other processes. We also do *not* show the charge of the impurity cores, but it should be kept in mind, that a donor (acceptor) is neutral, if an electron (hole) is bound to the donor (acceptor), since the donor (acceptor) core is positive (negative) itself.

ZnS is always observed to be *n*-type (similar to CdS or ZnSe). On the other hand, ZnTe for example is always *p*-type. The reason for this behavior is related to some extent to the nature and type of native defects present in each material and is the subject of current research. (5)

If a semiconductor is irradiated with light, electrons can be moved from occupied states to higher lying unoccupied levels, provided the quantum energy  $\hbar\omega$  of the incoming photons is sufficient. [Planck's constant  $\hbar = h/2\pi = 1.05459 \times 10^{-34}$  Js;  $\omega = 2\pi\nu$ , where  $\nu$  is the light frequency. The photon energy  $\hbar\omega$  is related to the light wavelength  $\lambda$  in vacuum by the relation  $\hbar\omega = 1239.85/\lambda$ , where the expression yields  $\hbar\omega$  in eV, if  $\lambda$  is inserted in nm. If the photon energy  $\hbar\omega$  is larger than the band gap energy  $E_g$ , the predominant process is the excitation of electrons from the VB into the CB. This is equivalent to the creation of electron-hole pairs (cf. Fig. 1a).

Electrons excited higher into the CB relax down to the bottom of the CB by excitation of lattice vibrations, "phonons." Eventually the electrons are captured by donor states. Holes relax to the *top* of the VB and are eventually captured by acceptor states. (Relaxation of holes to the *top* of the VB and into acceptor states is understood easily by keeping in mind that holes correspond to missing electrons.)

Visible light may then be emitted by one of the following

processes. (Cf. Fig. 1 c, the numbers in parentheses correspond to those in Fig. 1 c):

- recombination of a CB electron with an acceptor hole, i.e., transition of an electron from the CB to an unoccupied acceptor state (3)
- recombination of a donor electron with a hole in the VB (2)
- recombination of a donor electron with an acceptor hole (4)

The direct recombination process between CB electrons and VB holes (1) has very low probability because of the difficulty of simultaneously conserving both energy and momentum for these two particles. Processes (2) and (3) are often referred to in the literature as "free-to-bound" (FB) transitions, and process (4) is referred to as a "donor-acceptor-pair" (DAP) transition.

Recombination may occur also via exciton states. (An "exciton" is an electron-hole pair bound by the Coulomb attraction similar to the proton-electron pair of a hydrogen atom.) Exciton states will not be considered, since they are unimportant for the particular experiments discussed here. In general, however, exciton-related processes may be quite significant. Radiationless recombination processes will also not be discussed here, although they again may be important in many cases.

## Experimental

For the performance of the experiments described below the following equipment is required: One ordinary ZnS screen, a ZnS screen containing a small amount of radioactive promethium ( $^{147}\text{Pm}$ ), a lamp for UV excitation, a transparent (glass) dewar, liquid nitrogen, a He-Ne gas laser (output power 1 mW e.g.). One has to **make sure that the direct or the reflected laser beam does not hit the eye.** However, special goggles are not required.

ZnS screens suited for the experiments described here can be obtained from scientific supply houses or from manufacturers of luminescent dials for clocks.<sup>3</sup> ZnS screens with Pm content are generally supplied with a protective layer which prevents the rubbing off of radioactive material. Thus, the Pm-doped screen can be handled without special precautions.

As UV excitation source, a normal incandescent bulb can be used, where the radiation emitted in the visible and infrared spectral regions may be eliminated by a suitable filter.

## Experiments and Interpretation

*Experiment 1:* A ZnS screen is illuminated with UV light. The screen luminesces and after switching off the UV source the light emission continues, typically for minutes or even for hours. The luminescence light is green or blue in general, depending on the impurities present in the ZnS.<sup>4</sup>

The following conclusion can be drawn immediately. Even if the luminescence is in the blue spectral region, the energy of the emitted photons is considerably smaller than the band gap energy  $E_g$  of ZnS. This indicates, that the recombination processes responsible for this light-emission are impurity-related. (More detailed investigations show, that the direct CB  $\rightarrow$  VB transitions are negligible, as already mentioned above.) The transitions yielding visible light emission may either be DAP or FB transitions. Further information on the nature of the predominant recombination processes is provided by the following experiment.

*Experiment 2:* After UV excitation, the ZnS screen is put into a Dewar flask filled with liquid nitrogen ( $T_N \sim 80$  K). The luminescence immediately stops. Finally, light emission starts anew if the screen temperature is raised again to room temperature.

Experiments 1 and 2 can be understood as follows: Both electrons and holes relax to the respective lowest available energy level and are most likely to be trapped by donors or acceptors, respectively. Consequently, one expects DAP transitions to be the predominant recombination process. However, the recombination probability between a donor electron and an acceptor hole is temperature independent. Thus, the observed strong temperature dependence of the emitted luminescence intensity seems to rule out this interpretation. The apparent contradiction is removed considering the following facts. The probability for a DAP transition decreases rapidly as the distance  $r_{DA}$  between the donor and the acceptor increases. DAP transitions are significant only as long as  $r_{DA}$  is comparable to the Bohr radius of the donor electron and that of the acceptor hole, (which are typically several nm). Although the principle of occupying the lowest possible energy level favors the electrons being bound to do-

nora, there is a small but finite probability  $W_{CB}$  for a donor electron to be in the CB. The electron then has some chance of recombining with an acceptor hole (FB transition process 3 in Fig. 1). Alternatively, the electron is captured again (after  $\sim 10^{-12}$  s) by a donor. This donor may be closer to a neutral acceptor than the donor the electron was bound to before, and then the probability for radiative recombination via DAP transition is increased. The temperature dependence of  $W_{CB}$  is given by

$$W_{CB} \sim \exp(-E_D/kT) \quad (1)$$

where  $E_D$  is the donor ionization energy and  $k = 8.62 \times 10^{-5}$  eV  $K^{-1}$  is Boltzmann's constant. The exponential dependence given by eqn. (1) explains the strong decrease of luminescence as the ZnS screen is cooled down to liquid nitrogen temperature. Both processes, that of FB transition and that of transformation of distant DAP into closer DAP are reduced significantly at lower temperatures.

Considerations similar to those outlined here for electrons and donor states apply to holes and acceptor states. More detailed descriptions of the processes discussed here are given in References 6 and 7.

Another experiment is understood immediately on the basis of the foregoing.

**Experiment 3:** After irradiation of a ZnS screen with UV light, the screen is heated by a hot object placed onto the screen. Initially the luminescence from the hot parts of the screen increases, afterwards these areas appear dark. This is shown in Figure 2. The picture was taken 30 sec after putting a hot pair of tongs onto the screen.

The interpretation of the experiment is straightforward. According to eqn. 1, the radiative recombination probability is enhanced as the temperature of the screen is raised. This causes the increase of the luminescence but simultaneously de-excites the crystal.

The foregoing experiment can be modified using a He-Ne-laser to de-excite the crystal:

**Experiment 4:** The excited screen is irradiated with the 632.8 nm line of a He-Ne-laser (photon energy 1.959 eV). The areas irradiated with the laser initially luminesce brighter than the surrounding areas but appear dark afterwards. An example for this kind of experiment is shown in Figure 3.

The observations are interpreted as follows. Electrons trapped by donors are moved into the CB and then may recombine via FB transitions (cf. Fig. 1 c). Alternatively, an electron in the CB may be re-trapped by a donor. If this donor is sufficiently close to a neutral acceptor, a DAP transition may occur, otherwise the electron is eventually moved again into the CB by a laser photon. (Again, similar considerations apply to holes.) The enhanced de-excitation of the ZnS by the He-Ne-laser radiation is in principle the same as in the case of de-excitation by raised temperature (cf. experiment 3).

It should be kept in mind that the energy of the laser radiation is too small to create electron-hole pairs or to lift electrons from acceptor into donor states. Thus, there is no more luminescence after all excited carriers have recombined. The He-Ne-laser radiation does not change the overall amount of luminescence emitted from the irradiated areas, but it causes the recombination to take place in a much shorter time.

**Experiment 4a:** If experiment 4 is performed while the screen is cooled to liquid nitrogen temperature (putting the screen into a transparent Dewar flask filled with liquid  $N_2$ ), irradiation of the screen with the He-Ne-laser has the same effect as observed at room temperature. This result corresponds to what one would expect, since the important process of lifting electrons (holes) from the donors (acceptors) to the CB (VB) is essentially independent of the screen temperature.

**Experiment 5:** A ZnS screen containing a small amount of promethium ( $^{147}\text{Pm}$ , half life 2.6 years) luminesces without initial UV excitation. If the screen is irradiated with the He-Ne-laser similar effects as in experiment 4 occur. Initially the luminescence increases, then the irradiated areas get dark. However, in contrast to the situation observed on the screen without  $^{147}\text{Pm}$  contents, the dark areas start to emit light again, and thus disappear. If the ZnS screen containing  $^{147}\text{Pm}$  is put into liquid nitrogen (as in experiment 2) the luminescence intensity goes down; however, it does not drop to zero as in the case of the UV excited screen without  $^{147}\text{Pm}$ .

The interpretation of the observations is the following:  $^{147}\text{Pm}$  undergoes a  $\beta^-$ -decay, i.e. emits fast electrons. Their maximum energy is 0.23 MeV. These high-energy electrons create electron-hole pairs, which relax and then may recombine radiatively by FB or alternatively by DAP transitions. Thus, there are two processes giving rise to luminescence in the case of a  $^{147}\text{Pm}$  doped screen, which was excited by UV irradiation: (a) the thermally induced transformation of distant

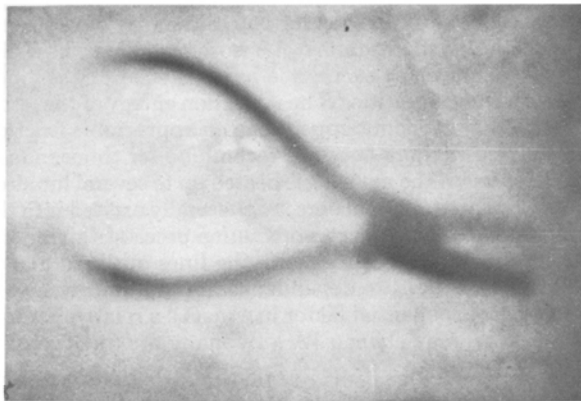


Figure 2. ZnS screen 30 sec after putting a hot pair of tongs onto a screen excited by UV irradiation before. Heated areas appear dark.



Figure 3. ZnS screen after UV excitation and subsequent irradiation with He-Ne gas laser. Dark lines forming "LASER" represent trace of laser beam on the screen.

excited DAP into closer pairs, and (b) the creation of (sufficiently close) excited DAP as a consequence of the  $\beta^-$ -decay of the  $^{147}\text{Pm}$ . The latter process (b) is practically temperature independent, and it is the origin of the luminescence which persists even at liquid nitrogen temperature. On the other hand, the former process (a) ceases almost completely at low temperature and accordingly the luminescence intensity decreases, if the screen is cooled down. In the case of the undoped screen the former process (a) is the only one giving rise to luminescence after the end of UV excitation, thus the decrease of luminescence at low temperature is almost complete.

The behavior of the  $^{147}\text{Pm}$  doped screen after UV excitation and subsequent irradiation with a He-Ne-laser is also explained easily. Areas which appear dark initially after stimulation of luminescence with the He-Ne-laser start to emit light again without additional UV excitation as a consequence of the continuous creation of electron-hole pairs all over the screen which is associated with the constant  $\beta^-$ -decay of the  $^{147}\text{Pm}$ . On the other hand, dark areas remain dark in the screen without  $^{147}\text{Pm}$  content, since an excitation mechanism equivalent to the decay of  $^{147}\text{Pm}$  is lacking.

#### Application of Luminescence Measurements to Archeology

As mentioned in the introduction, the phenomena discussed here are not restricted to ZnS. Substances exist, where the time for excited carriers to remain trapped at impurities without recombining may be much longer than considered so far. It may amount to hundreds of thousands of years even at ambient temperature. Materials where such long trapping times are observed are loam and kaolin for example, and the age of pottery or other objects made from these materials can be determined by thermally stimulated luminescence ("thermoluminescence"). A detailed description of recent investigations of this type is given in Reference 8.

The principle of age determination by thermoluminescence is that kaolin or loam always contain a small amount of ra-

radioactive elements, in particular potassium ( $^{40}_{19}\text{K}$ ) and several thorium ( $^{90}\text{Th}$ ) and uranium ( $^{92}\text{U}$ ) isotopes. When these elements decay, they may excite free carriers, which are trapped subsequently by impurities. The ionization energy of the latter is so large, that at room temperature an appreciable fraction of the excited carriers does not recombine for thousands of years. However, if the material is heated up to several hundred degrees Centigrade the carriers are thermally excited into the CB and undergo radiative recombination processes giving rise to observable luminescence along the lines outlined above. The strong temperature dependence of the luminescence is related to the exponential factor in eqn. (1): a relatively small increase of  $E_D$  may change  $W_{CB}$  by many orders of magnitude.

If the material having deep traps is heated, the total thermally excited luminescence intensity is (a) proportional to the contents of radioactive elements in the material, and (b) proportional to the time which has elapsed since a previous heating. Assuming that this former heating was that in the manufacturing process of the object under investigation, the measured luminescence intensity can be used to determine the age. In order to do this, the contents of radioactive isotopes and the effectiveness of exciting carriers in a decay process also must be determined.

## Summary

We have shown how several simple experiments can illustrate many of the phenomena involved in the luminescence of a well known technologically important semiconductor, ZnS. The processes discussed apply to many other semiconductors as well. We use the experiments to help one understand the principles of age determination of ancient pottery and art objects using thermally stimulated luminescence.

The authors are indebted to S. Zierer for making the photographs, to G. H. Döhler and Don L. Kendall for helpful discussions and a critical reading of the manuscript, and to J. Voitländer for his continuous interest in the work.

## Literature Cited

- (1) Leverenz, H. W., "An Introduction to Luminescence in Solids," Dover, New York, 1968.
- (2) van Reuth, E. C., *J. CHEM. EDUC.*, **43**, 484 (1966); Weller, P.F., *J. CHEM. EDUC.*, **44**, 391 (1967).
- (3) Kittel, C., "Introduction to Solid State Physics," 4th edition, Wiley, New York, 1971; Seeger, K., "Semiconductor Physics," Springer, Wien/New York, 1973; Ziman, J. M., "Principles of the Theory of Solids," Cambridge University Press, Cambridge (UK), 1969.
- (4) Rode, D. L., in "Semiconductors and Semimetals," (Willardson, R. K., and Beer, A. C., editors), Academic, New York, 1975, Vol. 10, p. 1.
- (5) Dean, P. J., Venghaus, H., Pfister, J. C., Schaub, B., and Marine, J., *J. Luminesc.*, **16**, 363 (1978); Neumark, G. F., *J. Appl. Phys.*, **51**, 3383 (1980).
- (6) Riehl, N., "Einführung in die Lumineszenz," Thiemeig, München, 1971.
- (7) Döhler, G. H., *Phys. Stat. Sol.*, (b) **45**, 705 (1971).
- (8) Gerwin, R., *Max-Planck-Spiegel*, **2**, 1 (1978).

# Zur Thermolumineszenz von Flußspat

H. Brandl und R. J. Schwankner

## 1 Einführung

Experimente mit Mineralien sind in den heutigen Lehrbüchern kaum mehr zu finden, obwohl sie fächerübergreifend einen hohen Motivationseffekt ausüben. Ein dafür gut geeignetes Mineral ist Flußspat oder Fluorit ( $\text{CaF}_2$ ; Abb. 1) [1].

## 2 Eigenschaften des Flußspats

Flußspat tritt in großen regulären Kristallen auf, die je nach Art verschieden gefärbt sein können; von honiggelb bis blauschwarz. Das Mineral wurde bereits 1529 von Agricola als *Fluores* bezeichnet.

Der Name Fluorit bzw. Flußspat rührt daher, daß dieses Mineral für bestimmte metallurgische Prozesse als Flußmittel (Smp.  $1392^\circ\text{C}$ ) sowie in der chemischen wie keramischen Industrie Verwendung findet. Für Experimente besonders geeignet ist der sogenannte Wölsendorfer Flußspat, der im Oberpfälzer Revier – zeitweise das größte Europas (Gangmächtigkeiten von wenigen cm bis 12 m traten ebendort auf) – unter- wie übertage bis 1987 abgebaut wurde. Wölsendorfer-Flußspat enthält begleitend primäre bzw. sekundäre Uranminerale, durch deren Bestrahlung er im Verlauf von Jahrtausenden in kleinen Mengen radiolytisch in seine Elemente Fluor und Calcium zerlegt wurde. So läßt sich beim Zerschlagen größerer bzw. Zerreiben kleinerer Stücke von Wölsendorfer-Flußspat der typische Geruch elementaren Fluors feststellen („*Stinkspat*“).

Charakteristisch für das Mineral Flußspat ist auch seine intensive blaue bis violette Fluoreszenz im langwelligen UV-Licht. Seine intensive fast schwarze Färbung rührt auch von radiogen freigesetzten Elektronen her, welche isoliert auf Gitterdefektstellen lociert, in intensive Wechselwirkung mit sichtbarem Licht treten.

Diadocher Ersatz von Calcium durch seltene Erden (bis Zehntel Prozent) kann ebenso wie Gitterfehler die oft gebänderte Flußspatfärbung wie die Fluoreszenzfähigkeit begründen.

### Versuch 1: Fluoreszenz von Flußspat

**Materialien:** verschiedene Stücke von Flußspat unterschiedlicher Provenienz, UV-Lampe ( $\lambda = 366\text{ nm}$ )

**Durchführung:** Nach Abdunkelung des Raumes bringt man ein Stück Flußspat unter eine UV-Lampe.

**Beobachtung:** Flußspat zeigt eine prachtvolle azurblaue bis violette Fluoreszenz.

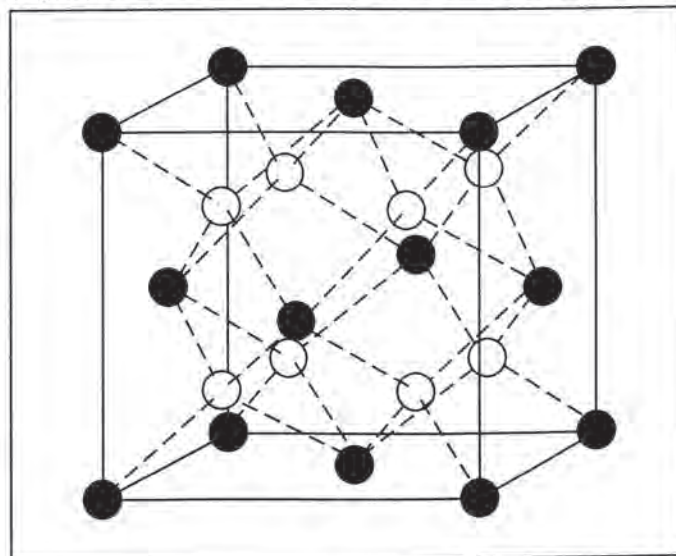
Schon *H. Becquerel* und *M. Curie*, beschrieben eine weitere charakteristische Eigenschaft von Flußspat [2]. Geeignete Proben auf  $180$  bis  $240^\circ\text{C}$  erhitzt, zeigen im Dunkeln eine helle blau bis rotviolette Thermolumineszenz. Dieses Leuchten erschöpft sich jedoch innerhalb kurzer Zeit. Ein so „entfachter“ Flußspat zeigt bei erneutem Erhitzen keine visuell wahrnehmbare Lichtemission mehr.

Bestrahlt man jedoch das „ausgeleuchtete“ Mineral mit Kathodenstrahlen oder setzt es einer radioaktiven Strahlungsquelle (z. B. einem Radiumpräparat) aus, so läßt sich eine Regenerierung des Thermolumineszenzvermögens erreichen [2].

Im Rahmen radiometrischer Feldmeßfahrten mit Schülern und Studenten (Gruppengrößen bis 40 Teilnehmer; 10 Minimonitore mit Countermodul sowie Bodenradonmeßgerät Markus 10, beide Gerätetypen Fa. Genitron Instruments, Frankfurt/M.) wird von einem von uns (R.J.S.) seit Jahren ein Geröllhang im Oberpfälzer Flußspatrevier bzgl. Gamma-Ortsdosisleistung der Uran-/Radium-Folgeprodukte kartiert. Die Untersuchungsfläche unweit der Ortschaft Wölsendorf liegt neben der BAB Regensburg-Weiden und umfaßt einen Hangausschnitt von rd.  $200 \times 60\text{ m}$ .

Während die mittlere natürliche Strahlenexposition in der Bundesrepublik Deutschland rd.  $2,4\text{ mSv/Jahr}$  ( $240\text{ mrem/a}$ ) effektive Äquivalentdosisleistung beträgt, und ihre terrestrische Komponente dabei mit rd.  $0,4\text{ mSv/a}$  ( $40\text{ mrem/a}$ ) zu Buche schlägt [7], zeigt der untersuchte Geröllhang hierzu durchweg Gamma-Ortsdosisleistungswerte von  $\leq 1,5\text{ mSv/a}$

Abb. 1: Struktur des Fluorits ( $\text{CaF}_2$ ); die von vier  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen tetraedisch umgebenen  $\text{F}^-$ -Ionen sind weiß, die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen sind schwarz eingezeichnet



(200 mrem/a); Spitzenwerte von 10–12 mSv/a (1000–1200 mrem/a) markieren zudem eine ausgeprägte radiogene Anomalie (Abb. 3; Meßwerte zählstatistisch erhoben als 10-Minutenwerte jeweils 1 m über Untergrund). Begleitende Untersuchungen des Gehaltes der Bodenluft (in Tiefen von rd. 1 m) an [ $^{222}\text{Rn}$ ]Radon zeigen entsprechend erhöhte Werte: rd. 40 kBq/m<sup>3</sup> Geröllhang Oberwölsendorf bis 2000 kBq/m<sup>3</sup> im nahe gelegenen Girnitz/Zangenstein. Ein Vergleichswert für die Schotterebene München (Karolinenplatz) liegt bei 6–10 kBq/m<sup>3</sup>. Durch diese Befunde ist auch seitens der radiogenetischen Tochter des Urans, gasförmiges Radon, die Bestrahlungsquelle natürliche Radioaktivität im Oberpfälzer Revier indiziert [8].

### Versuch 2: Thermolumineszenz beim Erhitzen von Flußspat mit dem Bunsenbrenner

*Material:* Größere Brocken von Wölsendorfer-Flußspat, Bunsenbrenner, Dreifuß mit Drahtnetz

*Gefahrenhinweis:* Da bei diesem Versuch kleinere, heiße Stücke des Minerals abgesprengt werden, muß das Auditorium durch eine Schutzscheibe geschützt werden. Der Experimentator muß eine Schutzbrille (besser Schutzmaske), Schutzhandschuhe und hochgeschlossene Schutzkleidung tragen.

*Durchführung:* Man bringt einen größeren Flußspatbrocken auf das Drahtnetz eines Dreifußes, verdunkelt den Raum und erhitzt das Probenstück mit rauschender Bunsenbrennerflamme.

*Beobachtung:* Nach einigen Minuten starken Erhitzens beginnt der Flußspat an den erhitzten Stellen blauviolett aufzuleuchten (Abb. 2, 2. Umschlagseite). Simultan werden kleinere heiße und stark leuchtende Bruchstücke unter lautem Knacken abgesprengt. (Dieses Schauspiel erinnert an einen Schauer verglühender Sternschnuppen am nächtlichen Sommerhimmel.)

Dieser Versuch läßt sich auch in folgender Variante durchführen.

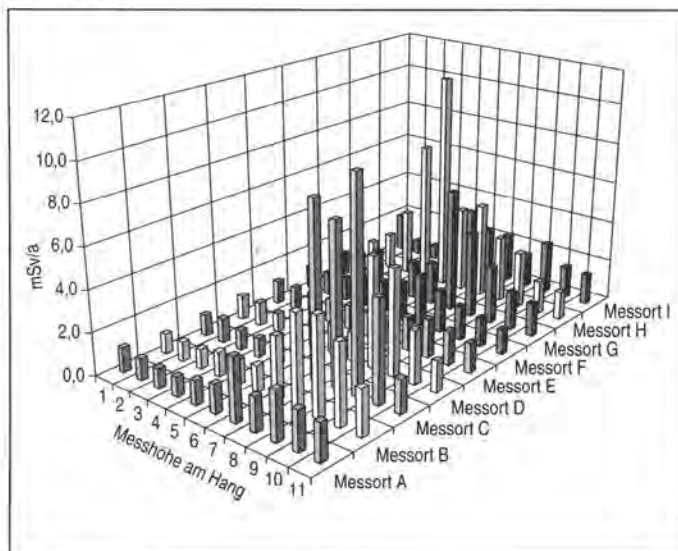
### Versuch 3: „Sternschnuppen“ im Reagenzglas

*Material:* Kleine Stücke von Wölsendorfer-Flußspat, großes Reagenzglas, Reagenzglashalter, Bunsenbrenner

*Gefahrenhinweis:* Schutzbrille und Schutzhandschuhe tragen!

*Durchführung:* Man bringt 2–3 kleine Flußspatstücke in ein großes Reagenzglas und verschließt dessen Öffnung mit einem Glaswollebausch. Der Raum wird abgedunkelt und das Reagenzglas in der rauschenden Bunsenbrennerflamme erhitzt (Reagenzglashalter benutzen!).

Abb. 3: Radiometrische Gamma-Ortsdosisleistungskartierung ( $h = 1\text{ m}$  über Grund) auf der Basis von 10-Minutenwerte pro Meßpunkt. Deutlich erkennbar großräumige radiogene Anomalien sowie generell eine Erhöhung der externen Gamma-Ortsdosisleistung auf der gesamten Untersuchungsfläche gegenüber dem Bundesdurchschnittswert von rd. 0,5 mSv/a [7,8].



*Beobachtung:* Schon nach kurzer Zeit leuchten die Flußspatkristalle in violettem Licht hell auf. Die abgesprengten leuchtenden Bruchstückchen erzeugen einen wahren Schauer von „Sternschnuppen“ im Reagenzglas. Beim Aufprall abgesprengter Flußspatstückchen auf die Glaswand treten gut vernehmbar Knackgeräusche auf. Die Thermolumineszenz von Flußspat ist beim Erhitzen mit der Bunsenbrennerflamme rasch ausgeleuchtet. Um einen länger anhaltenden Thermolumineszenzeffekt zu erzielen, kann man wie folgt vorgehen:

### Versuch 4: Demonstration der Flußspat-Thermolumineszenz in heißem Siliconöl

*Materialien:* Weites Becherglas (250 ml), Magnetrührer, Thermometer mit Thermostat, dünner Kupferdraht, Siliconöl, kleines bis mittelgroßes Stück Flußspat

*Gefahrenhinweis:* Schutzbrille, Schutzhandschuhe!

*Durchführung:* Man füllt 200 ml Siliconöl in ein weites Becherglas und heizt dieses unter permanentem Rühren auf 180 bis 240° C auf. Man umwickelt das Flußspatstück mit einem dünnen Kupferdraht und senkt es dann in das heiße Siliconöl. Nach kurzer Zeit, wenn das Mineral die herrschende Umgebungstemperatur angenommen hat, beginnt das gesamte Flußspatstück ein deutlich sichtbares, bläuliches Licht zu emittieren. Das Leuchten ist bei weitem nicht so hell wie bei Versuch 2 und 3, hält dafür aber einige Minuten an.

*Hinweis:* Anstelle des teuren Siliconöls kann man auch Paraffinöl verwenden, oder sich zur Not mit einem Heizbad aus geschmolzenem, hochsiedendem Pflanzenfett (z.B. Palmin) behelfen.

Bei diesen hohen Temperaturen beginnen sich jedoch Paraffinöl und besonders Pflanzenfette zu zersetzen, sodaß sich solche „Heizbäder“ durch gebildeten Kohlenstoff rasch dunkel färben und die Beobachtung der Lumineszenz beeinträchtigen. Zudem tritt auch eine Geruchsbelästigung ein. Siliconöl hingegen bleibt klar und kann nach Abkühlen für erneute Versuche wiederverwendet werden.

### 3 Bedeutung der Thermolumineszenz für die archäometrische Datierung und für die Dosimetrie ionisierender Strahlung

Der Thermolumineszenz kommt für die Archäometrie speziell von archäologischen Fundstücken aus Ton und Porzellan eine große Bedeutung zu. In Tonerden eingelagert, finden sich geringe Mengen natürlicher Radionuklide wie z. B. radiogenetische Glieder der Uran-/Radium- und Thorium-Zerfallsreihe sowie primordiales [ $^{40}\text{K}$ ]Kalium. Die so beim radioaktiven Zerfall in der Matrix freigesetzte und teilweise ebendort absorbierte Energie ionisierender Strahlung vermag Elektronen im Festkörper in energetisch höherliegende Elektronenfallen (sog. traps) zu promovieren. Beim Erwärmen des Materials können die Elektronen jedoch aus diesen „Haftstellen“ befreit und in Zustände im Leitungsband angeregt werden, von welchen aus eine radiative Rekombination in den Grundzustand möglich, d. h. quantenmechanisch erlaubt ist. Beim Brennen von Gebrauchsgegenständen (Vasen, Töpfe, Geschirr etc.), die aus Tonmineralien in frühgeschichtlicher Zeit geformt wurden, werden auf thermischem Wege so alle Haftstellen entleert und die Elektronen kehrten unter Lichtemission in den Grundzustand zurück. Von diesem Zeitpunkt an wurde eine „Thermolumineszenzuhr“ in Gang gesetzt, denn nach dem Brennen der Gegenstände wurden und werden die entleerten Haftstellen durch die Wirkung der begleitenden Radionuklide nach und nach durch Absorption ionisierender Strahlung im Festkörper wieder mit Elektronen aufgefüllt. Soll nun das Alter eines solchen Fundstückes archäometrisch bestimmt werden, wird bei Anwendung der Thermolumineszenzmethode das Fundstück erneut erhitzt und mit einem Photomultiplier die Lichtemission in Form einer sog. „Glühkurve“ (Thermolumineszenz) erfaßt. Die

se wird dadurch erhalten, daß aus den Haftstellen befreite Elektronen in den Grundzustand zurückkehren. Anhand von Vergleichen von Kalibrierkurven mit der Lichtemission der Untersuchungsprobe ist eine relativ exakte Altersbestimmung möglich [3–5]. Personen, die in Radionuklid- bzw. Röntgenlabors arbeiten, müssen zur Überwachung der externen Strahlenexposition Dosimeter tragen. Diese enthalten z. B. ein thermolumineszentes Material. Durch die Energie der absorbierten ionisierenden Strahlung werden, wie oben geschildert, Elektronen in die Haftstellen des thermolumineszenten Materials promoviert. Nach einer definierten Zeitspanne wird z. B. mit Hilfe von Erwärmen bzw. Anwendung von Laserstrahlung (Rasterung über Probe) eine Thermolumineszenz des Dosimetermaterials stimuliert und auf diese Weise die bis dato aufgenommene Strahlendosis quantifiziert [6].

**Dank**

Herrn OStR *Hans Winger* gebührt unser Dank für die Erstellung der Fotos.

**Literatur**

- [1] *G. Steffen* und *H. Brandl*, Lumineszierende Mineralien. PdN-Chem. **48** (1), 31–37 (1998).
- [2] *M. Curie*, Die Entdeckung des Radiums – Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Bd. 284) bearb. und mit Anm. versehen von *W. Regenstein*, Thun – Frankfurt a. Main 1999.
- [3] *R. J. Schwankner* und *A. Brummeisl*, Modellexperimente zur archäometrischen Thermolumineszenz-Datierung. PdN-Chem. **38** (8), 19–21 (1989).
- [4] *R. J. Schwankner* und *M. Eiswirth*, Themen zur Festkörperchemie – Modellvorstellungen und Anwendungsaspekte. Praxis Schriftenreihe Chemie Band 41, Köln, 1984.
- [5] *M. J. Aitken*, Science-based Dating in Archaeology. London – New York, 1997.
- [6] *R. J. Schwankner* und *M. Eiswirth*, Thermolumineszenz von Kernstrahlung im Modellexperiment. PdN-Chem. **37** (1), 34–36 (1988).
- [7] *A. Siehl* (Hrsg.), „Umweltradioaktivität“. Berlin 1996.
- [8] *R. J. Schwankner* und *R. Laubinger* (unveröffentlichte Resultate).

**Anschrift der Verfasser:**

StR *Herbert Brandl*, Gymnasium Kaltenkirchen, Flottkamp 34,  
24568 Kaltenkirchen  
Prof. Dr. *R. J. Schwankner*, Fachhochschule München, Radiometrisches  
Labor, Karlstraße 6, 80333 München



# Das Bayerische Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen teilt mit:

*Fernschriftlich voraus*

München, den 21. Juni 1990

PM-Nr. 314/90

Bayerisches Umweltministerium: Kein Verbot für Hobby-Mineralogen auf Gesteinssuche nahe der A 93 bei Wölsendorf - Strahlung des Natururans gering

---

Aufgrund von eigenen Messungen ist es nach Ansicht des Bayerischen Umweltministeriums aus Gründen des Strahlenschutzes nicht veranlaßt, Hobby-Mineralogen an einem Geröllhang nahe der Autobahn A93 nördlich der Ortschaft Wölsendorf, Landkreis Schwandorf, das Aufsuchen von natururanhaltigen Gesteinsbrocken zu untersagen. Damit ist das Umweltministerium am Donnerstag einer entsprechenden Forderung entgegengetreten, die aus Kreisen des Bundes Naturschutz erhoben worden war. Das an dem Geröllhang frei zugänglich an die Oberfläche tretende gering-uranhaltige Gestein habe, wovon sich Fachleute des Umweltministeriums und des Landesamts für Umweltschutz durch eigene Messungen überzeugt hätten, im Mittel eine gegenüber dem Landesdurchschnitt um das 1,5-fache, an einigen wenigen, räumlich sehr begrenzten Stellen bis zum 15-fachen erhöhte Dosisleistung. Solche Flächen seien gerade in Ostbayern allerdings nicht selten. Als Folge von Uranexplorationen - die vorerst letzten Versuchserkundungen seien in Ostbayern erst vor kurzem eingestellt worden - verfüge das Umweltministerium über sehr gute Kenntnisse der Uranvorkommen und über die in diesem Zusammenhang auftretenden maximalen Dosisleistungen an der Bodenoberfläche.

Wie das Umweltministerium weiter erläuterte, führt die auf dem Geröllhang festgestellte Dosisleistung bei Hobby-Mineralogen, die dort einige Stunden nach interessanten Vererzungen suchen, zu einer zusätzlichen Dosis von ca. 0,01 Millisievert. Im Verhältnis zur wesentlich höheren Schwankungsbreite der natürlichen Strahlenexposition in Bayern sei diese zusätzliche Dosis gering. Vorbeifahrende Fahrzeuge oder auch Wanderer, die den nahegelegenen Feldweg passieren, würden so gut wie keine meßbare zusätzliche Dosis erhalten. Zur Beurteilung der zusätzlichen rechnerischen Dosis von ca. 0,01 Millisievert werde darauf hingewiesen, daß ein zweistündiger Flug die selbe Dosis verursache, die Ausgestaltung beispielsweise einer Altstadt mit Gra-

. / .



2/314

nitsteinpflastern für die anliegenden Ladenbesitzer eine Dosiserhöhung von ca. 0,05 Millisievert pro Jahr nach sich ziehe und der Umzug eines Hamburgers nach Ostbayern einen jährlichen Dosiszuwachs von ca. 0,3 Millisievert bedeute. Die vom Bund Naturschutz geforderten Ordnungsmaßnahmen seien unter diesen Umständen nicht gerechtfertigt; sie würden eine unverhältnismäßige Bevormundung des Bürgers bedeuten, auf dessen Fähigkeit zur Eigenverantwortung die Staatsregierung auch in diesem Fall vertraue.

Grundsätzlich rät das Umweltministerium den Hobby-Mineralogen ebenso wie den übrigen Bürgern, sich möglichst geringer Strahlenexposition auszusetzen. An die Adresse der Hobby-Mineralogen richtet das Umweltministerium schließlich noch den Hinweis, daß - abgesehen von sonstigen Besitzrechten - radioaktive Mineralien nach der Strahlenschutzverordnung nur in begrenztem Umfang genehmigungs- und anzeigefrei zu Hause aufbewahrt werden dürfen. Für Natururan liege der Grenzwert dafür bei 1.970 Gramm.

## Uran

## Günstige geologische Voraussetzungen für die Lagerstättenbildung

Uran kommt zwar mit einem Anteil von 3–4 g/t in der Erdkruste relativ selten vor, es ist aber von seinen geochemischen Eigenschaften her sehr reaktionsfreudig und weist daher eine große Mobilität auf, so daß es zahlreiche Verbindungen eingehen kann und die Uranlagerstätten und -reserven weltweit verbreitet sind. Die spezifischen geochemischen Eigenschaften führen auch zu einer Vielfalt von Lagerstättentypen, die insgesamt auf nahezu alle Möglichkeiten der Lagerstättenbildung entfallen.

Uran reichert sich beim magmatischen Prozeß in den sich bildenden saueren Magmenfraktionen an und ist daher in manchen Graniten mit relativ hohen Gehalten in einer weiten Verbreitung enthalten. Zu einer Lagerstättenbildung kommt es, wenn sich die leichtflüchtigen Bestandteile des abkühlenden granitischen Magmas in Klüften, Spalten und Gängen des Deckgebirges niederschlagen. Diese Lagerstätten weisen hohe Urangehalte auf, ihre Ausdehnung und ihre Vorrangmengen sind jedoch begrenzt und relativ klein.

Die Lagerstätten der sedimentären Abfolge sind in den vergangenen Jahren nach zunehmender Prospektion und deren Weiterentwicklung in großem Umfang nachgewiesen worden und wirtschaftlich stark in den Vordergrund getreten. Sie entstehen bei der Ablagerung des verwitterten und abgetragenen, bereits mit Uran vorangereicherten granitischen Grundgebirges. Wesentlich hierbei ist, daß Uran aufgrund seines großen Ionenradius mit den übrigen Gesteinsbestandteilen keine unlöslichen Silikate bildet und daher mechanisch und chemisch aus den Gesteinen leicht herausgelöst werden kann. Bei oxidierenden Verhältnissen wird das Uran bei der Verwitterung in zirkulierenden Wässern gelöst und bei entsprechenden Bedingungen vor allem in Sandsteinen, aber auch in tonreichen und bituminösen Schiefeln ausgefällt und angereichert. Diese Lagerstätten haben zwar geringere Urangehalte, sie enthalten jedoch aufgrund der Entstehungsmöglichkeiten ein hohes Potential. Die uranhaltigen Wässer können jedoch auch in Spalten und Gängen des Grundgebirges zur Ausfällung kommen, so daß Ganglagerstätten auch sekundär entstanden sein können.

Die zahlreichen geologischen Voraussetzungen für die vielfältige Bildung von Uranlagerstätten waren in Bayern in großem Umfang und häufig gegeben: Mehrere Magmatit-Intrusionsphasen mit saueren Graniten und entsprechendem Mineralisationsfolge pegmatitischer, hydrothermaler und metamorpher Natur; drei Gebirgsbildungsphasen (präkambrisch, variszisch, alpidisch) mit Regionalmetamorphosen

unterschiedlichen Grades, zum Teil bis zur Wiederaufschmelzung und Mobilisierung; mehrere langdauernde Festlands-, Verwitterungs- und Abtragsphasen sowie mehrere langdauernde Sedimentationsphasen im marinsauerstoffarmen und im festländischen Milieu; mehrere Phasen von Bruchtektonik mit wechselnden Strukturrichtungen.

Eine wirtschaftlich begründete Prospektion und Exploration muß jedoch auf Bayern nördlich der Donau begrenzt werden. In Südbayern sind die höffigen Bereiche durch die sehr mächtige uransterile Überdeckung (bis 6 000 m) der Molasse überdeckt und mit vertretbarem Aufwand nicht zugänglich. In Nordbayern kann dagegen aufgrund der geologischen Entstehungsmöglichkeiten grundsätzlich nahezu überall Uran vorkommen. Die Granite der Grundgebirge weisen Urananreicherungen auf, sie besitzen unzählige tektonische Einheiten mit Spalten und Gängen, in denen magmatisch und durch Ausfällung aus oberflächennahen

Wässern (supergen) Uran angereichert werden konnte. Das den größten Teil Nordbayerns einnehmende Deckgebirge weist mächtige Sedimente auf, in denen das bei der Verwitterung des granitischen Grundgebirges freiwerdende Uran zu Lagerstätten angereichert werden konnte. So könnte z. B. die Uranmenge aus einem Kubikkilometer Granit mit 30 000 t U theoretisch bereits eine bedeutende Lagerstätte ergeben. Zur Triaszeit sind viele Kubikkilometer uranreicher Granite abgetragen und im Vorland abgelagert worden. Diese theoretische Annahme bedarf zwar zahlreicher und erheblicher Einschränkungen, sie begründet jedoch die realistische Annahme, daß eine Reihe wirtschaftlich verwertbarer Lagerstätten vorhanden sein kann.

Die Schwierigkeit besteht hier wie im Grundgebirge darin, die geologischen Detailverhältnisse im ganzen Land speziell daraufhin zu überprüfen, ob die vielfältigen Möglichkeiten der Urananreicherung wirksam gewesen und ob ent-

standene Anreicherungen erhalten geblieben sein können. Auf diese Weise sind aus den größeren Bereichen „allgemeiner Höffigkeit“ kleinere Flächen auszuscheiden, in denen auf Grund der geologisch erkennbaren oder vermutbaren Parameter die Wahrscheinlichkeit der Lagerstättenbildung am größten ist. Die weitergehende Untersuchung, die dem in Oberflächennähe zumeist ausgelaugten Uran zwangsläufig in die Tiefe folgen muß – durch Messungen der Bodenluft-Emanationsgehalte, durch Wasseranalysen, besonders aber durch Bohrungen – hat das Vorhandensein (oder Nichtvorhandensein) der Lagerstätte nachzuweisen. Diese Untersuchungen sind risikoreich und aufwendig, sie bedürfen immer wieder der Korrektur anhand der tatsächlich angetroffenen Befunde.

## Langjährige Untersuchungen entdeckten zahlreiche Urananreicherungen in Nordbayern

Die Prospektion und Exploration nach Uran ist in Bayern bereits seit 1950 in einem großen Umfang betrieben worden, nachdem bereits im vorigen Jahrhundert und in der Vorkriegszeit eine Reihe von radioaktiven Mineralen festgestellt und verschiedene Untersuchungen vorgenommen worden waren. Neben Grundlagenuntersuchungen durch das Geologische Landesamt und zum Teil die Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe wurde die Prospektion von verschiedenen Privatfirmen durchgeführt. Von 1952 bis 1973 wurde in allen höffigen Gebieten Bayerns von insgesamt 13 verschiedenen Unternehmen nach Uran gesucht. Diese auf privatwirtschaftlicher Basis vorgenommene Prospektion konnte jedoch nur durch eine maßgebliche finanzielle öffentliche Hilfe realisiert werden, da die niedrigen Uranpreise und der lange Zeit begrenzte Bedarf eine wirtschaftliche Gewinnung der relativ kleinen Urananreicherungen von vornherein nicht zuließen. Die Untersuchungen wurden daher mit dem Ziel einer Bestandsaufnahme zu einem großen Teil mit öffentlichen Mitteln hauptsächlich des Bundes finanziert.

Die Ergebnisse bestätigten die Uranhöffigkeit Nordbayerns. Neben dem weitflächigen, für Gesteine überdurchschnittlichen Urangehalt mancher Granite sind Anreicherungen in hydrothermalen und supergenen Gangvorkommen im gesamten Verlauf des ostbayerischen Grundgebirges, in Sedimentvorkommen des Keupersandsteins, in der Kohle des Rotliegenden und des Tertiärs, in Schwarzschiefern und in Konglomeraten festgestellt worden. Darüber hinaus wurden kleinere Einzelfunde gemacht. Insgesamt sind an 80 bis 90 Fundorten 38 verschiedene Uranminerale festgestellt worden. Eine wirtschaftliche Gewinnung der Vorkommen, die einige zehn bis wenige hundert t Uran enthalten, war jedoch bei den gegebenen wirtschaftlichen Verhältnissen nicht möglich. Zu Beginn der 70er Jahre ist die Untersuchung nahezu eingestellt worden, da der Schwerpunkt der staatlichen Förderung auf andere höffige Gebiete der Bundesrepublik verlagert worden war und das niedrige Uranpreisniveau nach wie vor kein alleiniges privatwirtschaftliches Engagement rechtfertigte.

# Radioaktive Fluorit-Lagerstätten

Von Günter Zeschke, Rhöndorf/Rhein

Mit 4 Abbildungen im Text

## Fluorit, ein Leitmineral für Uran

Violetter Fluorit ist fast immer durch die Einwirkung radioaktiver Strahlung, insbesondere Alpha-Strahlung, die von Uranverbindungen herrührt, gefärbt (3, 4). Aber auch Thoriumminerale können in Ausnahmefällen Farbgeber sein. Dazu ist jedoch zu bemerken, daß bisher keine vollkommen uranfreie Thoriumminerale bekannt geworden sind. In Poison Lake Lode, Beverhead County, Montana sind vermutlich Thoriumverbindungen die Farbgeber des violetten Fluorits.

Einen durch Mangan violett gefärbten Fluorit gibt es sehr selten. Charakteristisch ist beim radioaktiven Fluorit, das er durch Erhitzen entfärbt wird. Bei einem durch Mangan gefärbten Fluorit tritt diese Reaktion nicht ein.

Radioaktiver Fluorit kann rosa, bläulich, violett bis tiefviolett, sogar bis schwarz gefärbt sein. Der dunkle gibt beim Anschlagen den Geruch von Fluor frei und wird daher auch Stinkspat genannt. Aus Wölsendorf, Yildizeli (Türkei) und mehreren Vorkommen in den westlichen USA und dem Schwarzwald ist er bekannt geworden. Andere Vorkommen, des fast immer von Uranmineralen begleiteten violetten Fluorits sind Joachimsthal in Böhmen, Freiberg in Sachsen, Schmiedeberg in Schlesien, Landeck im Glatzer Land, Hornberg bei Wittichen und Reinerzau im Schwarzwald (6, 7, 8), Puy de Dome in Frankreich, Dartmoor in England, Monicello in Utah und Keban, Kirgehir und Lalapascha in der Türkei (2).

Häufig gibt der violette Fluorit, der mit Strahlungsmeßgeräten gefunden (2) und umgrenzt werden kann, den Hinweis auf Uranminerale. Winzige in Fluorit eingeschlossene Uraninite sind meist die Energieerzeuger. Besonders gut sind Uraninite im Dünnschliff an Hand der sie umgebenden Höfe zu erkennen. Hier kann man die Farbgebungen durch Alpha-Strahlen besonders gut sehen. Durch die verschiedenen Strahlungsreichweiten der Spaltungsprodukte sind oft mehrere zentrale Höfe umeinander zu finden.

Radioaktiver Fluorit entfärbt sich langsam. Sonnenlicht und Wärme beschleunigt den Vorgang. Z. B. entfärbt sich, wie rechnerisch ermittelt werden konnte, der violette Fluorit bei 40°C oberflächlich in 2000—5000 Jahren. Daher konnte bei neuentdeckten Lagerstätten an der Oberfläche kein violetter Fluorit gefunden werden, erst-beim An-

schlagen des weißlichen-gelblichen „gebleichten“ Fluorits wurde der violette freigelegt.

Bei 200°C ist er bereits nach 21 Tagen (4) entfärbt und bei 450°C bereits nach 40 Sekunden.

Im UV-Licht leuchtet reiner Stinkspat in der Regel nicht mehr. Bei dem Wölsendorfer, beim Schwarzwälder und beim türkischen violetten Fluorit konnte diese Feststellung gemacht werden.

Von allen radioaktiven Fluoriten, es wurden insgesamt 14 verschiedene Vorkommen untersucht, kann in 15—80 Stunden eine Schwärzung der Fotoplatte erzielt werden. Es wirken nicht immer die am dunkelsten gefärbten Fluorite am stärksten auf die Fotoplatte ein. Oft geben schwach gefärbte schon nach einigen 10 Stunden deutliche Schwärzungserscheinungen.

Durch Erhitzen läßt sich reiner Stinkspat, in den untersuchten Fällen, zu keiner Emission von Licht anregen.

Radioaktive Fluoritvorkommen können mit einem guten Szintillometer noch bei 2—3 m Bodenbedeckung festgestellt werden. Eine Gesteinsmächtigkeit von 50 m absorbiert die Gamma-Strahlung vollständig, bei 10 m ist sie noch sehr schwach und kaum mit einem empfindlichen Szintillometer zu erfassen. Bei dem Vorkommen Kavik-Yildizeli (Türkei) konnten viele unbekannte Ausbisse, trotz Bedeckung durch eine Verwitterungsschicht, mit einem empfindlichen Szintillometer entdeckt werden. Auch wurde in diesem Gebiet die Flugzeug-Prospektion mit Erfolg benutzt.

Sind Uranminerale nicht zu erkennen, so geben oft Radiographien entsprechende Hinweise.

Flußspat- und Pegmatitvorkommen mit Uran in Ostbayern

aus: H.Ziehr: Das Vorkommen von Uran in der Oberpfalz

Der Aufschluß, Sonderheft 16 (Oberpfalz)1967, 270-291

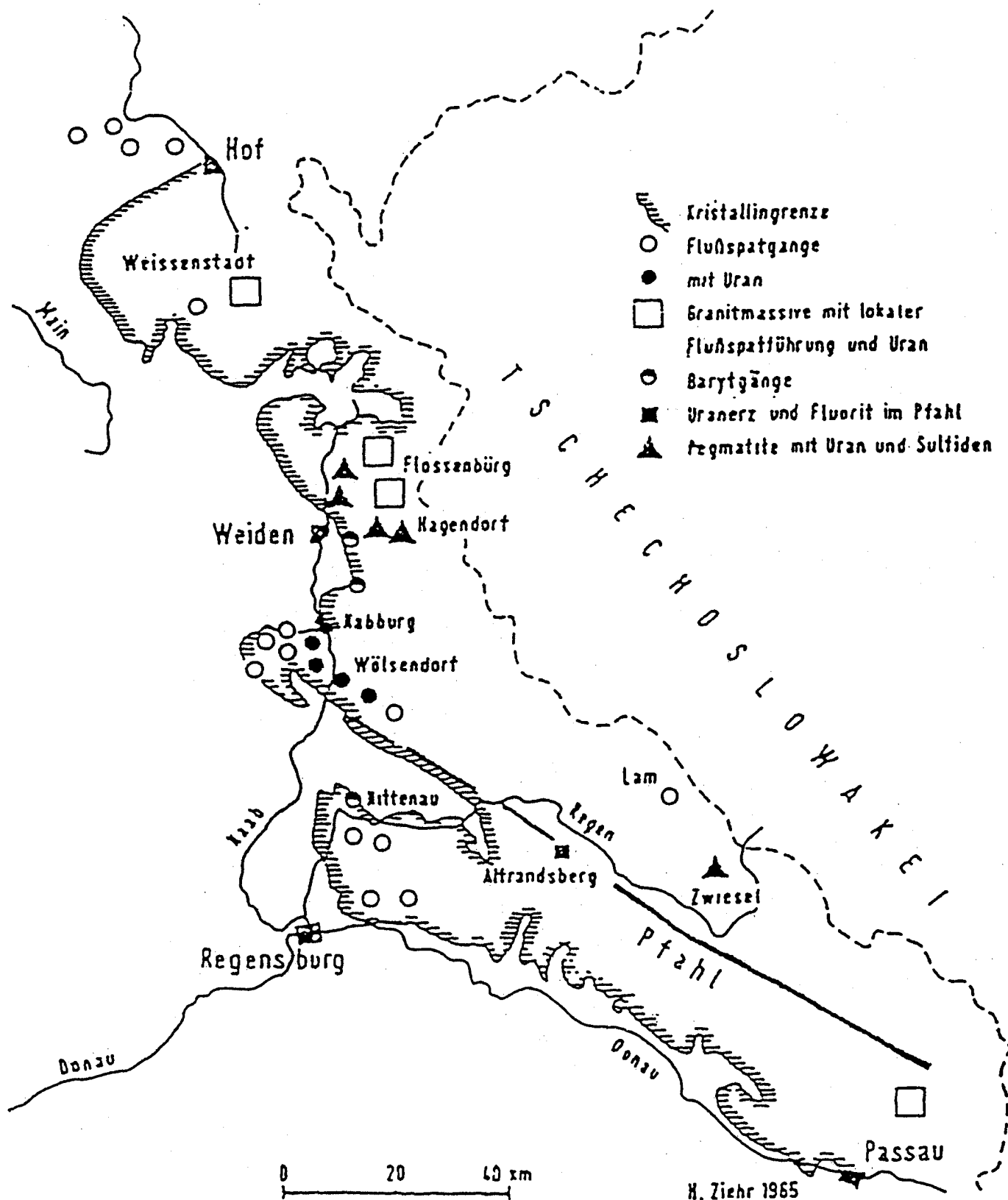


Abb. 2a. Flußspat- und Pegmatitvorkommen mit Uran in Ostbayern.

Uran und Thorium im ostbayerischen Grundgebirge

aus: H.Ziehr: Das Vorkommen von Uran in der Oberpfalz.

Der Aufschluß, Sonderheft 16 (Oberpfalz) 1967, 270-291.

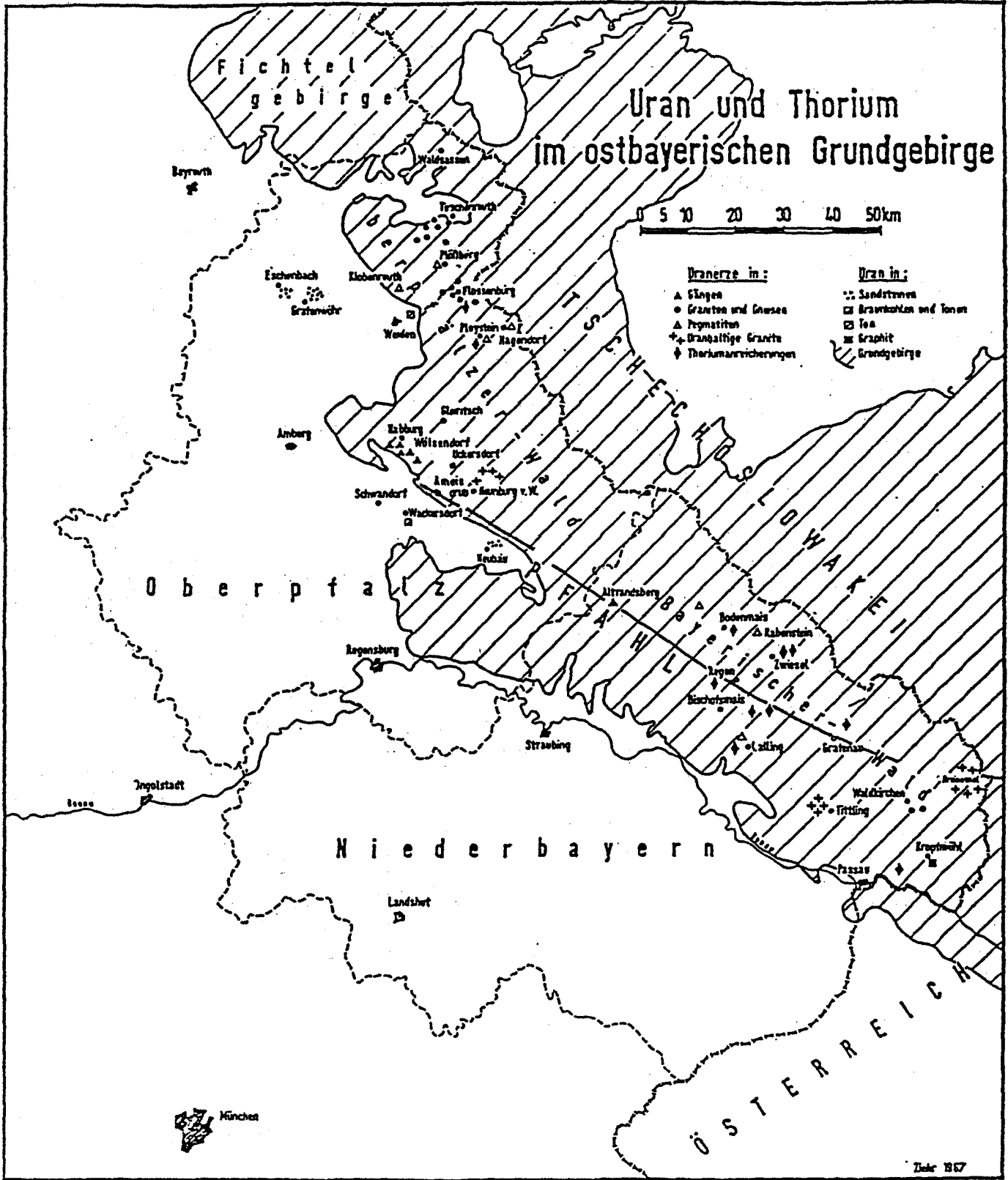


Abb. 1. Karte zum Vorkommen von Uran und Thorium im Ostbayerischen Grenzgebirge.

# Synthetische Kryolithe in der Aluminiumindustrie\*)

Von Dipl.-Ing. Günther Wendt, Töging (Inn)

*Verwendung von Kryolith — Kryolith bei der Aluminiumelektrolyse — Kryolithverluste bei der Aluminiumelektrolyse — Kryolithverbrauch — Versorgung mit natürlichem Kryolith — Einsatz von synthetischem Kryolith bei der Elektrolyse — Qualitätsbeurteilung des synthetischen Kryoliths — Herstellung von synthetischem Kryolith — Rückgewinnung von Kryolith aus den Abfallprodukten der Hütte*

Kryolith, das Natriumhexafluoroaluminat, wird u. a. zur Herstellung von Emaille, Milchglas und Schädlingsbekämpfungsmitteln verwendet. Es wird hierfür jedoch nur ein relativ kleiner Prozentsatz verarbeitet. Der weitaus größte Verbraucher ist die Aluminiumindustrie, bei der für die Elektrolyse sowie im Schmelz-, Gießerei- und Raffinationsbetrieb Kryolith eingesetzt wird.

kannte aber um etwa 1850, daß sich Tonerde in einer Kryolithschmelze gut lösen und daraus elektrolitisch zum Aluminium reduzieren läßt. Auch heute noch wird das Aluminium ausschließlich auf diesem Wege hergestellt. Das Reaktionsschema in Bild 1 soll veranschaulichen, wie der Elektrolyseprozeß etwa abläuft und welche Rolle der Kryolith vermutlich dabei spielen dürfte.

Es ist anzunehmen, daß die Tonerde in der Kryolithschmelze in Form von Natriumaluminiumoxyfluorid gelöst wird (1). Bei nicht zu großem Überschuß in der Kryolithschmelze vermag auch Natriumfluorid Tonerde zu lösen (2)<sup>1)</sup>—<sup>4)</sup>. Durch die gleichzeitige Bildung von Natriumaluminat nimmt dann die Schmelze allerdings alkalischen Charakter an.

Bei den für die Aluminiumelektrolyse üblichen Temperaturen von 930 bis 1000 °C tritt weiterhin eine thermische Dissoziation des Kryoliths in NaF und NaAlF<sub>2</sub> bzw. AlF<sub>3</sub> ein (3 u. 4)<sup>5)</sup>—<sup>6)</sup>. Man hat festgestellt, daß AlF<sub>3</sub>, NaAlF<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht in merklichem Maße am Stromtransport beteiligt sind und nimmt deshalb an, daß für die Stromleitung nur das zu Na- und F-Ionen dissoziierte NaF (5) in Frage kommt<sup>7)</sup>—<sup>8)</sup>.

Das zur Anode wandernde Fluor-Ion reagiert dort mit dem Natriumaluminiumoxyfluorid und der Anodenkohle unter Bildung von Kohlendioxyd und Natriumtetrafluoroaluminat (6), während sich an der Ka-

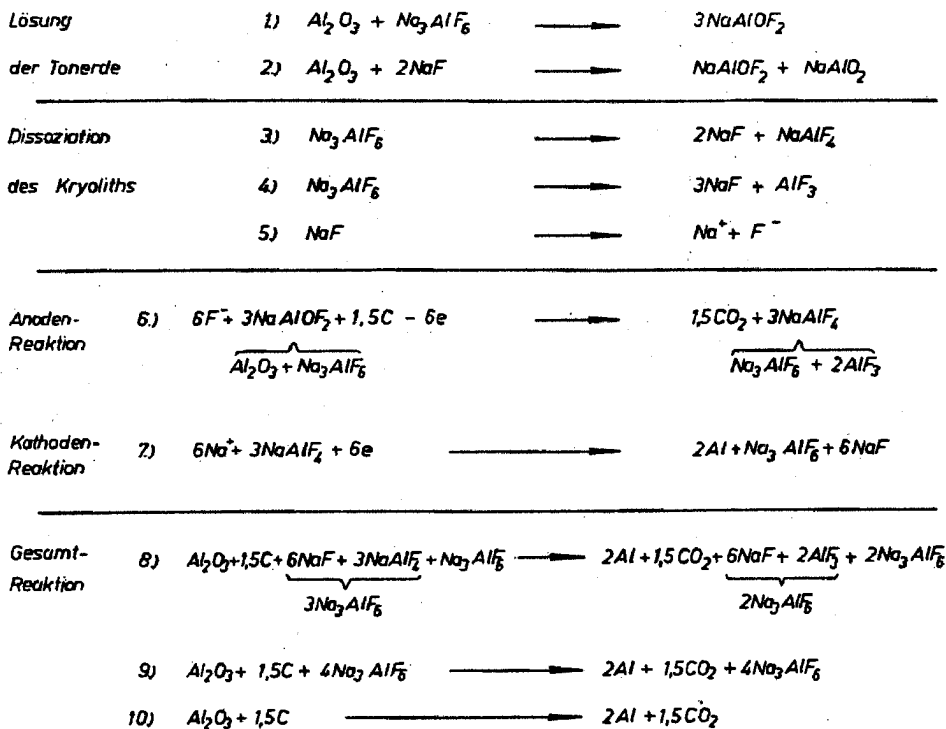


Bild 1: Reaktionsschema der Aluminium-Elektrolyse

Während für die Raffinationselektrolyse als Zusatz zum Elektrolyten nur verhältnismäßig kleine Mengen verbraucht werden und auch bei der Schrottaufbereitung und in der Gießerei der Bedarf an Kryolith zur Herstellung der Flußmittel und Salzschnmelzen nur sehr gering ist, wird die Hauptmenge, und zwar zwischen 80 und 90% der gesamten Kryolithherzeugung, für die schmelzflußelektrolytische Herstellung des Aluminiums verwendet.

## Kryolith bei der Aluminiumelektrolyse

Eine direkte Elektrolyse von geschmolzener Tonerde ist bekanntlich wegen des hohen Schmelzpunktes von etwa 2050 °C und der schlechten elektrischen Leitfähigkeit des Aluminiumoxyds praktisch nicht durchführbar. Bereits Sainte-Claire Deville er-

\*) Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute am 4. September 1954 in München.

1) W. D. Treadwell; Schweizer Archiv 6 (1940), Nr. 3, S. 74.

2) E. Grünert; Z. Elektrochemie 48 (1943), S. 339.

3) J. E. Boner; Helv. chim. acta 33 (1950), S. 1137.

4) W. Fulda u. H. Ginsberg; Tonerde und Aluminium. II. Teil: Das Aluminium, S. 17. Walter de Gruyter & Co., Berlin 1953.

5) K. Arndt u. W. Kalas; Z. Elektrochemie 30 (1924), S. 12.

6) P. P. Fedotieff; Z. anorg. Chemie 206 (1932), S. 267.

# Modellexperimente zur archäometrischen Thermolumineszenz-Datierung

R. J. Schwankner und A. Brummeisl

## 1 Thermolumineszenz

Erhitzt man einen Festkörper, so beginnt er als *Planckscher Strahler* ab einer gewissen Temperatur sichtbares Licht auszusenden.

Es finden sich in der Natur jedoch einige mineralische Festkörper (z. B. schwarz-violetter Fluorit), die bereits vor dem Einsetzen der vis-thermalen<sup>1)</sup> Strahlung aufglimmen.

Dieses wohl bereits von den prähistorischen Höhlenbewohnern wie Alchimisten beobachtete und heute Thermolumineszenz (TL) genannte Phänomen [1, 2] beschreibt *Robert Boyle* am 28. Oktober 1663 vor der Royal Society in London. Er hatte einen Diamanten in der Dunkelheit seines Schlafgemachs beobachtet:

„I also brought it to some kind of glimmering light by taking it into bed with me, and holding it a good while upon a warm part of my naked body“ [3].

Heute wissen wir, daß die TL mineralischer Körper z. B. Quarz, Flußspat vom radioaktiven Zerfall der in Spuren enthaltenen primordialen Nuklide [<sup>40</sup>K]-Kalium, [<sup>238</sup>U]-Uran (+ Folgeprodukte FP) und [<sup>232</sup>Th]-Thorium (+ FP) herührt. Die Fähigkeit, dergestalt Energie speichern zu können, ist in zweifacher Hinsicht verwertbar:

— Personen, welche beruflicher Strahlenexposition ausgesetzt sind, tragen auf derartige Phosphore aufgebaute Festkörper-Dosimeter, welche in *regelmäßigen Zeitabständen* auf ihre TL-Intensität untersucht werden, um somit ein Maß für die individuelle externe Körperdosis des Überwachten zu erhalten [4, 5].

— Umgekehrt kann bei bekannter Strahlendosis (archäologische Dosis), etwa bei definiertem Gehalt einer Tonscherbe an primordialen Nukliden (unter Berücksichtigung der Umgebungsexposition), die meßbare TL-Intensität eine archäometrische Bestimmung der Zeitdauer gestatten, während welcher die Strahlung auf den Probenkörper (seit seiner letzten Erwärmung) eingewirkt hat.

## 2 Thermolumineszenz-Datierung<sup>2)</sup>

Die experimentelle Vorgehensweise beim Auslesen natürlicher TL zu archäometrischen Zwecken ist in Abb. 1a und b dargestellt.

Mit dem Brennprozeß, welcher ein Ausheizen aller bis dahin gespeicherten TL-Intensität darstellt, wird die Uhr in dem archäometrischen System auf Null gesetzt. Nach dem Abkühlen sorgt die natürliche interne (im Bereich von 1 Gy/1000 a<sup>3)</sup>) und externe Strahlenexposition für eine mit

der Zeit zunehmende TL-Intensität (archäologische Dosis). Nach sorgfältiger Probenahme im Labor kann durch gezieltes Aufheizen nunmehr die aufgelauene TL abgerufen wer-

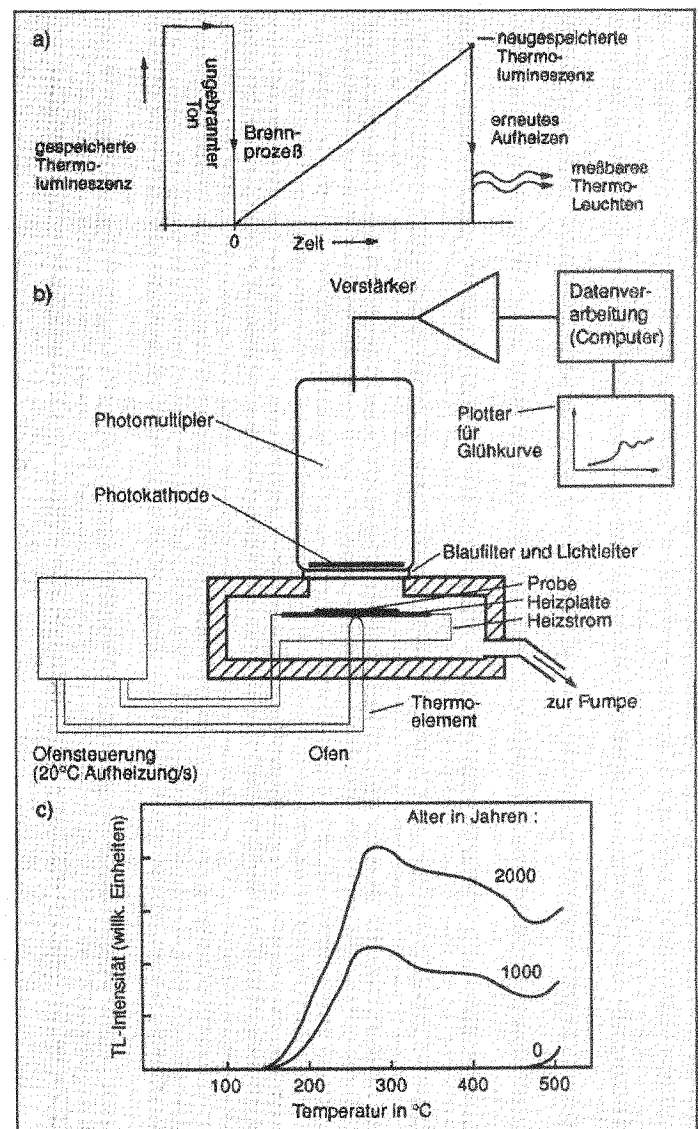


Abb. 1: a) Prinzip der TL-Datierung von Keramik-Scherben; b) Schematische Darstellung der Meß-Apparatur zur TL-Datierung [8]; c) Typische Glühkurven von Keramikscherven verschiedenen Alters [9]

den. Ihre integrale Intensität ist bei bekannter archäologischer Dosis ein Maß für die Zeitdauer, die seit dem Brennprozeß verstrichen ist [6, 7].

Der entsprechende experimentelle Aufbau ist der hervorragenden archäometrischen Monographie von *Mommsen* [8] entnommen. Zur Aufnahme der sogenannten *Glühkurve*

<sup>1)</sup> Im sichtbaren Teil des elektromagnetischen Spektrums

<sup>2)</sup> Vgl. *J. Riederer*, Abschn. 3.20, dieses Heft

<sup>3)</sup> 1 Gy = 1 J/kg (Einheit der Energiedosis)

(integrale TL) wird ein Sekundärelektronenvervielfacher (Photomultiplier) eingesetzt (Abb. 1b).

In Abb. 1c sind die so erhaltenen Glühkurven für eine moderne, eine 1000 und eine 2000 Jahre alte Tonscherbe wiedergegeben [9]. Während die moderne Scherbe keine TL emittiert und somit oberhalb 470 °C thermische Strahlung (Rotglut) einsetzt, welche in der Registrierung mit entsprechenden Blaufiltern unterdrückt wird (Abb. 1b), zeigt sich eine mit der Expositionszeit zunehmende TL-Intensität im Temperaturbereich 150–450 °C.

Diese kommt durch die thermisch stimulierte Desaktivierung der entsprechenden Leuchtzentren (Elektron-/Loch-Paare) zustande. Eine Beschreibungsmöglichkeit für die beschriebenen Festkörper-Lumineszenzphänomene bietet das Bändermodell des Isolators (Abb. 2). Durch die Energiedeposition im mineralischen Festkörper (Isolator) infolge radioaktiver Umwandlungsprozesse wird die Bildung von

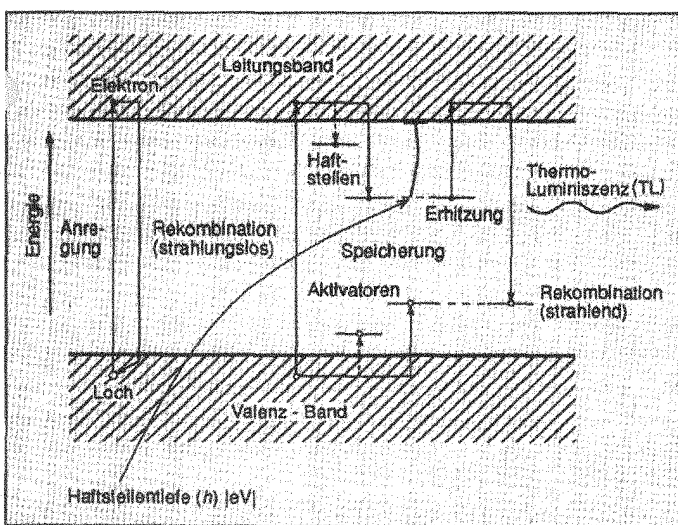


Abb. 2: Mechanismus der TL dargestellt im Bändermodell eines Isolators — Anregung und strahlungslose Rekombination; — Energiespeicherung in Form von fixierten Elektron-/Loch-Paaren; — thermisch stimulierte Rekombination der Elektronen-/Loch-Paare unter Lichtemission (TL)

korreliert wandernden Elektronen (Leitungsband)-/ und Loch (Valenzband)-Paaren beobachtet.

In der überwiegenden Zahl von Fällen erfolgt eine sofortige Elektron-/Loch-Rekombination (Desaktivierung), wobei die freiwerdende Energie den Kristall geringfügig aufwärmt (strahlungsloser Übergang). Andererseits besteht die Möglichkeit, daß Elektronen in Haftstellen und das jeweilige korrelierte Loch an Aktivatorn (vgl. Abb. 2) fixiert werden. Je nach der energetischen Tiefe ( $h$ ) der Potential-Mulde der Elektronen-Haftstellen unter dem Leitungsband können diese durch Licht- bzw. Wärmestrahlung einer radiativen Rekombination (TL) zugeführt werden [8–11].

In Quarz sind z. B. Haftstellen mit der Tiefe  $h = 1 \text{ eV}$  bzw.  $h = 1,7 \text{ eV}$  bekannt.

Im ersten Fall beträgt die Lebensdauer bei  $\vartheta = 20^\circ \text{C}$  für Elektronen in dieser Potentialmulde 200 min, oberhalb von  $100^\circ \text{C}$  setzt augenblicklich Rekombination ein.

In der Haftstelle mit der Tiefe  $h_2 = 1,7 \text{ eV}$  beträgt dagegen die Lebensdauer des angeregten Zustands  $40 \cdot 10^6 \text{ a}$ , augenblickliche Rekombination setzt bei  $325^\circ \text{C}$  ein. Erst bei  $500^\circ \text{C}$  sind in diesem System alle Elektron-/Loch-Paare freigesetzt, d. h. sie tragen bis zu dieser Temperatur zur integralen TL bei.

Auf die umfangreichen Techniken zur Auswertung und Kalibrierung sowie der Ermittlung der archäologischen Dosis im Zuge der archäometrischen Untersuchungen von Sedimenten sowie Artefakten kann hier nicht eingegangen werden, es sei auf die Spezialliteratur [7–9] hingewiesen.

Für Keramik liegt der datierbare Zeitraum bei etwa

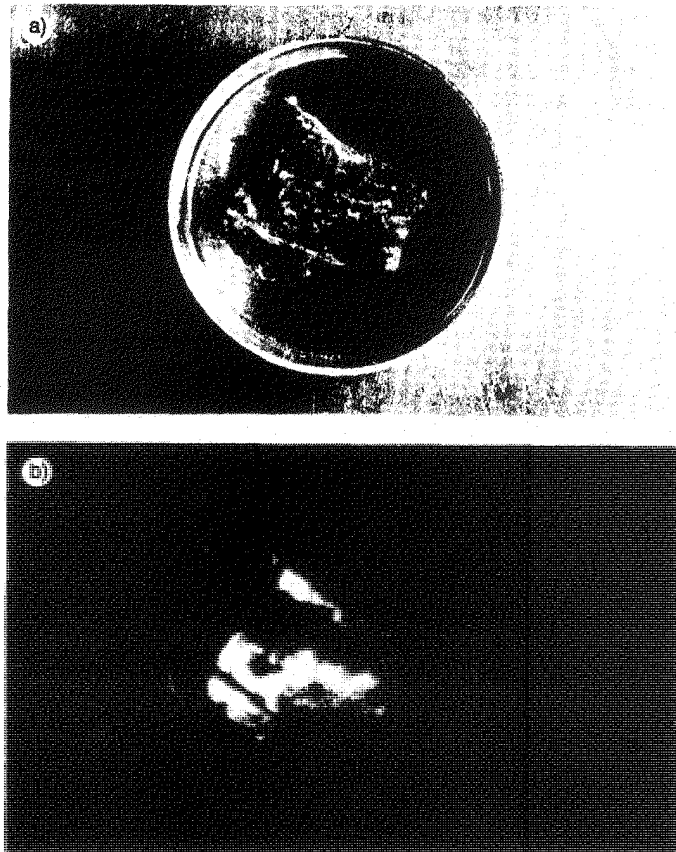


Abb. 3: a) Schwarz-violetter Fluorit (Wölsendorf, Obpf.) in Al-Schälchen ( $\varnothing = 30 \text{ mm}$ ); b) Aufnahme der violetten TL 90 s nach Aufsetzen des Al-Schälchens auf die Heizplatte,  $\vartheta = 400^\circ \text{C}$  (Aufnahme: A. Brummelsl,  $t_n = 45 \text{ s}$ , 27 DIN/400 ASA)

100–30 000 Jahren, für Minerale können bis zu einigen 100 000 Jahren erreicht werden.

### 3 Modellexperimente

#### 3.1 Fluorit-Lumineszenz

Violetter Flußspat (Wölsendorf, Obpf.) tritt bedingt durch seine Kristallstruktur oft in Begleitung von Urandioxid ( $\text{UO}_2$ ) auf und zeigt intensive TL.

Zur Demonstration dieser Energiespeicherung zerkleinert man vorsichtig (unter Vermeidung von Reibungswärme) einen größeren Kristall und placiert ein Bruchstück in einem Aluminium-Schälchen (Abb. 3a). Dieses wird nach Adaption des Auges im Dunkeln auf eine heiße ( $400^\circ \text{C}$ ) Platte eines Magnetrührers gesetzt.

Bei zunehmender Aufheizung des Minerals zeigt sich violette TL (Abb. 3b), welche nach 3 min weitgehend abgeklungen ist.

Das erkaltete Mineral ist bei diesem Vorgang ausgebleicht und zeigt nur mehr blaßgelbe Färbung.



### 3.2 II/VI-Halbleiter: Zinksulfid

Schirme, welche mit dotiertem Zinksulfid (ZnS(Cu)) beschichtet sind, zeigen nach Exposition im Tageslicht (Anregung, vgl. Abb. 2) eine stark von der Temperatur abhängige Phosphoreszenz. Diese läßt sich modellmäßig als TL beschreiben.

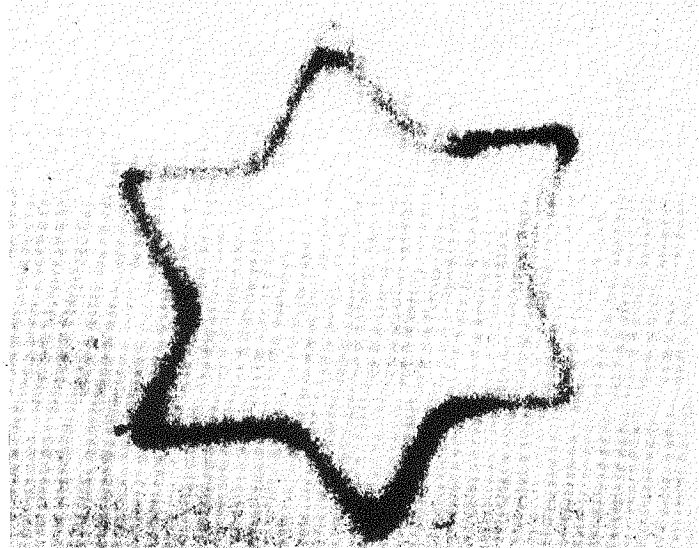


Abb. 4: Thermolumineszenz des II/VI-Halbleiters ZnS(Cu): 3 min nach Aufpressen (30 s) von heißem Metallstern ( $\vartheta = 90^\circ\text{C}$ ). Die lokale Löschung der gespeicherten TL zeichnet sich deutlich im Grün-/Dunkelkontrast ab. (Aufnahme R. J. Schwankner)

Bei  $\vartheta = 20^\circ\text{C}$  erfolgt eine radiative Rekombination der Elektron-/Loch-Paare mit geringer Reaktionsrate [12]. Durch Abkühlen (etwa Eintauchen in flüssigen Stickstoff bzw. Kältemischung) kann dieselbe weiter reduziert werden. Andererseits kann durch Aufpressen heißer Gegenstände lokal die gesamte gespeicherte TL schlagartig abgerufen werden.

Abb. 4 zeigt das Resultat einer TL-Löschung; die Reaktionsrate der Rekombination der von der Erwärmung nicht betroffenen Umgebung bleibt unverändert.

Es bleibt in diesem Zusammenhang noch anzumerken, daß dauerleuchtende Leuchtstoffe auf Zinksulfid-Basis durch die Beimengung des niederenergetischen  $\beta$ -Strahlers [ $^{147}\text{Pm}$ ]-Promethium in die Uhrenindustrie Eingang gefunden haben [12].

Wir hoffen, gezeigt zu haben, daß mit Hilfe von einfachen Modellversuchen die Problematik der archäometrischen Thermolumineszenz-Datierung in ihren Grundlagen zugänglich wird.

#### Literatur

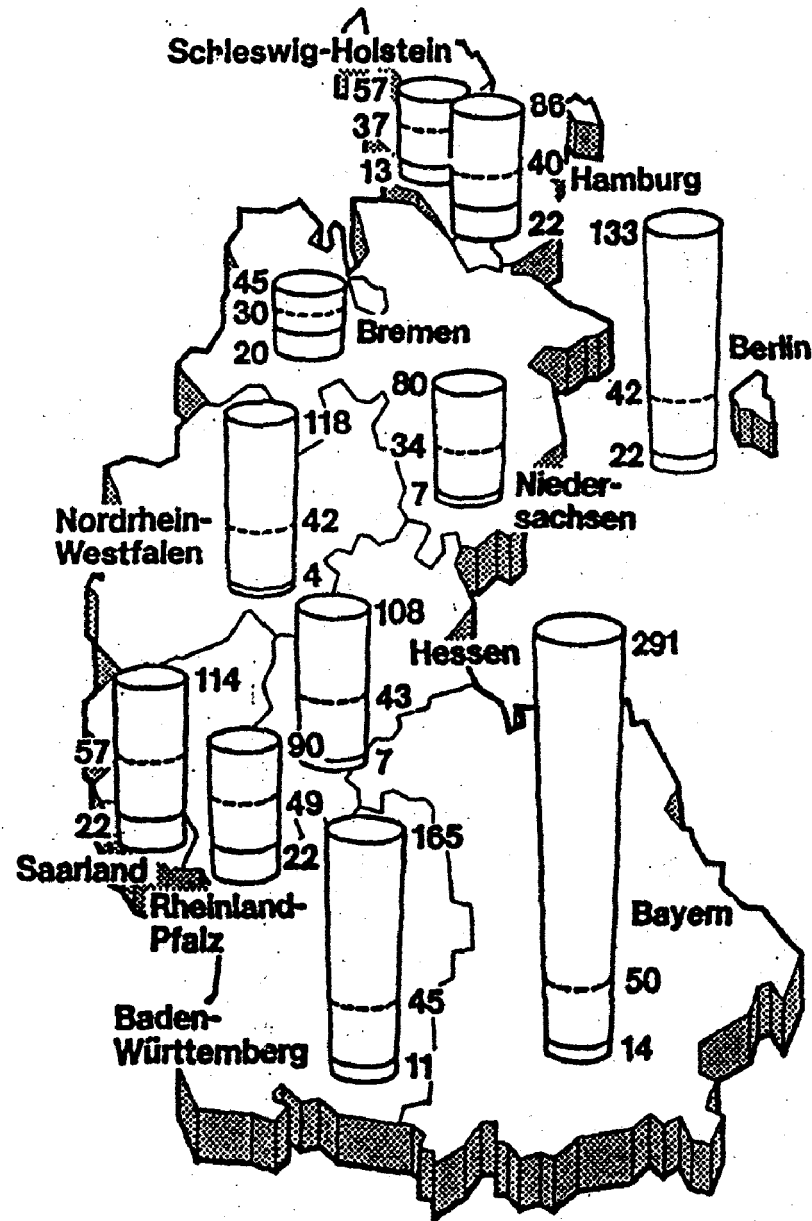
- [1] N. Riehl (Hrsg.), Einführung in die Lumineszenz. Thiemig, München 1971
- [2] R. J. Schwankner und M. Eiswirth, Themen zur Festkörperchemie I (Praxis Schriftenreihe Chemie, Band 41). Aulis, Köln 1984
- [3] R. Boyle, About a Diamond that shines in the dark. Herrigman, London 1664
- [4] K. Becker und A. Scharmann, Einführung in die Festkörperdosimetrie. Thiemig, München 1975
- [5] R. J. Schwankner und M. Eiswirth, Thermolumineszenz durch Kernstrahlung im Modellexperiment. Praxis (Chemie) 37, 34–36 (1988)
- [6] G. Kirchner, Reportagen aus der alten Welt — Neue Methoden der Archäologie 1. Fischer, Frankfurt/Main 1978
- [7] G. A. Wagner und L. Zöller, Thermolumineszenz: Uhr für Artefakte und Sedimente. PhiuZ 18, 1–16 (1987)
- [8] H. Mommsen, Archäometrie. Teubner, Stuttgart 1986
- [9] M. Aitken, Physics and Archeology. Oxford 1974
- [10] R. J. Schwankner, Laseranwendungen in der Experimentalchemie. Hanser, München—Wien 1978
- [11] R. J. Schwankner und M. Eiswirth, Laser-Projektionschemie (Praxis Schriftenreihe Chemie, Band 43). Aulis, Köln 1985
- [12] R. J. Schwankner, M. Eiswirth und H. Venghaus, Luminescent Processes Elucidated by Simple Experiments on ZnS. J. Chem. Educ. 58, 806–809 (1981)

#### Anschriften der Verfasser:

Prof. Dr. Robert J. Schwankner, Dipl.-Chem., FH München, Lothstr. 34, 8000 München 2;  
Alexander Brummeisl, AOM, Bayerisches Rotes Kreuz, Strahlenmeßlabor Traunreut, Munastr. 5, 8225 Traunreut

Gebiet	Bewohner	Dosisleistung in mSv/Jahr	
		Mittel	Maximum
Bundesrepublik Deutschland	$6 \cdot 10^7$	0,5	5
Frankreich – Granitbezirke	$7 \cdot 10^6$	2,5	4
Indien – Kerala	$7 \cdot 10^4$	10	40
Brasilien – Atlantikküste	$4 \cdot 10^4$	8	200
– Poços de Caldas	–	–	250
Iran – Ramsar		18	450

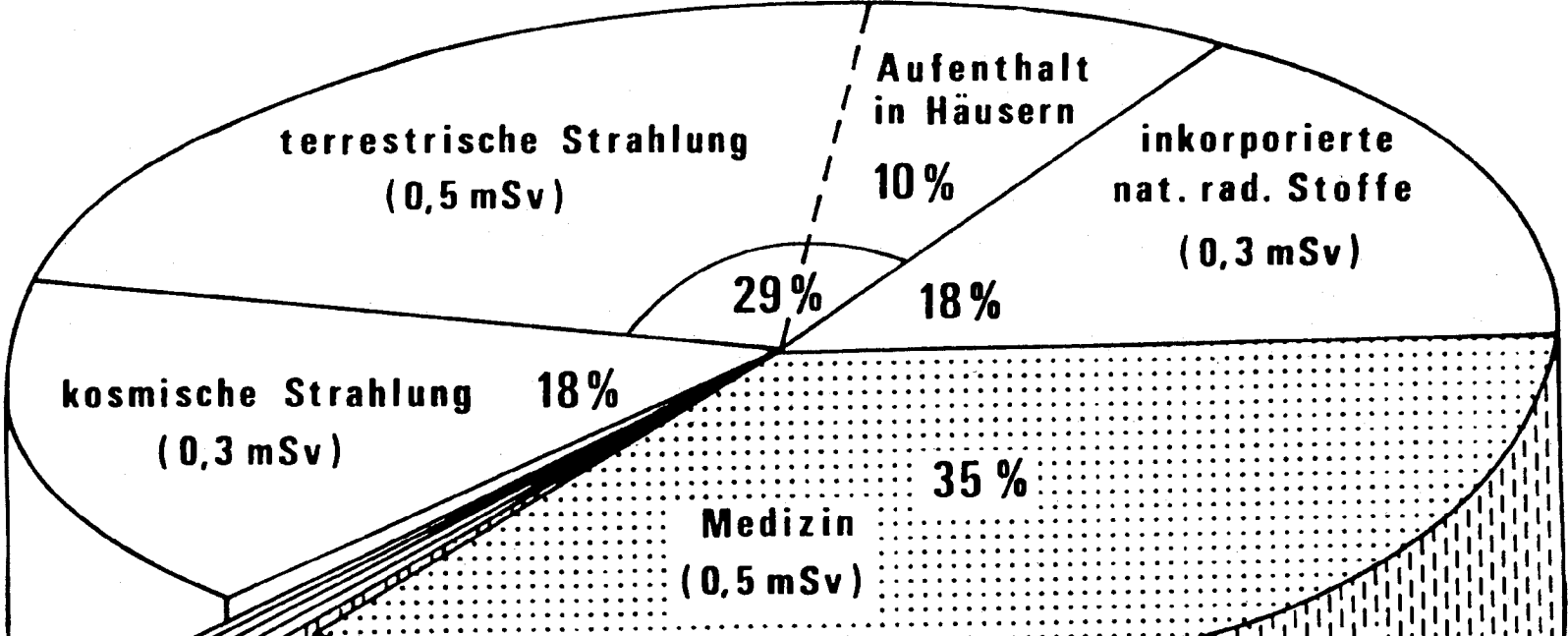
Strahlendosis durch terrestrische Strahlung in verschiedenen Gebieten



Quelle:  
Bundesdrucksache 9/644 vom 08.07.81  
„Umweltradioaktivität und Strahlenbelastung  
im Jahre 1979“

## Jährliche Dosisbelastung durch terrestrische Strahlung im Freien in den Ländern der Bundesrepublik Deutschland

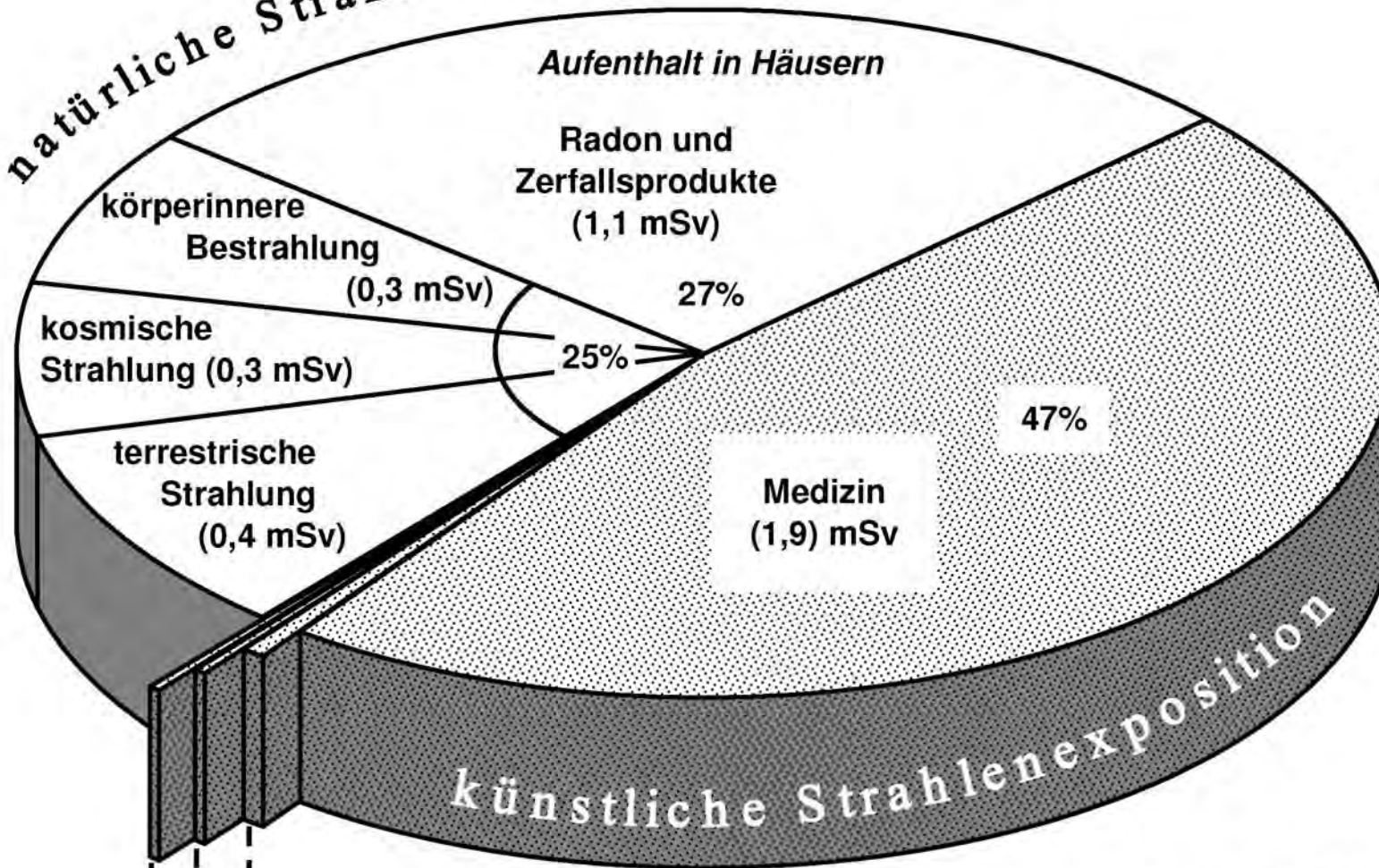
# natürliche Strahlenexposition



genetisch signifikante Dosis  
(Mittelwerte)

$\Sigma$  1,6 mSv

# natürliche Strahlenexposition



- A-Bomben    Tschernobyl
- Fallout (0,01 mSv + 0,015 mSv)
- Technik, Forschung (< 0,01 mSv)
- Kerntechnische Anlagen (< 0,01 mSv)

effektive Dosis pro Jahr  
(Mittelwerte)  
2,1 mSv natürliche  
1,9 mSv zivilisatorische

# Das Wölsendorfer Flußspatrevier\*)

Von Dr. Heinz Ziehr, Schwandorf

*Lage und Ausdehnung des Wölsendorfer Gangrevieres — Das kristalline Nebengestein — Die Lagerstätte: Gangausbildung, Mineralführung und Abfolge — Die lokale Erzführung der Gänge — Gangtektonik — Das Alter der Flußspatgänge — Historische und wirtschaftliche Entwicklung des Wölsendorfer Flußspatbergbaues*

Eine der wichtigsten und größten Flußspatlagerstätten in Deutschland ist das Wölsendorfer Gangrevier in der Oberpfalz (s. Bild 1). Die Gänge liegen alle im Kristallin des Oberpfälzer Waldes, 60 km nördlich von Regensburg im Bezirk Nabburg. In einer Breite von 3—5 km erstreckt sich das Gangrevier über 13 km von NW nach SO. Zur Zeit sind über 30 abbauwürdige Gänge bekannt, einzelne davon sind bis zu einer Teufe von 200 m aufgeschlossen. Das Aufschlußniveau reicht mit 330 m von 520 m NN (Grube Max) bis 190 m NN (Grube Cäcilie).

## Das Nebengestein

Das Nebengestein der Flußspatgänge sind Paragneise und jüngere, rote Zweiglimmergranite. Die Gneise liegen als größere Körper und Schollen unregelmäßig im Granit. Letzterer lagert häufig über dem Gneis. Die Gneise streichen NW—SO mit SW-Fallen und NO—SW mit SO-Fallen; ihre Faltenachsen tauchen mittelsteil bis steil nach NW, SW und SO ein. In den Gneisen lagern verschiedene basische Einschaltungen: Eklogite, Granat-Disthengneise, Kalksilikatfelse und Serpentine. Für die Eklogite und die Granat-Disthengneise darf man nach den regionalen Untersuchungen von G. Voll am Nordrande des Moldanubikums prämolnanubisches Alter annehmen; sie sind älter und höher metamorph als die molnanubischen Gneise, die der variskischen Orogenese angehören. Im wesentlichen sind es Cordierit-Sillimanitgneise, wie sie im Moldanubikum weit verbreitet und von G. Fischer, J. Nothhaft und G. Voll aus dem Oberpfälzer und Bayerischen Wald beschrieben worden sind.

Die roten, grob- und feinkörnigen Granite sind sicher karbonischen Alters, hier und da treten auch ältere, weiße Kristallgranite auf. Vereinzelt finden sich rote Granitplitzgänge und bis 1 m mächtige Pegmatitquarzgänge, die frei von anderen Pegmatitmineralien sind und auch keinen hydrothermalen Flußspat führen; sie streichen wie die Flußspatgänge NW—SO, sind aber älter als diese.

## Die Lagerstätte

Die Flußspatgänge sind echte hydrothermale Bildungen; ihr Mineralinhalt stammt aus den Restlösungen eines granitischen Magmas. Sie sind als die letzten Anklänge des variskischen Magmatismus zu betrachten. Die tektonische Anlage der Flußspatgänge ist im wesentlichen durch die Pfahltektonik bestimmt. Der imposante, über 120 km lange Pfahlquarzgang

streicht in der Nähe von Wölsendorf aus. Die Flußspatgänge im Südosten des Revieres bei Wundshelm streichen parallel zum NW-Ende des Pfahles. Der Pfahlquarz selbst ist in diesem Gebiet frei von Flußspat und Erzmineralien.

Innerhalb des Flußspatreviers treten aber auch Quarzgänge auf, die nur untergeordnet etwas Flußspat und Sulfide führen. So die Gänge bei Krandorf und Weiding und die O—W-Gänge bei Pretzabruck. Es liegt der Verdacht nahe, daß es sich hier um Pfahlquarzgänge handelt; dies ist vorerst jedoch noch nicht bewiesen.

## 1. Gangausbildung

Das Gangstreichen ist wie bei vielen Gängen der variskischen Erzprovinz vorwiegend herzynisch, die Gänge fallen steil nach SW, vereinzelt auch nach NO ein. Untergeordnet treten O—W und NNO—SSW streichende Gänge auf. Sie bilden eine Schaar von bis 1000 m langen Gangtrümmern, die z. T. parallel zueinander liegen und sich im Streichen und Einfallen scharen. Oft kann man auch beobachten, daß das Nebengestein von zahlreichen geringmächtigen Gängchen durchsetzt wird, eine normale Gangausbildung ist hier nicht mehr vorhanden. Diese Ausbildung erschwert natürlich die bergmännischen Arbeiten und hat einen hohen Bergeanteil bei der Gewinnung zur Folge. Die Gangausbildung und Mineralführung sowie die Mächtigkeit der Flußspatgänge sind im Streichen und Einfallen sehr wechselhaft; dadurch ergeben sich für den Bergbau manche Schwierigkeiten, besonders hinsichtlich der Vorratsberechnungen. Einzelne Gänge sind durch Vertaubungszonen unterbrochen, die bis zu 70 m im Streichen anhalten und regelmäßig nach der Tiefe durchsetzen.

## 2. Mineralführung und Abfolge

Der Mineralinhalt der Gänge umfaßt mehrere Generationen Flußspat, Schwespat, Dolomit, Kalkspat, Quarz; dazu kommen zwei verschieden alte Vererzungsphasen, die nur an bestimmte Gänge gebunden sind. Die Mineralabscheidungen erfolgten in mehreren, zeitlich verschiedenen Phasen; zwischen den einzelnen Phasen vollzogen sich die tektonischen Vorgänge, Bewegungen und Aufreißungen im Gangstreichen, die den Raum schufen, in dem Mineralien aus den nachfolgenden Lösungen auskristallisieren konnten. Oft liegen die jüngeren Mineralbildungen in Gangmitte, wie z. B. der Schwespat, an den Salbändern dagegen die älteren Bildungen; letztere zeigen häufig eine feinschichtige Wechsellagerung von verschieden gefärbten Flußspatlagen, die verschiedenen alten Abfolgen entsprechen. Im Idealfall ist das Gangbild bilateralsymmetrisch mit einer deutlichen

\*) Vortrag, gehalten am 2. September 1954 auf der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute in München.

Altersfolge vom Salband zur Gangmitte. Dies ist vor allem auf den Gängen westlich der Naab zu beobachten (Grube Cäcilie und Erika). Dagegen zeigen die Gänge östlich der Naab, besonders im Bereich der Gewerkschaft Wölsendorf, meist ein unregelmäßigeres Gangbild.

gen herrschen jeweils ganz bestimmte Flußspatfarben vor, so daß sich meist die Herkunft einer Flußspatprobe auf Grund ihrer Farbe bestimmen läßt. Westlich der Naab überwiegen die hellgefärbten Varietäten, die oft sehr rein, vor allem frei von Quarz sind; östlich der Naab findet man mehr dunkel-

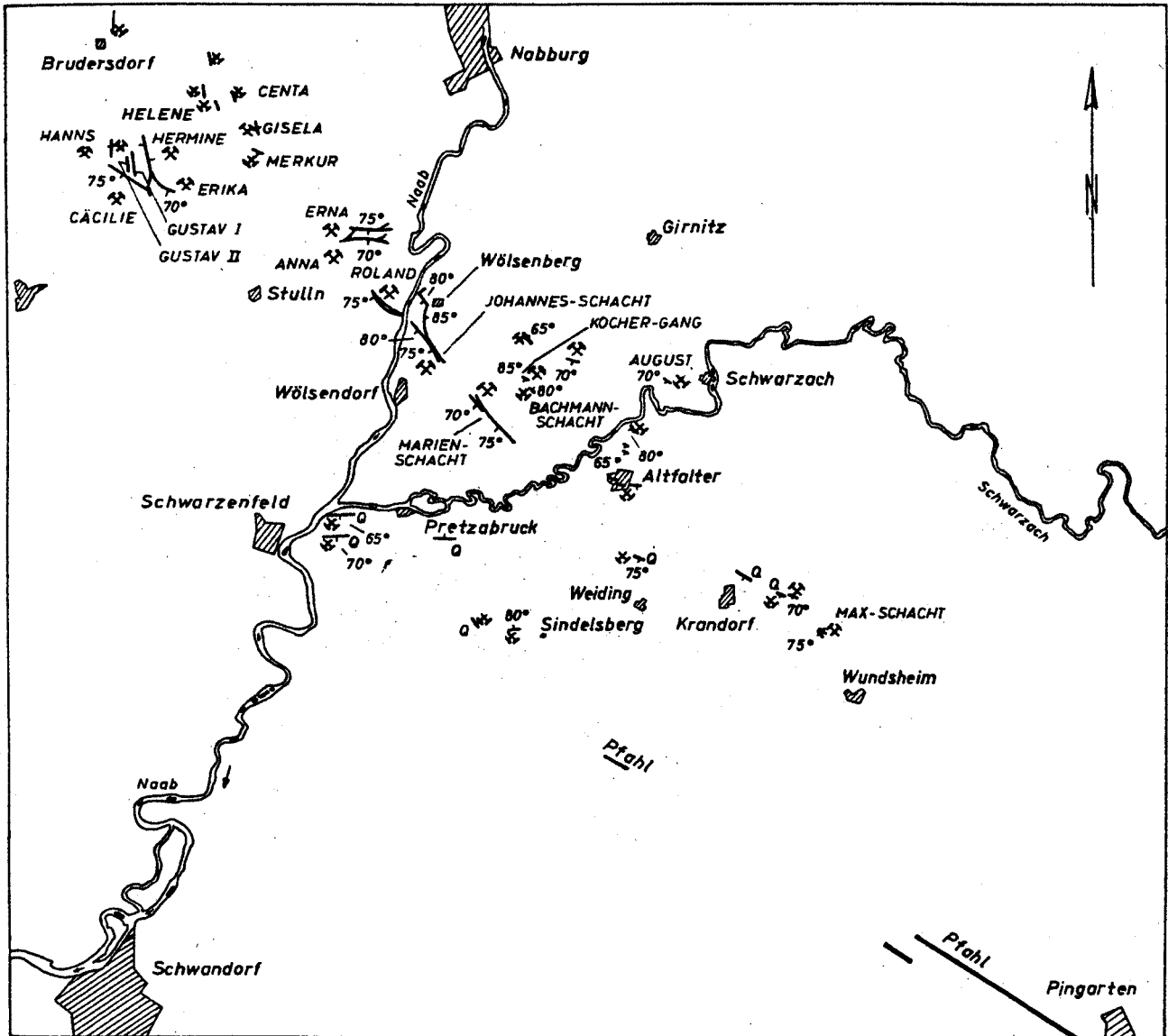


Bild 1: Gangkarte vom Wölsendorfer Flußspatrevier. Aufgenommen von H. Ziehr, 1951/54. Maßstab 1:75 000, in der Wiedergabe etwa 1:100 000. — Q = Quarzgang mit Bleiglanzführung

Durch wiederholte mechanische Bewegungen und Lösungsumsätze wurde das ursprüngliche Gangbild vielfach verwischt, der Ganginhalt wurde dabei zerschert und mylonitisiert, auf neu aufgerissenen Klüften setzten sich jüngere Mineralabsätze wie Quarz, Schwespat und Karbonate ab. Wenn auch alle Gänge des Wölsendorfer Reviers die gleiche Bildungsgeschichte haben, so weisen sie doch sehr verschiedene Merkmale auf, die in vielen Fällen von den wechselnden p/t-Bedingungen bei der Mineralisation und damit von der Lage des Ganges zum Magmaherd abhängig sind. Einer der auffallendsten Unterschiede ist die verschiedene Flußspatfärbung, wie rot, dunkelviolett bis schwarz, verschieden blau, grün, braun, gelb, rosa und farblos. In den einzelnen Gän-

gefärbte Fluorite, unter anderem tritt hier der dunkelviolette bis schwarze Stinkspat auf. Dieser verdankt seinen Namen dem ozonartigen Geruch, den er bei mechanischer Behandlung wie Reiben oder Klopfen verbreitet. Dieser Geruch wird durch freies Fluor verursacht, das ebenso wie die Färbung auf die radioaktive Bestrahlung des Flußspats zurückzuführen ist.

Eine besonders bekannte Erscheinung sind die radioaktiven Höfe im Flußspat, die in zahlreichen Arbeiten gut untersucht und beschrieben worden sind (Mügge 1923, Steinmetz 1923 und 1925, Schilling 1926, Goebel 1930 und 1931, Ramdohr 1933). Um einen radioaktiven Kern liegen in verschiedenen Abständen violette Farbringe. Sie ent-

sprechen den Reichweiten der  $\alpha$ -Strahlen verschiedener Zerfallsprodukte des Urans.

Dünnschliffuntersuchungen an zahlreichen Stinkspäten zeigten nun, daß die radioaktiven Höfe in viel zu geringer Zahl auftreten, oft sogar fehlen, um einen Farbeffekt hervorrufen zu können. Die Verfärbung ist durch verschiedene Erscheinungen gekennzeichnet:



Bild 2: Stoßbild von einem Flußspatgang, etwa 1.2 m mächtig, Einfallen 80° SW. Marienschacht, Wölsendorf, 1952. Im Liegenden roter Granit, dann Stinkspat. Im Hangenden feinkristalliner Dolomit. Jüngere NO fallende Dolomitgänge durchsetzen diskordant den Gang. Liegender Gang auf der 150-m-Sohle

1. Färbung definierter Kristallbauelemente.
2. Dilute Färbung oft in erkennbarer Beziehung zum Kristallbau.
3. Färbung von sekundären Oberflächen (Risse, Sprünge, Spaltrisse). Daraus kann gefolgert werden, daß die Stinkspatfärbung während und nach der Kristallisation erfolgte.

Die Grün-, Blau- und Gelbfärbung der Flußspäte ist jedoch kaum durch radioaktive Bestrahlung hervorgerufen. Die Färbung ist vielmehr durch den Gehalt an Seltenen Erden bedingt (Haberlandt, Przißram), die sich in den Flußspäten häufig finden und u. a. auch die Fluoreszenz bedingen. Im UV-Licht (Wellenlänge 254 m $\mu$ ) zeigten nur einige durch Eisenoxydeinlagerungen rot gefärbte Flußspatwürfel von der Grube Gisela ein schwach grünes und gelbe Fluoritwürfel vom Kocherstollen bei Wölsendorf ein gelbes Leuchten. Die Masse der hell und dunkel gefärbten Flußspäte leuchtet nicht.

Zusammen mit dem Flußspat treten in einigen Gängen primäre und sekundäre Uranmineralien auf, in deren Nähe der Flußspat immer in Stinkspat umgewandelt ist. Vielfach liegt der Stinkspat an den Salbändern, er findet sich auch als Brekzien in einem jüngeren, hellvioletten Flußspat. Daraus ergibt sich,

daß der Stinkspat der älteste Flußspat ist. Er kristallisiert wie der übrige Flußspat in sehr schönen, eben begrenzten Würfeln, die sich besonders in mit Kaolin verschmierten Drusen finden. Vereinzelt kommen auch Stinkspatoktaeder vor. Diese Kristalltracht weist darauf hin, daß der Stinkspat bei einer höheren Temperatur gebildet worden ist.



Bild 3: Stoßbild von einem Flußspatgang, 0.7 m mächtig, Einfallen 75° SW. 127-m-Abbausohle, Marienschacht, Wölsendorf, 1952

Im Liegenden des Ganges frischer roter Granit mit scharfer Begrenzung zum Gang. Im violetten Flußspat weißer, feinkristalliner Dolomit. Im Hangenden eine Lettzone mit deformiertem Flußspat, die in stark chloritisierten Blotitgneis übergeht. Eine flache SW fallende Aufschiebung versetzt den Gang um 10 cm

Die jüngeren Fluorite sind im allgemeinen heller gefärbt und bei niedriger Temperatur auskristallisiert. Sie treten weit häufiger als der Stinkspat in prächtig kristallisierten Hexaedern auf, die in einzelnen Fällen mehrere Zentimeter Kantenlänge haben können. Größe, Tracht, Habitus und Farbe der Kristalle variieren gemäß den unterschiedlichen Kristallisationsbedingungen sehr. So finden sich in Drusen und Klüften Flußspatwürfel mit Kantenlängen von einigen Millimetern bis 6 Zentimeter.

Der Schwerspät, der hauptsächlich in den westlich der Naab gelegenen Gängen vorkommt, tritt östlich der Naab etwas zurück, vereinzelt ist er durch radioaktive Einwirkung braun gefärbt, vor allem die nach (100) und (011) dünntafeligen bis 1 cm langen Kristalle, die häufig mit Uranotil und Uranocircit verwachsen sind und sich damit als eine sehr junge Bildung erweisen (Schwerspat III). Nach der Teufe zu setzt der Schwerspät östlich der Naab vollkommen aus, an seine Stelle treten massige Carbonate, vor allem feinkristalliner, weißer Dolomit, der reichlich von Sulfiden begleitet ist.

Kalkspat tritt mengenmäßig weniger stark in Erscheinung. Eine ältere Generation Calcit I ist durch



Pseudomorphosen von Quarz II und Flußspat II nach Kalkspatskalenoedern belegt. Eine jüngere Kalkspatgeneration II zeigt prismatische Tracht (Prisma mit flachem Rhomboeder (0112)), seltener kommen bis 1 cm lange Skalenoeder und nach der Basis (0001) entwickelte Calcite vor. Sie sind meist auf jüngeren Flußspatwürfeln aufgewachsen und von Kupferkies und Pyritkristallen überkrustet.

Quarz findet sich in mehreren Generationen in allen Flußspatgängen; nach der Teufe nimmt er z. T. zu. In einer älteren Abfolge tritt er als dichter Hornsteinquarz auf, der sich vielfach als Brekzien im Stinkspat findet. Die jüngeren Generationen sind dagegen meist als Pallisadenquarze ausgebildet. Sie zeigen positive und negative Rhomboeder, die auf Prismen aufsitzen. Die Prismenflächen können manchmal auch fehlen, wie z. B. beim Quarz III, der als Eisenkiesel oder als Amethyst auf Flußspat II oder auf Stinkspatwürfel Ia aufsitzt. In den Stinkspatgängen ist auf Quarz III zuweilen Uranotil in büscheligen Kristallnadeln aufgewachsen, auf denen wiederum Uranocircit und Torbernit aufsitzt.

### Die Erzminerale

Untergeordnet führen die Flußspatgänge primäre und sekundäre Erzminerale. Sie treten mengenmäßig nicht stark in Erscheinung; innerhalb der Gangmineralisation haben sie aber doch eine gewisse Bedeutung. Man kann zwei Vererzungsphasen unterscheiden, die am Anfang und am Ende der Mineralabscheidungen erfolgten:

1. die Uranerzparagenese, die an Stinkspat gebunden ist,
2. eine jüngere Sulfidparagenese, die im Bereich der hellgefärbten, karbonatreichen Fluorite auftritt.

Die erste Vererzungsphase, die Uranerzparagenese, umfaßt Uranpecherz, Bleiglanz Ia und Ib, Pyrit I, Markasit, Eisenglanz und Linneit. Diese Vererzung erfolgte nach der ersten Fluoritgeneration, letztere ist dort, wo Uranerze vorkommen, als Stinkspat ausgebildet. Der Stinkspat ist somit ein sicheres Kennzeichen für das Auftreten von Uranmineralien. Charakteristisch ist auch das Erscheinen von rotem Hornsteinquarz, der vielfach sogar mehr Uranpecherz enthält als der Stinkspat. Schwespat tritt hier selten auf. Karbonate finden sich nur in Spuren. Man kann oft folgendes Gangbild beobachten: Der geringmächtige Gang (bis 1 m) führt nur Stinkspat, der vielfach in feinen Gängchen den roten, grobkörnigen Granit an den Salbändern durchhädert.

In diesen zentimetermächtigen Gängchen sitzt vielfach das Uranpecherz mit Pyrit und Markasit innig verwachsen. Manche Gängchen führen lokal nur feinschuppigen Eisenglanz. Uranpecherz kommt aber auch hier und da in zentimetergroßen derben Partien vor, immer sitzt es jedoch an den Salbändern der Gänge. In einem Fall war die Pechblende sogar belteropor zwischen die s-Flächen eines chloritisierten Gangschiefers eingedrungen, der frei von Flußspat und den übrigen Begleitmineralien war. Die Vererzung ist nur lokal und unregelmäßig, es sind Reicherzonen, die als Erzfälle zuweilen in den Scheitelzonen der Gangscharungen auftreten.

In den Wölsendorfer Stinkspatgängen treten zwei verschiedene Arten von Pechblende auf: eine tief-

schwarze, glänzende Blende mit muscheligen Bruch und eine graugrüne Pechblende, die besonders durch ihre kugelig-schalige Ausbildung ins Auge fällt. Sie ist fast immer mit Pyrit verwachsen, der die Schrumpfrisse der Blende erfüllt, nicht selten aber auch in idiomorpher Ausbildung in der Pechblende eingeschlossen ist.



Bild 4: Anschliffbild von Uranpecherzkugeln mit Schrumpfrissen, die mit Flußspat und Quarz gefüllt sind. In den Zwischenräumen liegt Pyrit I und Markasit. Wölsendorf.  $V = 100\times$ , in der Wiedergabe  $70\times$

Die sekundären Uranminerale sind eine besondere Erscheinung der Wölsendorfer Gänge. Es wurden bis jetzt über 20 verschiedene Uranminerale festgestellt. In der Hauptsache sind es Uranhydroxyde, Uranphosphate und Blei-Uran-Silikate; sie traten früher sehr zahlreich in der Hutzone der Gänge auf, die nun schon abgebaut ist. Ein Teil dieser Mineralien findet sich nur noch in millimetergroßen Kristallen in Stinkspatdrusen und auf Klüften im Granit. Reichlich tritt der gelblichgrüne Bariumurangelim, der Uranocircit in gut ausgebildeten Täfelchen nach (001) auf. Gelegentlich finden sich Autunit, Torbernit und Uranotil. Sehr selten sind Becquerelit, Sklodowskit und Phosphuranylit. Im Anschliff zeigt sich, daß die Pechblende z. T. in Gummit



Bild 5: Radiographie von Uranpecherz (weiß), kugelig-schalig ausgebildet, das in Quarz und Flußspat eingebettet liegt. Wölsendorf. Nat. Größe

und Ianthinit umgewandelt ist. Einige dieser Mineralien sind stets mit Uranpecherz vergesellschaftet, die Urangelim, Autunit, Uranocircit und Torbernit dagegen fast nie. Diese treten weit ab von der Pechblende auf, so u. a. in uranpecherzfreien Gangtrü-

mern. Die Bildung der sekundären Uranminerale ist wohl in erster Linie auf die Verwitterungsvorgänge zurückzuführen, denen die uranföhrnden Flußspatgänge ausgesetzt waren. Diese Vorgänge waren vor allem von paläoklimatischen Einflüssen der Landoberfläche abhängig, die in bestimmten geologischen Zeiten mit aridem Klima herrschten. So vor allem im Buntsandstein und im Alttertiär.

#### Die zweite Vererzungsphase: die Sulfidparagenese

Wesentlich jünger als die Uranerzparagenese ist die zweite Vererzungsphase, die an die karbonatreichen, hellgefärbten Fluoritgenerationen gebunden ist. Ihr gehören Pyrit II, Kupferkies I und II, Buntkupferkies, Zinkblende und Bleiglanz II an. Sie treten vorwiegend als Derberze auf, selten als aufgewachsene Kristalle; eine Ausnahme bildet der Kupferkies II, der in kleinen tetraederähnlichen Bisphe-noiden auf Flußspat und Kalkspat aufgewachsen ist. Die übrigen Erze finden sich in putzen- und nesterförmigen Einsprenglingen im Flußspat, Schwerspat und Kalkspat, die Zinkblende allerdings nie im Schwerspat. Sie tritt erst in größerer Tiefe stärker in Erscheinung; der Bleiglanz findet sich dagegen schon in den obersten Teufen in größeren, zentimeterbreiten Linsen. Es sind also deutliche Teufenunterschiede vorhanden. Eine größere Zahl von Spektralanalysen von Zinkblende ergab, daß die hellgelbe und rotbraune Zinkblende stets Gallium, Germanium und Quecksilber führt. Diese Spurenelemente sowie der niedere Eisengehalt, der die helle Farbe der Zinkblende bedingt, sind charakteristisch für eine bei niedriger Temperatur gebildete Zinkblende.

Der Bleiglanz, der wesentlich ärmer an Spurenelementen als die Zinkblende ist, führt Silber, Antimon und Spuren von Wismut. 16 Bleiglanzanalysen ergaben einen Durchschnittswert von 0,017 Gewichts-% Silber. Die sekundären Erzminerale finden sich auf allen Gängen und in allen Teufen. Die Tiefenerstreckung der Oxydationszone ist nicht genau festzulegen, da mit dem fortschreitenden Bergbau nach der Teufe ständig Mineralumsetzungen stattfinden, die zu rezenten Mineralbildungen, vor allem von Kupfer- und Manganmineralen, führen. Der derzeitige Grundwasserspiegel von vielen Gruben liegt entsprechend dem Naabspiegel bei 360 m NN. Viele Oxydationsminerale, die sicherlich nicht rezent gebildet sind, treten unter diesem Niveau auf; der Grundwasserspiegel muß also früher einmal tiefer gelegen haben. Eine deutliche Grenze liegt bei den Gängen östlich der Naab 100 m (= 300 m NN) unter der Landoberfläche. Oberhalb dieser 100-m-Grenze treten Covellin, Kupferglanz und Brauneisen auf. In 100 m Teufe setzen die Karbonate ein und damit kommt es zu neuen Mineralbildungen. An Stelle der sekundären Kupfersulfide, Covellin und Kupferglanz, bilden sich Kupferkarbonate: Malachit und Kupferlasur. Besonders reichlich treten auch Manganoxyde auf, vor allem Wad. Das Mangan stammt aus den Eisen-Mangan-reichen Mischkarbonaten. Gelegentlich kommen auch Anglesit, Cerussit und Pyromorphit sowie Stolzit vor. Kleine nadelige Gipskristalle bilden feine Bezüge auf Flußspat und Nebengestein.

Über die Verbreitung der Erzminerale mit den übrigen Gangmineralen ließen sich im Wölsendorfer Revier bestimmte Gesetzmäßigkeiten festlegen:

1. Die Erzführung nimmt von NW nach SO zu.
2. Es liegen verschiedene Mineralfaciesgebiete mit einem deutlichen lateralen Facieswechsel vor; die einzelnen Faciesgebiete lassen ein Telescoping erkennen, sie gehen ineinander über.

#### 3. Gangtektonik

Die Anlage und Form der Gangspalten sowie die para- und postkristallinen Bewegungen im Gang wurden im wesentlichen durch die Pfahltektonik und das inhomogene Nebengestein beeinflusst. Die O—W und NO—SW verlaufenden Gänge folgen z. T. älteren tektonischen Linien. Die O—W-Gänge südlich der Schwarzach bei Pretzabruck und Sindelsberg liegen z. B. akkordant im Gneis „S“ und fallen auch wie dieser nach N bzw. S ein.

Die langlinsige Form der Gänge erklärt sich aus den z. T. krummflächig angelegten Spaltenwänden im Verlauf von Scherbewegungen. Solche Bewegungen fanden wiederholt während und nach der Mineralabscheidung statt. Sie führten zur Mylonitisierung und Deformation der Gangminerale.

Zu den jüngsten tektonischen Vorgängen gehören zahlreiche Aufschiebungen von Gangtrümmern. Es sind vorwiegend flache nach SW, NO und NW fallende Aufschiebungen, welche die Gänge um Zentimeter- bis Dezimeterbeträge versetzt haben.

#### 4. Die Mineralfaciesgebiete

- I. Westlich der Naab (Grube Cäcilie, Hermine, Erika und Gisela). Hellgefärbte Fluorite mit reichlich Schwerspat, Stinkspat und Uranmineralen sowie Derberze fehlen, vereinzelt kommen massige Karbonate vor (Gisela).
- II. An der Naab (Grube Roland, Erna-Anna, Johannes- und Marienschacht) Stinkspat, Uranmineralien, Schwerspat, örtlich massige Karbonate.
- III. Marienschacht:

- A. Uranerzparagenese an Stinkspat gebunden, Schwerspat, Karbonate,
- B. Helle Fluorite mit Dolomit und der Sulfidparagenese.

Die Zunahme der Erz- und Karbonatführung nach SO, verbunden mit primären Teufenunterschieden, lassen erkennen, daß östlich der Naab ein tieferes Gangstockwerk vorliegt als im Westen und die Gänge Minerale mit höherer Bildungstemperatur führen und damit herdnäher liegen.

#### 5. Mineralabfolge

speziell im Bereich der uranföhrnden Flußspatgänge

Quarz I (Hornsteinquarz)  
Flußspat I (Stinkspat)

1. Vererzungsphase: Uranpecherz, Bleiglanz Ia und Ib, Pyrit I, Markasit, Eisenglanz, Linneit  
Quarz II  
Kalkspat I (Pseudomorphosen von Quarz nach Kalkspatskalenoeder)  
Paradoxit  
Flußspat II  
Quarz III (Eisenkiesel)  
Schwerspat I  
Flußspat III  
Dolomit  
Quarz IV (Flußspathornstein)

2. Vererzungsphase: Pyrit II, Kupferkies I, Buntkupferkies, Zinkblende, Bleiglanz II  
Schwerspat II  
Flußspat IV  
Schwerspat III  
Kalkspat II  
Pyrit III, Kupferkies II, Bleiglanz III.

#### 6. Das Alter der Flußspatgänge

Die Wölsendorfer Flußspatgänge gehören zur variskischen Erzprovinz. Für die Erzbildung nimmt man oberkarbonisches bis rotliegendes Alter an. Nach vielen Literaturangaben wird dies vor allem durch die Altersbestimmung einer Wölsendorfer Pechblende bekräftigt, für die man bis jetzt 200 bis 205 Millionen Jahre angab. Hecht u. Kroupa geben in der Originalarbeit jedoch nur das Blei-Uranverhältnis mit 0,026 an. Daraus errechnet sich ein Alter von 184,6 ( $0,026 \times 7100$ ) bzw. 197 ( $0,026 \times 7600$ ) Millionen Jahre. Nach Backlund würde dieses Alter dem oberen Perm bzw. der unteren Trias entsprechen.

Die Bestimmung erfolgte nach der Bleimethode; die Pechblende hatte einen U-Gehalt von 51,01 % und einen Pb-Gehalt von 1,32 %, Thorium wurde nicht gefunden. Eine neuere Analyse (Chemisches Laboratorium Fresenius) erbrachte an einer anderen Pechblendeprobe einen Gehalt an Uran von 42,67 %, an Blei von 1,45 % und an Thorium von 0,05 Gew.-%. Dies zeigt, daß die Pechblende von Wölsendorf auch thoriumhaltig sein kann, für die Altersbestimmung ist dies nicht unwesentlich.

Die Flußspatgänge im Wölsendorfer Revier westlich der Naab werden zwar von Rotliegend-Sedimenten überdeckt; bei Sulzbach an der Donau liegt südlich an die Gänge anstoßend ebenfalls Rotliegendes. Es konnte aber noch nirgends beobachtet werden, daß die Flußspatgänge ins Rotliegende fortsetzen. Eine andere Beobachtung zeigt jedoch, daß noch nach der Trias eine Flußspat- und Schwerspatzufuhr stattgefunden haben muß. Nach Untersuchungen von Tillmann (1952) ist der sogenannte „Pingartener Porphy“ eine permotriassische Schuttbildung. In dem bekannten Aufschluß bei Pingarten durchsetzt ein NW—SO-Gang von bis 0,6 m Mächtigkeit mit weißem Schwerspat und blaßvioletter Flußspat das rötliche, klastische Gestein. Es kann sich hier natürlich um einen sehr späten Lösungsnachschub handeln. Spuren von Flußspat und Schwerspat finden sich ja nach Dorn auch noch im oberen Bunten Keuper des Wendelsteiner Höhenzuges bei Nürnberg.

Die hier angeführten Beobachtungen erlauben noch keine genaue Festlegung des Alters der Wölsendorfer Flußspatgänge. Weitere geologische Untersuchungen und eine neue Altersbestimmung einer Wölsendorfer Pechblende könnten hier vielleicht eine Klärung bringen.

#### Geschichte und wirtschaftliche Entwicklung des Wölsendorfer Flußspatbergbaues

Der Bergbau im Wölsendorfer Flußspatrevier geht auf das 16. Jahrhundert zurück. Nach Flurl wurde 1534 eine Bergverordnung für die Bergwerke zu und um Altfallter in Druck gegeben. Der Bergbau ging da-

mals auf den bleiführenden Quarz- und Flußspatgängen bei Altfallter, Krandorf, Pretzabruck, Weiding und Wölsendorf um. Für den Flußspat hatte man seinerzeit noch keine Verwendung. 1712 übernahm Baron Johann Joachim Hösele mit einigen Gewerken eine Fundgrube unter dem Namen Dreifaltigkeitszeche. In den ersten drei Jahren wurden 865 Zentner und im vierten Jahr allein 474 Zentner Bleierz gefördert.

1715 wurden die Grubenbetriebe in Staatsbesitz übergeführt. Der Bergbau ging daraufhin zurück und mußte am 5. Februar 1717 auf staatliche Anordnung eingestellt werden.

In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts setzte der eigentliche Flußspatbergbau ein. Die über Tage austreichenden Gänge baute man anfangs im Tagebau ab. Es waren meist kleine Unternehmen, die sich erst später zu ordentlichen Grubenbetrieben mit Schacht- und Stollenbetrieb entwickelten. 1900 wurden 7456 t Fluorit gefördert. Die jährliche Förderung betrug bis 1910 5500 t, 1921 erreichte sie wieder 7200 t. Mit dem ständig wachsenden Bedarf an Fluorit in der Glas- und Hüttenindustrie und der während des zweiten Weltkrieges sich rasch entwickelnden Fluorchemie stieg die früher durch die Konjunktur stark beeinflusste Flußspatförderung auf 149000 t (1952). Im Jahre 1953 dürfte sie 170000 t erreicht haben. Der  $\text{CaF}_2$ -Gehalt der Grubenförderung schwankt zwischen 60 und 90 %. Mit dem steigenden Flußspatverbrauch stieg der Preis; er betrug zwischen 1900 und 1914 5,40 (1901) und 11,80 Mark/t (1903); 1953 kostete eine Tonne Fluorit 50—180 DM.

Die Zahl der Betriebe wechselte in den früheren Jahren der wirtschaftlichen Lage im Flußspatbergbau entsprechend sehr häufig. 1911 waren es 5 Betriebe, 1915 einer, 1918 11 und 1920 15. Heute fördern im Wölsendorfer Revier 7 Betriebe aus 11 Schachtanlagen Flußspat. Sie haben Belegschaften von 50—250 Mann; die monatliche Förderung beläuft sich auf 500—4000 t je Betrieb.

Die Aufbereitung des Flußspats erfolgt durch naßmechanische Setz- und Herdarbeit. Mit zunehmendem Maße wird jedoch ein großer Teil des Flußspats flotiert. Im Wölsendorfer Revier laufen zwei Flotationsanlagen, in Stulln und in Wölsendorf<sup>1)</sup>.

#### Schrifttum

- Dorn, P.: Geologie der Flußspatlagerstätten der Bayerischen Ostmark; Jahresber. d. Oberrhein. Geol. Ver. N. F. 25 (1936).  
Drechsler, F.: Zur Mineralführung und Chemie der Oberpfälzer Flußspatgänge; N. Jb. Min. Abt. A 1 53 (1926).  
Fischer, G.: Über das Grundgebirge der Bayerischen Ostmark. Jb. d. Preuß. Geol. Landesanstalt 59 (1939).  
Flurl, M.: Beschreibung der Gebirge von Baiern und der oberen Pfalz. 1792.  
Gümbel, C. W. v.: Geognostische Beschreibung des ostbayerischen Grenzgebirges. Gotha 1868.

<sup>1)</sup> Vgl. auch W. K. Finn: Die Flußspataufbereitung in Deutschland und im Vergleich zu Nordamerika; Erzmetall 6 (1953), S. 13/19.

# URANVORKOMMEN IN BAYERN

VON DR. H. ZIEHR, SCHWANDORF\*)

Seit einigen Jahren befaßt man sich in Bayern mit der bergmännischen Erschließung von bereits bekannten Uranvorkommen. Durch systematische Prospektionsarbeiten konnten neue, noch nicht bekannte Vorkommen sowie zahlreiche Uranfundpunkte festgestellt werden. Über die Ergebnisse dieser Arbeiten, besonders über die Uransuche, ist bis jetzt nur wenig bekanntgeworden. Aus diesem Grund ist es zu verstehen, wenn in einigen, in letzter Zeit erschienenen Aufsätzen über Uranvorkommen und Prospektion in der Bundesrepublik die mangelhafte Uransuche in Westdeutschland kritisiert wurde. (Zeschke, „Die Atomwirtschaft“, Jhrg. I, S. 386—388.) Wenn dies auch z. T. zutrifft, so darf man jedoch nicht die Umstände vergessen, die einen Vergleich mit anderen, in der Uransuche erfolgreichen Ländern nicht zulassen.

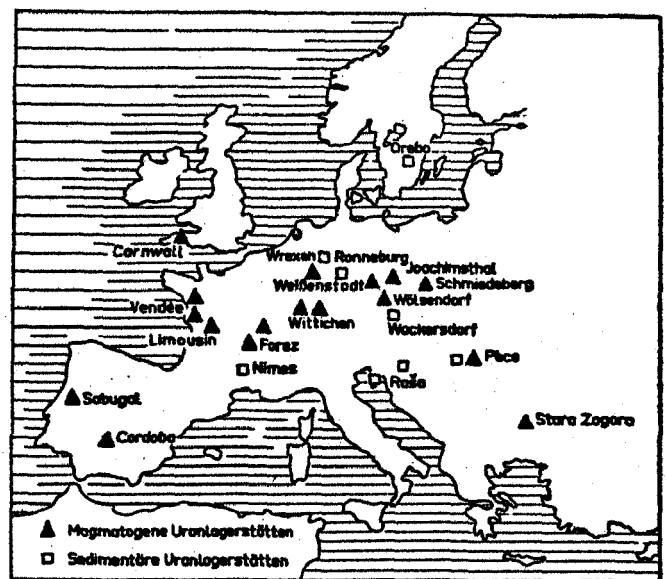
Untersuchungen zur Erforschung von Uranlagerstätten konnten, genauso wie die Arbeiten auf dem Gebiet der Atomtechnik, erst nach 1954 einsetzen. Einer der wichtigsten Faktoren ist jedoch, daß die Privatindustrie, die nach Ansicht des Bundes und der Länder die Suche und Erschließung von Uranvorkommen mit Hilfe finanzieller Unterstützung durch den Bund betreiben soll, bisher nur zögernd an diese Aufgabe heranging. Die Gründe für diese Zurückhaltung sind verschiedener Art. Mit der wichtigste Grund ist der, daß die Uranvorräte in einigen Ländern, wie Kanada, Südafrika, Amerika und Belgisch-Kongo, sehr groß und die zu erwartenden Rohstoffpreise so gering sind, daß sich nach Ansicht erfahrener Fachleute eine jetzt erst beginnende Suche nach Uran in der Bundesrepublik nicht lohnen dürfte, vor allem, nachdem anscheinend nur wenig Uran vorhanden ist. Letzteres muß aber erst noch bewiesen werden. Französische Sachverständige führen z. B. an, daß 1945 in Frankreich fast keine Uranlagerstätten und keine Uranpecherz-Vorkommen bekannt waren. Eine systematische, vom französischen Staat weitgehend selbst durchgeführte Uransuche führte zur Entdeckung zahlreicher Uranvorkommen, so daß nach französischen Angaben 1957 300 t Uranmetall gewonnen werden sollen, 1975 will man 3000 t produzieren. Diese erfolgreiche Uransuche ist in erster Linie darauf zurückzuführen, daß man in Frankreich nach 1945 ein Programm zur Aufsuchung und Erschließung von Uranvorkommen aufstellte und dies in konsequenter Weise ständig vergrößerte und entsprechend finanzielle Mittel zur Verfügung stellte, so daß sich heute die Privatindustrie, die zum großen Teil die Uransuche betreibt, im wesentlichen auf diese Vorarbeiten stützen kann.

## ENTWICKLUNG DES URANBERGBAUES UND DER URANSUCHE IN BAYERN

In Bayern wurden bereits vor 150 Jahren Uranminerale — Uranlösser und Uranpecherz — gefunden. Diese Funde gerieten jedoch z. T. wieder in Vergessenheit. Im Jahre 1949 stieß man im Fichtelgebirge in einem während des letzten Krieges begonnenen Zinn-Erz-Untersuchungsbetrieb auf Uranlösser, deren Verbreitung man weiter untersuchte. Daraus entwickelte sich ein ausgedehnter Versuchsbergbau auf Uran am Rudolfstein bei Weißenstadt. Es ist dies bisher das einzige Uranbergwerk in der Bundesrepublik, das für einen Abbau vorgerichtet ist.

\*) Bayerische Braunkohlen-Industrie A.G.

In den Flußspatgruben von Wölsendorf in der Oberpfalz wurden um 1800 die ersten Uranlösser und um 1804 erstmalig Uranpecherz gefunden. Das häufige Auftreten von Uranerzen im Flußspat war somit bekannt, so daß 1949, als Uran als ein dem Staat vorbehaltenes Mineral in das Bayerische Berggesetz aufgenommen wurde, eine Grube den Nachweis führen konnte, daß Uran bereits vorher festgestellt worden war und damit vom Grundeigentümer gewonnen werden konnte. Die uranerzführenden Flußspatgruben konnten sich nach 1949 nicht in dem Maß



Uranvorkommen in Europa  
H. Ziehr

mit Uranuntersuchungen beschäftigen, wie dies vielleicht von staatlicher Seite erwünscht gewesen wäre. Es waren einerseits keine der 1950 und 1951 gestellten Urankonzessionen erteilt — dies erfolgte erst im Januar 1957 —, andererseits war und ist auch heute noch nicht die Sicherheit vorhanden, daß das geförderte Uran zu einem garantierten Preis vom Bund oder einer anderen Stelle abgenommen wird. Wenn man berücksichtigt, daß die Gänge auf Flußspat abgebaut werden, dessen Preis infolge der internationalen Konkurrenz seit 1952 gesunken und nicht wie viele andere Erze gestiegen ist, so ist es zu verstehen, daß jeglicher Anreiz zu einer produktiven Uranförderung fehlt. Wenn einige der Flußspat-Firmen trotzdem umfangreiche bergmännische Untersuchungen der Gänge sowie Aufbereitungsversuche mit Uranerzen machten, so ist dies ein besonderes Verdienst der zuständigen Grubengesellschaften. Diese Untersuchungen brachten den Nachweis, daß Erze mit Durchschnittsgehalten von einigen tausend Gramm Uran pro Tonne vorliegen, aus denen sich das Uran auf chemischem Wege sehr gut gewinnen läßt. Es sind neben den Uranerzergängen im Schwarzwald die einzigen Vorkommen mit U-Gehalten über 0,1%. Dies ist der Mindestgehalt, den Uranerze in den angelsächsischen Ländern haben müssen, um wirtschaftlich interessant zu sein. In einem weiteren Untersuchungsstadium soll hier mit

Hilfe von Bundesmitteln festgestellt werden, welche Uranvorräte vorhanden sind.

Während man in Weißenstadt und Wölsendorf bereits bekannte Uranfundpunkte bergmännisch untersuchen konnte, machte es sich ein großer bayerischer Energieversorgungsbetrieb zur Aufgabe, nach neuen Uranvorkommen für eine evtl. Kernenergieversorgung zu suchen. Ein solches Vorhaben ist wesentlich schwieriger und stellt größere Probleme als die Aufschließung bereits bekannter Uranvorkommen. Bei der Uransuche ist vor allem nicht vorauszu- sehen, ob ihr Erfolg beschieden ist. Auch sind für eine großräumige Uransuche nicht unerhebliche Investitionen notwendig. Damit wächst das Risiko für den Uransuchenden. Es fehlte anfangs an geeigneten Strahlensuchgeräten für die Uranprospektion im Gelände, wie auch an ausgebildeten Prospektoren, Untersuchungsmethoden und Hinweisen, wo und wie Uran zu finden ist. Die an der Uranprospektion interessierten Firmen standen daher vor Neuland und mußten erst diese Schwierigkeiten überwinden und Erfahrungen sammeln, bevor mit der eigentlichen Uransuche im großen Umfang begonnen werden konnte. Alle diese Gegebenheiten muß man berücksichtigen, wenn man den heutigen Stand der Uransuche und die Erschließung von Lagerstätten in der Bundesrepublik beurteilen will.

### URANHÖFFIGE GEBIETE IN BAYERN

Die bis jetzt in Bayern bekannten Uranvorkommen und Fundpunkte liegen, bis auf einige Ausnahmen, im ostbayerischen Kristallin oder an dessen Rand. Es ist dies ein Gebiet, das geologisch zum variszischen Gebirge gehört, an das die Mehrzahl der europäischen Uranvorkommen gebunden ist.

Die Uranvorkommen im ostbayerischen Kristallin bilden die Fortsetzung der böhmisch-sächsischen Uranprovinz, von der besonders die Uranerzgänge von Joachimsthal und Johanngeorgenstadt bekannt geworden sind. Die bayerischen Vorkommen sind nicht so groß und reich wie diese Ganglagerstätten und unterscheiden sich auch genetisch von ihnen. Nur die uranpecherzführenden Flußspatgänge von Wölsendorf zeigen eine Ähnlichkeit mit den böhmisch-sächsischen Uranpecherz-Lagerstätten. Bei den anderen Uranvorkommen im Fichtelgebirge und Oberpfälzer Wald handelt es sich um uranglimmerführende Granite, deren Urangehalte im Durchschnitt zehnmal niedriger liegen als die der uranpecherzführenden Gänge. Letztere sind damit auch wirtschaftlich interessanter. Die Wirtschaftlichkeit der Vorkommen ist somit im wesentlichen von der Art des Lagerstättentyps, hier z. B. ob Gang oder vererzte Granitklüfte, abhängig. Ganz besonders zeigt sich dies bei den uranerzführenden Feldspat-Quarz-Phosphat-Pegmatiten, die in großer Zahl im ostbayerischen Kristallin verbreitet sind. Diese linsen- oder stockförmigen Körper, die im wesentlichen auf Feldspat abgebaut werden, führen nur sporadisch Uranminerale. Die Urangehalte dieser Erze können örtlich bis 1% U betragen, jedoch sind die Vorräte sehr gering, so daß sich ein Abbau auf Uran nicht lohnt. Mehrere Granitmassive in der Oberpfalz und im Bayerischen Wald enthalten Uran in feinsten Verteilung, die Vorräte sind relativ groß, die Durchschnittsgehalte mit bis 100 g U/t zu niedrig, gemessen an den hohen bergmännischen Gewinnungskosten. Wesentlich günstiger liegen die Verhältnisse bei den uranhaltigen Sedimenten, die 1955 durch Prospektionsarbeiten erstmalig in Bayern gefunden wurden. Durch Bohrungen konnten u. a. im Braunkohlen-Tertiär von Wackersdorf bei Schwandorf/Bay. uranhaltige Horizonte mit U-Gehalten von 100—4500 g/t festgestellt werden. Aber auch in geologisch älteren Schichtablagerungen wurden seit 1954 in der Oberpfalz, in Mittelfranken sowie in Schwaben Uran nachgewiesen. Diese Funde bilden die Grundlage für weitere systematische Uranuntersuchungen in sedimentären Gesteinen,

über deren Uranhöffigkeit, im Gegensatz zu den kristallinen Gesteinen, bisher noch wenig bekannt war.

Uran konnte somit in verschiedenen primären und sekundären Verbindungen und Ablagerungen in Gesteinen nachgewiesen werden. Genetisch betrachtet, handelt es sich um magmatische und sedimentäre Vorkommen. Die magmatischen finden sich in kristallinen Gesteinen besonders im Bereich von Graniten. Es sind primäre Bildungen; Uran tritt in Gängen, auf Klüften im Granit, fein verteilt im Granit und örtlich in Pegmatitkörpern angereichert auf. Im Laufe der Erdgeschichte wurden diese uranführenden Gesteine z. T. durch Wind und Wasser abgetragen, die uranhaltigen Lösungen wanderten und wurden zusammen mit den Sedimenten abgelagert, oder sie drangen nachträglich in diese ein, wie z. B. in die tonreichen Braunkohle-Partien. So entstanden sekundäre Lagerstätten, in denen sich häufig das Uran in größeren Konzentrationen angereichert findet als in den primären Vorkommen.

### DIE EINZELNEN URANVORKOMMEN

Unter den bisher in Bayern festgestellten Uranlagerstätten sind, abgesehen von den zahlreichen Mineralvorkommen, die nur als Fundpunkte angesprochen werden, vier, die bergmännisch untersucht sind bzw. werden.

Tabelle 1

Vorkommen	Lagerstätte und Erzführung	Durchschnittsgehalt Gramm U/Tonne*)
Wölsendorf Weißenstadt	Flußspatgänge mit Uranpecherz Granit mit Uranglimmer auf Klüften	2000—6000 650
Floessenbürg	Granit mit Uranglimmer auf Klüften	250—550
Wackersdorf	Braunkohle, Uran adsorptiv gebunden Asche	300—400 600—800

\*) Chemische Uranbestimmungen.

### DIE URANPECHERZHALTIGEN GÄNGE VON WÖLSENDORF

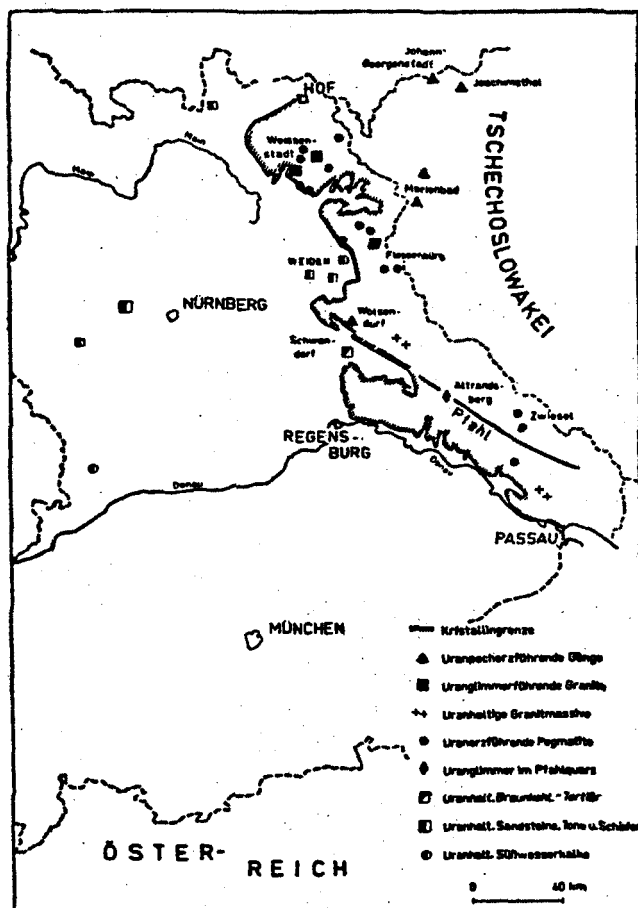
Diese sind bisher die einzigen Lagerstätten in Bayern, in denen Uranpecherz abbauwürdig vorkommt. Wenn diese Vorkommen hinsichtlich ihrer Vorräte auch noch nicht genau untersucht sind, so kommt ihnen doch eine besondere wirtschaftliche Bedeutung zu, denn analoge Uranerzgänge mit Flußspat baut man schon seit einigen Jahren in Frankreich mit Erfolg auf Uran ab. Von den Silber, Kobalt, Nickel und Wismut führenden Uranerzgängen im Erzgebirge unterscheiden sich die Wölsendorfer Flußspatgänge durch ihre Mineralführung. Als Hauptmineral tritt in Wölsendorf Flußspat, Quarz und Schwespat sowie Karbonate, untergeordnet Uranpechblende und sekundäre Uranminerale, auf; Silber und Wismut-Minerale fehlen.

Von den ca. 30 abbauwürdigen Flußspatgängen im Wölsendorfer Revier konnten bis jetzt in fünf Uranerze nachgewiesen werden, z. T. bis zu einer Tiefe von 180 m. Zwei Gangvorkommen wurden von zwei verschiedenen Grubengesellschaften bergmännisch und aufbereitungsmäßig untersucht. Auf Grund der positiven Ergebnisse sind weitere Untersuchungsarbeiten geplant.

Die schwarz-graue, kugelig-schalige Uranpechblende tritt in Reicherzonen innerhalb der Flußspatgänge auf, besonders an der Grenze Flußspat — Nebengestein. Das Nebengestein setzt sich aus rotem Granit und aus Gneisen zusammen, die häufig von Uranpecherz-Gängen bis 10 cm Mächtigkeit durchzogen sind. Die Uranpechblende ähnelt in ihrer kugelig-schaligen Ausbildung der Pechblende von Joachimsthal und Wittichen.

Im Wölsendorfer Revier besteht die durchaus berechtigte Hoffnung, daß sich die Uranführung in größerer Tiefe fortsetzt und weitere uranhaltige Flußspatgänge, die sich durch ihre Stinkspatführung, einem radioaktiv umgewandelten schwarzen Flußspat, auszeichnen, aufgefunden werden.

Die Gewinnung der Uranerze aus dem Flußspat bereitet gewisse Schwierigkeiten, da ein gesonderter Abbau unter Tage wegen der Flußspatgewinnung nicht erfolgen kann. Die Uranerze müßten daher über Tage durch mechanische Trennung oder durch Handklauben vom Flußspat geschieden werden; auf diese Weise erfolgt zugleich eine Voranreicherung des Erzes.



Uranvorkommen und Fundpunkte in Bayern  
H. Ziehr

#### URANVORKOMMEN VON WEISSENSTADT UND LEUPOLDSDORF/FICHELGEIRGE

Uran tritt hier in Form von Kupfer- und Kalk-Uranglimmer, dem Torbernit und Autunit, auf Klüften innerhalb von Greisenzonen im Granit auf. Es findet sich auch Uranpecherz in kleinen Kristallen unregelmäßig im Granit eingesprengt. Zusammen mit Wolfram- und Zinnerzen, Spuren von Kupfer-, Arsenkies und Flußspat, stellt diese Lagerstätte einen besonderen Typus dar, der in der Lagerstättenkunde als pneumatolytisch-hydrothermal bezeichnet wird. Es konnten bis jetzt mehrere uranföhrnde Greisenzüge bis zu einer Tiefe von 200 m nachgewiesen werden. Weite Areale des einige hundert Quadratkilometer großen Granitgebiets erwiesen sich an der Oberfläche als uranhöufig. Wie weit sich die Uranführung in größere Teufe fortsetzt, ist unbekannt, da für Lagerstätten dieses Typus noch keine Erfahrungen vorliegen. Damit wächst das Risiko auf einen erfolgreichen Bergbau und voraussichtlich auch die bergmännischen Gewinnungskosten.

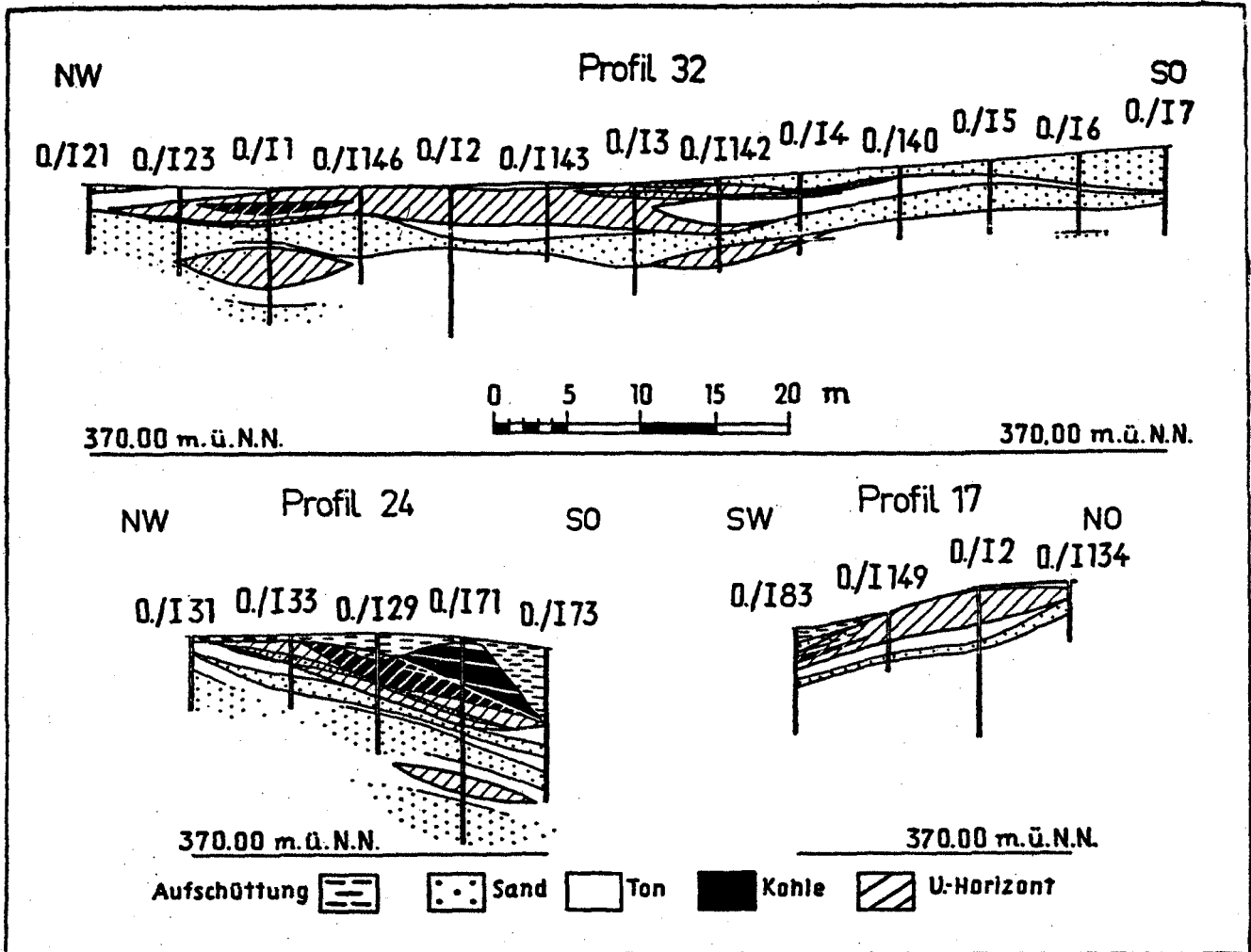
Die Weiterverarbeitung der uranglimmerhaltigen Granite erfolgt auf chemischem Wege. Das Uran läßt sich fast vollständig durch saures Laugen aus dem Granit gewinnen.

#### URANVORKOMMEN VON FLOSSENBURG IM OBERPFALZER WALD

Ähnlich wie im Fichtelgebirge liegen die Verhältnisse beim uranglimmerführenden Granitmassiv von Flossenbürg. In dem 60 qkm großen Granitkörper wurde an über 20 verschiedenen Stellen, hauptsächlich in Steinbrüchen, Uranglimmer auf Klüften und im Granit festgestellt. Es handelt sich hier um Kalzium-Uranglimmer, den Autunit, der im Gegensatz zum Torbernit beim Bestrahlen durch ultraviolette Licht intensiv grün fluoresziert und auf diese Weise bei der Prospektion sehr leicht gefunden werden kann. Die Urangelhalte von Schlitzproben betragen 250—550 g U/t. Man muß jedoch berücksichtigen, daß ein Teil der Uranglimmer in den Steinbrüchen und noch mehr in den seit einigen hunderttausend Jahren freiliegenden Felsen an der Erdoberfläche durch die Atmosphärien weg gelöst wurden, so daß die Urangelhalte solcher Proben sehr niedrig sind bzw. häufig überhaupt kein Uran an der Tagesoberfläche mehr gefunden werden kann. Aus diesem Grund sind Bohrungen und bergmännische Aufschlußarbeiten notwendig, um einen Überblick über die Urangelhalte und Vorräte zu bekommen. Chemische Laugversuche mit uranglimmerführendem Granit ergaben, daß sich das Uran, ähnlich wie im Fichtelgebirge, nahezu vollständig herauslösen läßt, so daß aufbereitungsmäßig keine zu großen Schwierigkeiten bestehen. Die bevorstehenden bergmännischen Untersuchungen werden allerdings wie im Fichtelgebirge kostspielig und schwierig sein.

#### URANHALTIGES BRAUNKOHLEN-TERTIAR VON WACKERSDORF/OPF.

Das Auftreten von Uran in der Wackersdorfer Kohle war im Gegensatz zu den anderen Vorkommen vorher nicht bekannt. Durch Radioaktivitätsmessungen mittels Scintillometergeräten bekam man im März 1955 die ersten Hinweise für das Vorhandensein von Uran. Es war dies das erstmal, daß man in Bayern Uran in der Kohle und damit in Sedimenten fand. Die weiteren systematischen Messungen ergaben, daß sich die Verbreitung des Urans auf die tonigen Kohlepartien an den Beckenrändern und im Liegenden der Kohlenmulden beschränkte. Es handelt sich um eine für die Dampfkraftzeugung bzw. Brikettherstellung nicht brauchbare Kohle, die deshalb nicht abgebaut wurde. Die normale Braunkohle ist dagegen uranfrei. Ähnlich wie in den uranhaltigen Ligniten in Süd-Dakota (USA) ist das Uran in der Kohle von Wackersdorf makro- und mikroskopisch nicht erkennbar. Es tritt nicht in Form von Mineralien auf, sondern ist adsorptiv an tonige Kohle, an sandige Tone und teilweise auch an reine Tone gebunden. Bei den weiteren Untersuchungen zur genaueren Erforschung der Lagerstätte konnte man sich nicht auf sichtbare Leit-horizonte stützen, sondern man war gezwungen, alle uranhöufigen Teile der Braunkohlen-Lagerstätte mit einem engmaschigen Bohrgnetz abzu bohren und die dabei gewonnenen Bohrproben radiometrisch und chemisch zu untersuchen. Auf diese Weise bekam man ein genaues Bild über die Verteilung des Urans in der Kohle. Es liegen 0,2—7,0 m mächtige Uranhorizonte vor. Die Urangelhalte schwanken zwischen 50 und 4500 g U/t. Die abbauwürdigen Feldestelle mit über 100 000 t tonig-sandiger Kohle haben Durchschnittsmächtigkeiten von 1,5—2,5 m und im Mittel Urangelhalte von 300—400 g U/t. Außerdem wurden einige hunderttausend Tonnen uranhaltige Sande und Tone gefunden, die wegen ihres niedrigen Urangelhaltes von unter 100 g U/t vorläufig nicht abbauwürdig sind. Die bisher festgestellte uranföhrnde Braunkohle ist im Tagebau gewinnbar; entsprechend sind die bergmännischen Gewinnungs-



Schnitte durch die erbohrten Uranhorizonte im Braunkohlentertiär von Wackersdorf (Opf.)

kosten niedrig, und es ist damit, trotz der geringen U-Gehalte, eine gewisse Wirtschaftlichkeit gegeben. Die Weiterverarbeitung der uranhaltigen Kohle erfolgt über den Weg der Verbrennung. Die dabei gewonnene Asche hat einen doppelt so hohen U-Gehalt als das Ausgangsmaterial; der U-Gehalt beträgt im Mittel 650–850 g U/t in der Asche. Aus dieser läßt sich das Uran durch saures Laugen gewinnen. Hier treten zwar vorerst noch gewisse Schwierigkeiten auf, vor allem, wenn die Kohle bei zu hoher Temperatur verbrannt wird.

#### URANFUNDE IN SEDIMENTAREN GESTEINEN

Noch vor dem Auffinden von Uran in der Kohle wurde mit der Uranprospektion in Sedimenten der Oberpfalz begonnen, die später auf andere Gebiete Nordbayerns ausgedehnt wurde. Für diese Untersuchungen lagen keine Anhaltspunkte vor, wo Uran zu suchen ist, wie z. B. im Kristallin. Um so überraschender war es, als bereits die ersten Arbeiten positive Ergebnisse brachten.

Gemessen an den zur Verfügung stehenden wenigen Geländescintillometern, die nur einen beschränkten Einsatz zuließen, sind die Ergebnisse in den Sediment-Gesteinen zufriedenstellend. Es wurden zwar noch keine abbauwürdigen Lagerstätten entdeckt; dies hatte man auch nicht erwartet, denn es lagen vorher keine Hinweise über uranföhrnde Sedimente vor. Die Uranfunde zeigen, daß geologisch verschiedene alte Sediment-Gesteine in Nordbayern übernormale Urankonzentrationen enthalten. Es besteht durchaus die Möglichkeit, weitere uranföhrnde Sedimente, vielleicht mit wirtschaftlich interessanten Urangelalten, zu finden. Hier bieten sich z. T. größere Aus-

sichten für Uranfunde als im Kristallin Ostbayerns, das hinsichtlich seiner Uranföhrung in großen Zügen erforscht ist.

Tabella 2

Geologische Formation	Gesteinsart	Fundort	Durchschnittsgehalt Gramm U/Tonne <sup>1)</sup>
Rotliegendes	Ton	Oberpfalz	100–200
	Kohlenschleifer	Oberfranken	50–100
Permotrias	sandige Tone	Oberpfalz	100–200
		Oberpfalz	50–100
Keuper	Arkose	Oberfranken	50–150
	tonige Sande	Mittelfranken	150–500
	tonige Sande	Mittelfranken	70
Tertiär <sup>2)</sup>	Süßwasserkalk	Schwaben	100–250

<sup>1)</sup> Chemische Uranbestimmungen.

<sup>2)</sup> Fund mittels Scintillometer durch Dipl.-Physiker Trapp, Geophysikalisches Institut München.

Die zukünftige Uransuche muß regional und systematisch betrieben werden. Hierzu ist ein umfangreicher Einsatz von Prospektoren mit Strahlensuchgeräten notwendig. Man darf jedoch nicht sofort große Erfolge erwarten. Das Beispiel der Uransuche in Frankreich zeigt uns, daß erhebliche finanzielle Mittel und eine Zeit von einigen Jahren notwendig waren, bis man Lagerstätten mit größeren Uranvorräten gefunden hatte. Diese Tatsachen sollte man auch bei uns berücksichtigen, wenn man über den Stand und den Erfolg der Uransuche in der Bundesrepublik urteilen will.

# Zum Sammeln radioaktiver Mineralien

Henning von Philipsborn, Regensburg



*Pioniere bei der Erforschung der Radioaktivität: Henri BECQUEREL (1852-1908) und Maria CURIE-SKLODOWSKA (1867-1934, rechts).*



Energiereiche, ionisierende Strahlung natürlichen Ursprungs ist allgegenwärtig in Raum und Zeit seit Entstehung des Kosmos und mag zur Entwicklung des Lebens auf der Erde beigetragen haben. Die energiereichste, härteste Strahlung, die sehr inhomogene kosmische Strahlung oder Höhenstrahlung (V.F. Heß 1912), prasselt Tag und Nacht aus dem Weltraum auf uns herab und nimmt in größerer Flughöhe sehr stark zu: So zeigt ein Geiger-Müller - Zähler in 10.000 m Höhe das 20-fache und mehr an Strahlung an als an der Erdoberfläche.

Auf der Erde sind natürlich instabile, zerfallende Atome – z.B. die Radionuklide (= strahlende Atomkernsorten) der Elemente Uran, Thorium und des lebenswichtigen Kaliums – nicht nur in eigenständigen Mineralien, sondern auch als Spurenelemente in vielen Stoffen, auch Lebensmitteln, enthalten. Ein Liter Milch enthält 1,3 g Kalium und somit 43 Becquerel Kalium-40.

Ein Mensch enthält ca. 150 g Kalium, wobei sich im Körper pro Sekunde rund 4500 Zerfälle von natürlichem radioaktivem Kalium ereignen. Sportlich aktive Menschen haben mehr kaliumreiches Muskelfleisch, sie sind also auch radioaktiver. Somit ist die unbelebte und die belebte Natur ständig von außen der Höhen- und der Kernstrahlung und von innen der Kernstrahlung ausgesetzt. Über die Atemluft und evtl. Wasser nehmen wir strahlendes Radon und Radonzerfallsprodukte in uns auf. Man spricht

Vor hundert Jahren, im Februar 1896, beobachtete Henri BECQUEREL (1852-1908) in Paris die Schwärzung lichtdicht verpackter Photoplaten durch chemische Uranverbindungen und entdeckte so eine neue Art durchdringender Strahlung. Es begann ein neues Zeitalter der Physik und Chemie. In zweijähriger harter Arbeit gelang es Maria CURIE-SKLODOWSKA (1867-1934), aus dem Uranmineral Pechblende aus St. Joachimsthal (Jáchymov/CR) zwei neue Elemente anzureichern, Polonium und Radium; für ihre viel stärkere Strahlentätigkeit prägte sie den Namen *Radioaktivität*. Wie die Ende 1895 von Conrad Wilhelm RÖNTGEN (1845-1923) in Würzburg entdeckte "*X-Strahlung*" bringt auch die "*Uranstrahlung*", heute *Kernstrahlung* genannt, Leuchtschirme zum Fluoreszieren und wirkt ionisierend. Die energiereiche Strahlung erzeugt aus elektrisch neutralen Atomen und Molekülen somit Ionen und Elektronen, die kleinsten Träger elektrischer Ladung. Dadurch wird in Luft und in Halbleitern die elektrische Leitfähigkeit erhöht. Dies ermöglicht die Entwicklung sehr empfindlicher Nachweis- und Meßgeräte für *ionisierende Strahlung*.\*

\* Man vermeide den sprachlich unschönen Ausdruck "*radioaktiv*" (= strahlentätige) Strahlung.

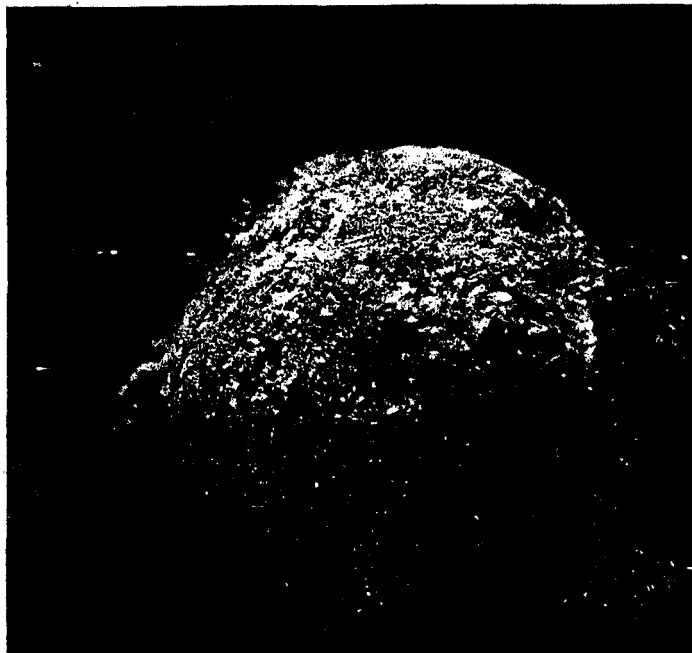
Autorenadresse und Literaturhinweise zu diesem Artikel finden Sie auf Seite 35.

von äußerer und von innerer Strahlenexposition. Die Summe der beiden kann von Ort zu Ort und je nach Lebensgewohnheiten bis zu einem Faktor 5 schwanken. Erst bei höheren Werten ist es sinnvoll, von einer Strahlenbelastung zu sprechen.

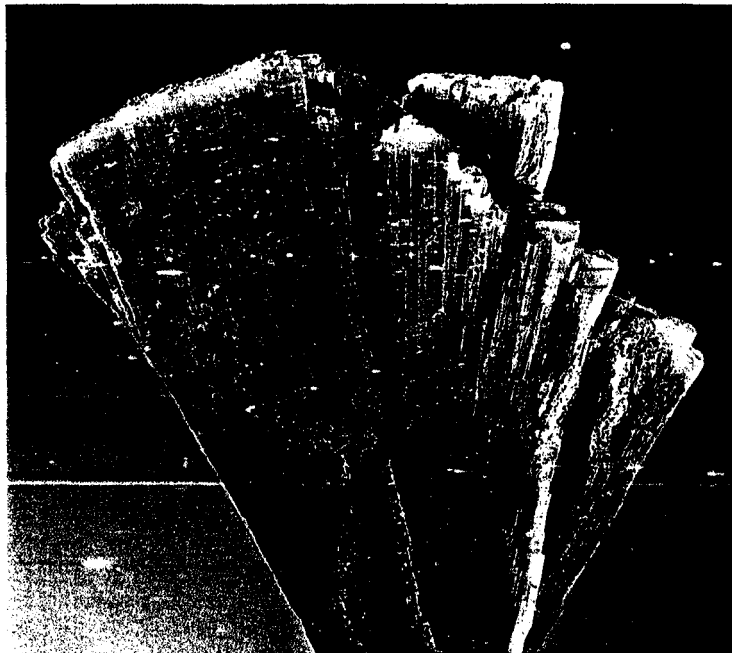
## Sammeln von Uranmineralien – Reiz und Gefahr

Bei Sammlern und Liebhabern von Mineralien sind zahlreiche Uranmineralien wohl bekannt wegen ihrer prächtigen Farben gelb, grün, orange (z.B. Wölsendorfite), wegen ihrer schönen Kristallformen (z.B. Torbernit), oder wegen ihrer kräftigen Fluoreszenz (z.B. Autunit). Es gibt rund 200 Uranmineralien in vielen Klassen der kristallchemischen Systematik, darunter Oxide, Hydroxide, Carbonate, Sulfate, Phosphate, Arsenate, Vanadate und Silikate. Deshalb finden sich Uranmineralien oft in systematischen Sammlungen. Uranmineralien sind ganz typisch für gewisse Fundorte und Regionen, so Hagendorf und Wölsendorf in der Oberpfalz, Fichtelgebirge, Schwarzwald, sächsisches und böhmisches Erzgebirge, Frankreich, Canada, Zaire. Deshalb enthalten viele Regionalsammlungen Uranmineralien. In seltenen Fällen werden Uranmineralien wegen ihrer Radioaktivität gesammelt, als praktische Objekte





*Von der Typlokalität: Wölsendorfite, ein Blei-Uranyl-Hydroxid aus der Grube Johannesschacht, Wölsendorf, Oberpfalz. Bildbreite 8 mm. Foto: Werner Lieber.*



*Seltenes Systematikmineral: Arsenuranospathite. 1.5 cm (!) hohes Kristallaggregat des Aluminium-Uranyl-Arsenates. Krunkelbachtal bei Menzenschwand, Südschwarzwald. Foto: Werner Lieber.*

zum Selbststudium oder zur Lehre der vielfältigen, interessanten und wichtigen Erscheinungen der Radioaktivität.

Mineralien, die Uran und Thorium enthalten, sind radioaktiv. Solche Mineralien wecken daher bei vielen Menschen negative Vorstellungen von Radioaktivität und Gefährdung von Leib und Leben. Sammlungen sind schön und lehrreich. Können wir die positiven Vorstellungen von Sammeln und Sammlungen auch auf radioaktive Mineralien in Sammlungen übertragen? Ja! Es sind allerdings einige Empfehlungen für Sammeln, Umgang, Aufbewahrung und Entsorgung radioaktiver Mineralien zu beachten. Diese ergeben sich aus einfachen Kenntnissen über Radioaktivität und die verschiedenen Strahlungsarten, deren Vorkommen, Wirkungen, Messung und Bewertung, sowie offenkundigen mechanischen Eigenschaften der Mineralien, Erze und Gesteine, wie fest oder krümelig.

## In der Natur weit verbreitet: Uran und Thorium

Uran und Thorium sind keine seltenen chemischen Elemente. Der mittlere Gehalt der Erdkruste beträgt 2.7 Gramm pro Tonne (ppm = parts per million) für Uran und 8.5 ppm für Thorium. Das ist gleich viel oder deutlich mehr als für die bekannteren Elemente Zinn (3 ppm) oder

Silber (0.06 ppm). Beim radioaktiven Zerfall von Uran und Thorium bis zum inaktiven Blei (siehe Zerfallsreihen) wird Energie frei. Schon 1904 erkannte Ernest RUTHERFORD (1871-1937), daß es die radiogene Wärme ist, welche die Energiebilanz der Erde aufrecht erhält und – neben der Sonnenstrahlung – seit mindestens einer Milliarde Jahre für wohnliche Temperaturen auf der Erde sorgt.

In der 3. Auflage des Buches "Minerale – Bestimmen nach äußeren Kennzeichen" (HOCHLEITNER *et al.* 1996) sind von 487 aufgenommenen Mineralien immerhin 48 radioaktiv. 27 enthalten Uran und/oder Thorium in der chemischen Formel als Hauptbestandteil (z.B. Autunit), und 21 als Nebenbestandteil, d.h. in mehr oder weniger starker Substitution eines Hauptelementes – z.B. Zirkon  $Zr[SiO_4]$  mit Thorium anstelle von Zirkonium.

Bei radioaktiven Mineralien, Erzen oder Gesteinen ist stark-strahlend, stark-kontaminierend und stark radon-exhalierend nicht immer dasselbe und daher zu unterscheiden:

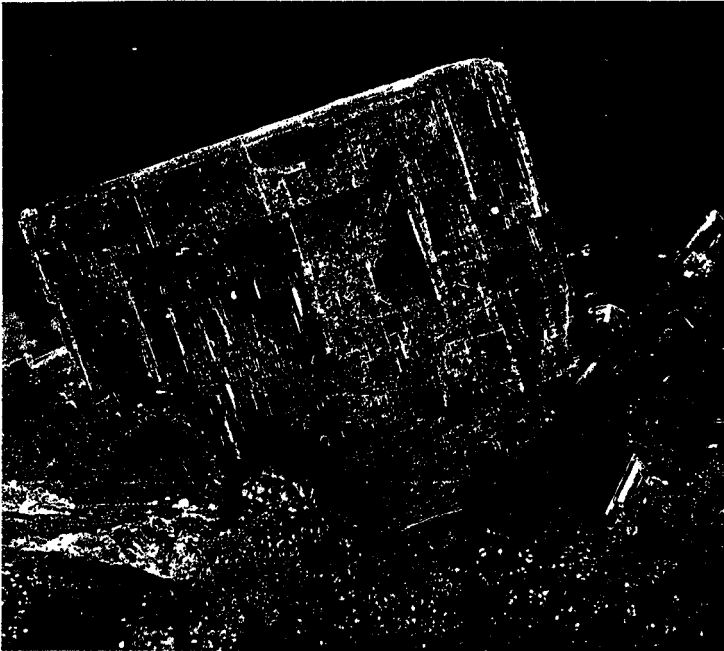
- **Stark-strahlend** sind Stücke z.B. von *Pechblende*, bei denen mit normalen Strahlungsmeßgeräten ein hoher Anteil von durchdringender, weitreichender Gammastrahlung beobachtet wird, wie sie von Radium, nicht aber von Uran ausgesandt wird. Radium ist ein Zerfallsprodukt von Uran. Radium findet sich in geologisch alten Uranmineralien. Geologisch junge Uranmineralien enthalten weniger Radium. Chemisch aufgearbei-

tetes Uranmetall, Uranverbindungen, Uranpigmente auf Fliesen oder Urangläsern enthalten kein oder kaum Radium. Starkstrahlend ist massive, hochprozentige primäre Pechblende.

Schwach-strahlend sind dünne Beläge von jungen Sekundärmineralen. Die Absetzbecken von Uranerzaufbereitungsanlagen, z.B. in Sachsen und Thüringen, enthalten alles Radium der aufbereiteten Uranerze, allerdings verdünnt in großen Mengen von Gesteinsmehl (das dann aber kontaminierend und radon-exhalierend sein kann, s.u.).

- **Stark-kontaminierend** ("verschmutzend") und damit bei sorgloser Handhabung gefährlich zur Inkorporation (Aufnahme in den Körper) sind *Uran glimmer* (Torbernit, Autunit). Wegen ihrer vollkommenen Spaltbarkeit bilden sich leicht kleine, sich verstreuernde Partikel. Das gleiche gilt für die zahlreichen erdigen und krümeligen sekundären Uranmineralien, selbst in dünnen Belägen. Problematisch sind auch radioaktive Schwermineralsande, wenn sie hohe Anteile von uranhaltigem Zirkon oder thoriumhaltigen Monazit enthalten.

- **Stark radon-exhalierend** (gas-abgebend) sind radiumhaltige und zudem hochprozentige und poröse Proben (z.B. verwitterte Stücke und Uranglimmer), großflächige Beläge oder große Volumina schwach radioaktiver Stoffe, darunter auch gewisse natürliche und technische Baumaterialien. Radon hat als "schleichendes Umweltgift" Schlagzeilen in der



*Intensive Farbe: Torbernit, ein Kupfer-Uranyl-Phosphat aus den Urangruben von Shinkolobwe – dem früheren Katanga – in Zaïve (ehemals Belgisch-Kongo). Bildbreite 1,5 cm. Foto: Werner Lieber.*



*Klassischer "Uranglimmer": Autunit-Kristalle bis 6 mm KL auf Rauchquarz. Steinbruch Bergen, Sächsisches Vogtland. Slg. Siegfried Schüler, Foto: St. Weiß.*

Tagespresse gemacht. Es verdient Interesse und in der Schrift "Radioaktivität und Strahlungsmessung" (PHILIPSBORN 1995) ist dem Radon das längste von 10 Kapiteln gewidmet, auch mit Angabe einfacher Schulversuche, wie Radon in jeder Luft und in jedem Wasser nachweisbar ist.

## "Goldene Regeln" für den Sammler

Für das Sammeln und die Handhabung radioaktiver Mineralien können sechs Empfehlungen aufgestellt werden:

1. – Mit Strahlungsmeßgerät arbeiten. Abschätzen, ob "stark" oder "schwach" strahlend. *Stark-strahlend* kann ein Stück genannt werden, wenn ein Strahlungsmeßgerät in 20 cm Entfernung das 20-fache oder mehr der normalen Umgebungsstrahlung anzeigt, also etwa so viel wie bei Flugreisen. Meßgeräte geben die Dosisleistung an, d.h. die Dosis pro Zeit. Diese ist mit der Aufenthaltsdauer zu multiplizieren, um die Dosis zu erhalten. Erst die Dosis ist ein Maß für die Wirkung.
2. – Radioaktive Stücke gehören nicht in die Hände von Anfängern und Kindern.
3. – Kontamination oder gar Inkorporation (z.B. von Staub!) vermeiden. Starkkontaminierende Stücke nicht direkt berühren, beim Hantieren nicht essen oder rauchen, danach Hände waschen.

4. – Zerkleinern von Stufen und alles, was Krümel und Staub erzeugt, vermeiden oder im Gelände am Fundort bzw. im Freien in einer geschützten Ecke ausführen.
5. – Stücke einzeln in dicht schließenden Kästchen oder Gläsern ablegen, um Verstreuen und späteres Berühren zu vermeiden.
6. – Jedes Kästchen, Glas, etc. vollständig beschriften: Mineralname, chemische Formel, Fundort, Datum und Vermerk ob stark, mittel oder schwach radioaktiv.

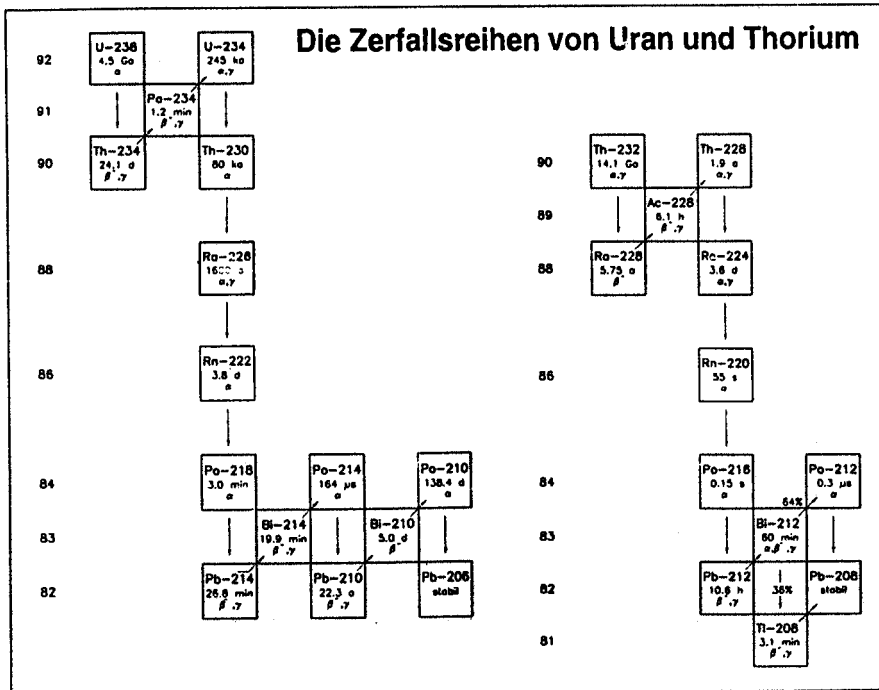
Für die Aufbewahrung und Ausstellung radioaktiver Stücke gelten nochmals sechs Regeln:

1. – Eher kleine als große, eher weniger als mehr Stufen ausstellen.
2. – Stark radioaktive Stufen nicht in Wohnräumen lagern oder ausstellen. Bei stark radonexhalierenden Proben (Uranglimmer!) gut lüften.
3. – Kindersicher verwahren, nicht an "Uneingeweihte" verschenken oder verkaufen.
4. – Abstand halten; kurze Aufenthaltsdauer und niedrige Aktivität erübrigen meist eine Abschirmung.
5. – Auch im Raum der Aufbewahrung und Ausstellung Strahlungsmeßgerät benutzen.
6. – Nicht unkontrolliert "entsorgen". Wenn möglich, an den Originalfundort zurückbringen. Wer nicht mehr erwünschte radioaktive Mineralien annimmt, ist zu klären.

## Drei Strahlungsarten mit unterschiedlicher Wirkung

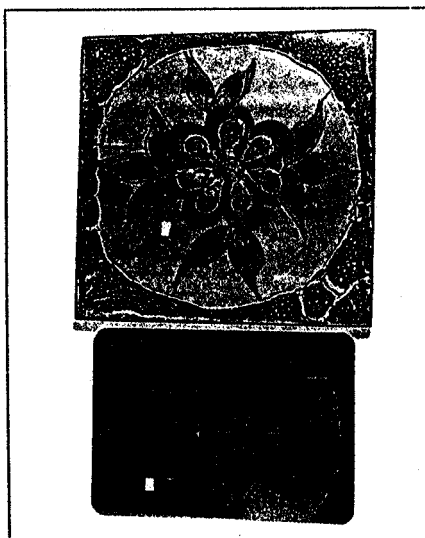
Zum Verständnis möglicher Gefahren durch radioaktive Mineralien und ihre Vermeidung sind 3 Punkte zu behandeln:

- 1. Uran und Thorium bilden **Zerfallsreihen**. In Mineralien mit Uran und Thorium sind deshalb nicht nur diese beiden Elemente enthalten, sondern auch deren Zerfallsprodukte. Wie die Abbildungen der beiden Zerfallsreihen von Uran-238 und Thorium-232 auf Seite 32 zeigen, handelt es sich um **Radionuklide** von 10 Elementen, nämlich Uran, Protactinium, Thorium, Actinium, Radium, Radon, Polonium, Wismut, Blei und Thallium. In den Abbildungen der beiden Zerfallsreihen stehen links die Ordnungszahlen (= Zahl der Protonen im Atomkern) der Elemente 92 bis 81. In jedem Quadrat steht das Kürzel für das Element und mit Bindestrich die Massenzahl (= Zahl der Protonen plus Zahl der Neutronen), darunter die Halbwertszeit. Die **Halbwertszeit** ist die Zeit, nach welcher von einer gegebenen Anfangszahl von instabilen Atomkernen die Hälfte zerfallen ist. Es steht *Ga* für *Giga annus* = Milliarden Jahre, *ka* für 1000 Jahre, *a annus* für Jahre, *d* *dies* für Tage, *min* für Minute, *s* für Sekunde, *µs* für Mikrosekunde (= millionstel Sekunde). In der dritten Zeile stehen die griechischen Buchstaben alpha  $\alpha$ , beta  $\beta$  und gamma  $\gamma$

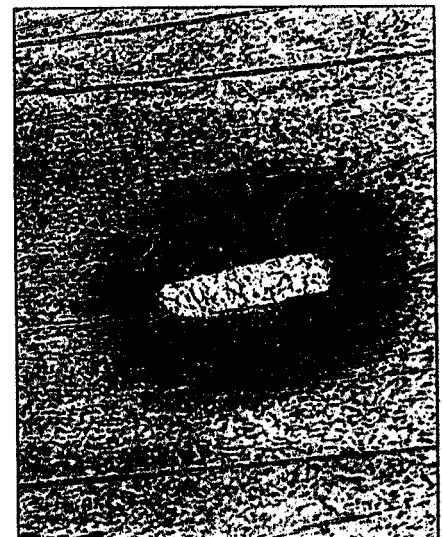


## Natürliche Strahlung aus Uran und Thorium

Zerfallsreihen der natürlich vorkommenden Isotope Uran-238 und Thorium-232. Zu den natürlichen Zerfallsprodukten zählen die Radionuklide von insgesamt 10 Elementen: Uran, Protactinium, Thorium, Actinium, Radium, Radon, Polonium, Wismut, Blei und Thallium. Links von den Zerfallsreihen stehen die Ordnungszahlen (= Zahl der Protonen im Atomkern) der Elemente 92 bis 81. In jedem Quadrat steht das Kürzel für das Element und mit Bindestrich die Massenzahl (= Zahl der Protonen plus Zahl der Neutronen), darunter die Halbwertszeit (vgl. Text S. 31).



Links: 20 cm große Dekorfliese mit uranhaltigen Pigmenten, wie sie noch Mitte der 1970er Jahre im Handel war. Darunter ein durch die (weiche) Strahlung der Uranfarben belichteter Film (Kodak X-Omat AR). Foto: Stefan Weiß.



Natürliche Strahleneinwirkung über Millionen Jahre (rechts): "Radioaktiver Hof" um einen – vermutlich thoriumhaltigen – Apatitstengel im gesteinsbildenden Biotit eines Glimmerschiefers aus dem Bayrischen Wald. Dünnschliff unter dem Polarisationsmikroskop, BB ca. 2 mm. Foto: Thomas Sperling.

für die betreffende Strahlenart (siehe unten).

– 2. Es gibt drei Arten der Kernstrahlung. Alphastrahlung und Betastrahlung bestehen aus Teilchen – die **Alphastrahlung** aus zweifach positiv geladenen Heliumkernen (Massenzahl 4), die **Betastrahlung** aus Elektronen (Massenzahl ca.  $1/2000$ , einfach negativ geladen). **Gammastrahlung** ist eine Wellenstrahlung wie Licht und Röntgenstrahlung. Alphastrahlung wird sehr leicht, schon von Papier absorbiert, Betastrahlung je nach ihrer Energie schon von 1 m Luft oder 5 mm Aluminium. Gammastrahlung hoher Energie ist sehr durchdringend, und erfordert cm-dicke Bleiabschirmung. Diese Unterscheidung der Durchdringungsfähigkeit ist für Nachweis und Messung der Strahlung und für den praktischen Strahlenschutz von großer Bedeutung.

Befinden sich Radionuklide außerhalb des menschlichen Körpers (sogenannte "externe Exposition"), so sind Alpha- und Betastrahler weniger gefährlich, da sie schon von der Luft, Kleidung oder Haut absorbiert werden, nicht jedoch die Gammastrahlung. Befinden sich Radionuklide aber im Körper ("interne Exposition"), so ist es umgekehrt: Alphastrahlung ist hier am gefährlichsten, da sie im Körper schon auf kurzem Weg absorbiert wird und bei hoher Dosis intensiv schädigt.

– 3. Wie selbst nur zur physischen Charakterisierung eines Menschen nicht eine Angabe, etwa das Alter, die Größe oder das Gewicht genügt, so benötigt man auch zur Charakterisierung und gar zur Bewertung radioaktiver Stoffe mehrere Angaben. Diese sollen kurz erläutert werden. Bei radioaktiven Stoffen zu cha-

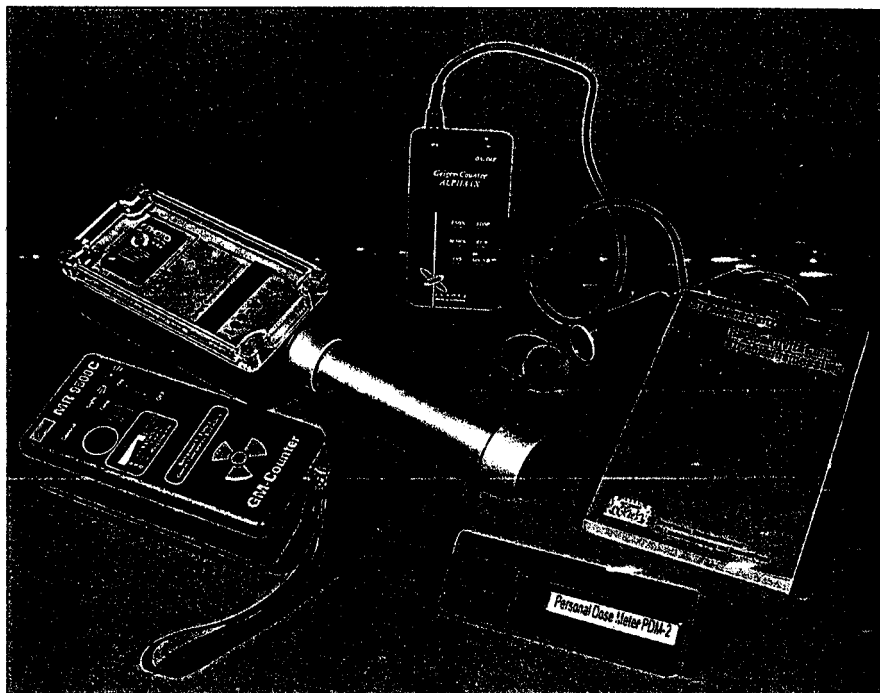
rakterisieren ist der Stoff als Quelle (Ausgangsort) der Strahlung und die Strahlung in ihren physikalischen und in ihren biologischen Wirkungen. Als Maß für die **Quellstärke des Stoffes** dient die physikalische Größe "**Aktivität**", das ist die Anzahl der Kernzerfälle pro Zeit mit der Einheit "**Becquerel**" (Bq), das ist ein Zerfall pro Sekunde (im zeitlichen Mittel). Bei der Aktivität ist die Art des radioaktiven Teilchens (das Radionuklid) mitanzugeben. Denn: Eine Aktivitätsangabe ohne Nennung des Radionuklids ist wie eine Angabe von Zusammenstößen im Verkehr, ohne Angabe ob Autos, Flugzeuge, Fahrräder oder Fußgänger zusammengestoßen sind. Die Aktivitätsmessung erfordert aufwendige Geräte und fachliche Erfahrung.

Leichter ist die **physikalische Wirkung von Kernstrahlung** mit den Größen

# Praktische Meßgeräte für Mineraliensammler

Palette verschiedener Strahlungsmessgeräte zur Messung von Alpha-, Beta- und Gamma-Strahlung. Abgebildet von links nach rechts sind der "Mini-Monitor", das Gerät "Mira", der Zähler "Alphaix Innova" und das Taschendosimeter "PDM-2", mit Anschaffungspreisen von 50 bis 1.500 DM (weitere Erläuterungen im Text). Foto: Stefan Weiß.

Die Broschüre "Strahlenschutz • Radioaktivität und Strahlungsmessung" (VON PHILIPSBORN 1995) kann man kostenlos beim Herausgeber anfordern: Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, Rosenkavalierplatz 2, 81925 München.

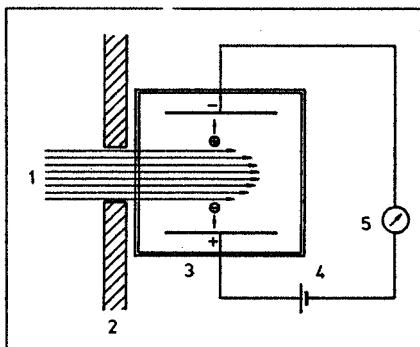


**Energiedosis und Energiedosisleistung** zu messen. Die Einheiten heißen Gray und Gray pro Zeit (Stunde, Jahr). 1 Gray ist 1 Joule (Energie) pro Kilogramm (Masse). 1 Gray ist eine sehr große Einheit. Eine Ganzkörperbestrahlung mit 5-10 Gray wirkt tödlich. Die Umgebungstrahlung beträgt ca. 70 nGy = 70 nanoGray (milliardstel Gray). Zur Messung der Energiedosis benötigt man unterschiedliche Geräte für Alpha-, Beta- und Gammastrahlung. Denn: Ein Thermometer macht noch keinen Arzt, ein Geiger-Müller-Zähler noch keinen Radiometer (Strahlenmesser)!

Für die biologische Wirkung ionisierender Strahlung heißt die Maßgröße "effektive Äquivalentdosis" und hat die Einheit 1 Sievert = 100 rem (alte Einheit). Diese Größe ist überhaupt nicht physikalisch meßbar, sondern kann nur auf Grund umfangreicher physikalischer, strahlenbiologischer und epidemiologischer Annahmen berechnet werden. Für von außen auf den ganzen Körper wirkende Gammastrahlung hat man festgesetzt: 1 Gray entspricht 1 Sievert. Für die von innen wirkende Strahlung inkorporierter radioaktiver Teilchen (Nuklide) ist zunächst deren auf die verschiedenen Körperorgane bezogene Aktivität nuklid-spezifisch zu messen und dann zu rechnen. Einfacher geht es nicht.

## Strahlenschutz am Beispiel Bayerns

Was sagt die Strahlenschutzverordnung dem Sammler radioaktiver Mineralien?



**Schema einer Ionisationskammer zur Strahlenmessung:** Die ionisierende Strahlung (1) gelangt durch das Meßfenster (2) in die Kammer (3) und erzeugt dort Ionen, d.h. sie trennt positive und negative Ladungen. Diese wandern im elektrischen Feld der Spannungsquelle (4) und schließen einen Stromkreis mit Meßinstrument (5). **Aus:** VON PHILIPSBORN 1995, S. 70.

Die Gesetzgebung liegt beim Bund mit Vollzug durch die Länder. Die Auskunft des Bayerischen Staatsministeriums für Landesentwicklung und Umweltfragen lautet:

Dem Mineraliensammler ist der genehmigungs- und anzeigefreie Besitz (Lagerung) radioaktiver Mineralien in einer privaten Sammlung erlaubt durch die Strahlenschutzverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 30.06.1989, geändert durch die 3. Verordnung zur Änderung der StrlSchV vom 30.07.1993 in den folgenden Fällen:

Ziffer 1. Die spezifische Aktivität des Minerals an radioaktiven Stoffen natürlichen Ursprungs beträgt weniger als 500 Bq/g (§ 45 Abs. 2 Satz 1 StrlSchV i. V. Anlage III Teil A Nr. 2 StrlSchV), oder -->

Ziffer 2. Der Gehalt an natürlichem Uran oder natürlichem Thorium unterschreitet jeweils das 10-fache der Freigrenzen nach Anlage IV Tabelle IV I Spalte 4 StrlSchV (§ 4 Abs. 2 Satz 1 StrlSchV i. V. Anlage III Teil A Nr. 3 StrlSchV).

Nach Anlage IV Tabelle IV I Spalte 4 ist für natürliches Thorium (=  $Th_{nat}$ ) die Freigrenze  $5E + 04 (5 \cdot 10^4)$  Bq mit der Fußnote: Die Freigrenze entspricht einer Masse von 6,2 Gramm des natürlichen Isotopengemisches. Für natürliches Uran ( $U_{nat}$ ) ist die Freigrenze  $5E + 06 (5 \cdot 10^6)$  Bq mit der Fußnote: Die Freigrenze entspricht einer Masse von 197 Gramm des natürlichen Isotopengemisches.

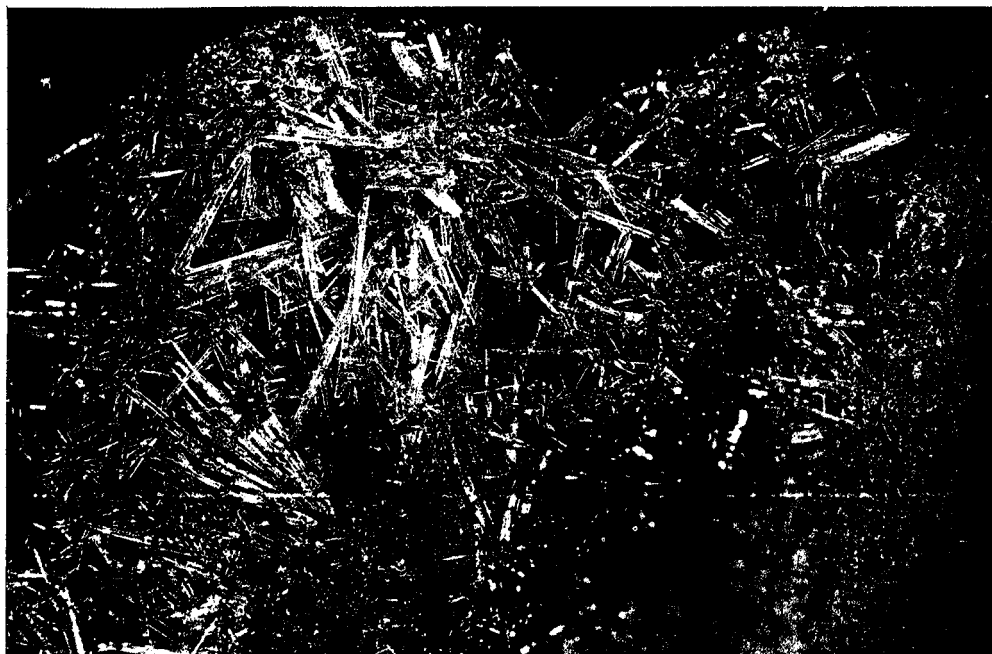
Nicht mehr verwendete (gelagerte) Mineralien wären den Bestimmungen des Atomgesetzes zufolge als sogenannte radioaktive Reststoffe zu verwerten (§ 9a Abs. 1 Nr. 1 Atomgesetz).

Kommt eine derartige Verwertung nicht in Betracht, sind 2 Fälle zu unterscheiden:

Fall a) Mineralien, die unter die o. a. Ziffer 1 fallen, können genehmigungs- und anzeigefrei beseitigt werden, eine Ablieferung an eine Landessammelstelle ist nicht erforderlich.

Fall b) Für die unter der o. a. Ziffer 2 genannten Mineralien ist lt. den Bestimmungen der Strahlenschutzverordnung die Beseitigung nicht genehmigungs- und anzeigefrei. Sie sind deshalb als radioaktiver Abfall kostenpflichtig an eine Landessammelstelle abzuliefern.

Juristisch geht es offenbar nicht einfacher. Es gibt aber keine Meßanleitung zur zuverlässigen Bestimmung der spezifischen Aktivität von radioaktiven Mineralien ohne deren Zermahlung zu Pulver. Befinden sich die Mineralien in oder auf genügend viel inaktivem oder schwach aktivem Gangmaterial, sollte man annehmen dürfen, daß die kritische spezifische Aktivität (bezogen auf die Masse des Handstückes oder der Stufe) nicht erreicht wird und demnach für den Besitz Ziffer 1 und für die Beseitigung Fall a gilt.



*Interessante Paragenese: Stengeliger Cuprosklodowskit (ein Kupfer-Uranyl-Silikat) mit schwarzviolett nadeligem Ianthinit (ein Uranhydroxid). Shinkolobwe, Provinz Shaba, Zaire. Bildbreite 2 cm. Foto: Werner Lieber.*



*Das reine Primärerz: Uran-Pechblende als "Bäumchen" bis 2.5 cm Höhe in Calcitmatrix. Schacht 371, Niederschlema-Hartenstein. Foto: Stefan Weiß.*

## Strahlungsmeßgeräte für Mineraliensammler

Zum qualitativen Nachweis von Gamma- und Betastrahlung, wie sie von einigen der mit Uran und Thorium verknüpften Radionuklide der Zerfallsreihen ausgesandt wird, eignen sich schon einfache, preiswerte Geiger-Müller - Zähler oder Proportionalzähler. Die Meßwertangabe solcher Geräte lautet auf die Meßgröße *Pulsrate* mit den Einheiten *Impulse pro Sekunde ips oder cps* (counts per second). Nur nach sachgerechter Kalibrierung und bei bestimmungsgemäßer Handhabung kann mit solchen Geräten auch die Meßgröße *Energiedosisleistung* (Einheit  $\mu\text{Gy/h}$  = mikroGray/Stunde = 1000 nGy/h, siehe oben) gemessen werden. Statt  $\mu\text{Gy/h}$  lautet die Anzeige oft  $\mu\text{Sv/h}$ . Die Umgebungsstrahlung verursacht normalerweise 0.07  $\mu\text{Gy/h}$  oder 0.07  $\mu\text{Sv/h}$ . Wie eingangs gesagt, mißt man in 10.000 m Flughöhe das 20-fache und mehr, ohne daß sich Flugpassagiere deshalb Sorgen machen.

Konkret gefragt, welches Strahlungsmeßgerät für Freunde der Uranmineralogie und Urangeologie in der Preisklasse von DM 100.- bis DM 2500.- pro Gerät zu empfehlen ist, sind 4 Geräte zu nennen. Wie die Zerfallsreihe von Uran-238 zeigt, sind Uranmineralien – ebenso wie die Radonzerfallsprodukte aus Luft oder Wasser – Alpha, Beta- und Gamma-

strahler. Die vier Geräte haben einen Gasionisationsdetektor, entweder als Geiger-Müller - Zähler oder als Proportionalzähler; sie unterscheiden sich in Geometrie und Gehäuse (Strahleneintrittsfenster) und damit in ihrer Empfindlichkeit absolut. Dies betrifft auch die drei Strahlenarten und damit die Experimentiermöglichkeiten.

Durch Import aus dem Osten und Bezug durch den Versandhandel war eine Zeitlang ein durchaus brauchbares Strahlungsmeßgerät für DM 50.- erhältlich, das durch kleine Abmessungen, geringes Gewicht (70 g) und die Empfindlichkeit von 0.05  $\mu\text{Sv/h}$  (d.i. Umgebungsstrahlung) bis zu 9.99  $\mu\text{Sv/h}$  auffiel. Denn auch für Strahlungsmessung gilt, was man für optische Untersuchungen sagt: *"Ein Mikroskop im Labor ersetzt nicht die Lupe in der Tasche"*. Nachfolger dieses digitalen Zählrohr-Taschendosimeters PDM-2 ist das 350 g schwere "Radiometer 104" (0.1-16  $\mu\text{Sv/h}$ , zu beziehen für ca. DM 100.- bei Völkner Electronic, PF 4743, 38095 Braunschweig).

Zum Experimentieren mit Alpha- und Betastrahlern (z.B. den kurzlebigen Radonzerfallsprodukten Polonium, Wismut und Blei) eignet sich besonders der **Counter Alphaix Innova**, zu beziehen von Berthold München GmbH, Dessauerstr. 7, 80992 München. Die Anzeige lautet auf Impulse pro Zeit. Die Meßzeit kann zwischen 1 oder 10 Minuten oder frei nach Uhr gewählt werden.

Zum Mitnehmen im Gelände eignet sich besonders für Beta- und Gammastrahler

der **Minimonitor** ohne oder mit Digi-Counter, sowie für die Gamma-Ortsdosisleistung das Meßgerät **Mira** (seit neuestem mit integriertem Zählrohr als "Datenlogger"), beide zu beziehen von Genitron Instruments GmbH, Heerstr. 149, 60488 Frankfurt.

Die genannten Firmen sind sicher gern bereit, auf Anfrage ausführliche Information mit Abbildungen und Preisen sowie Meßanleitungen für ihre Geräte zu schicken. Wer die Wahl hat, hat die Qual oder erwirbt alle 4 Geräte, die sich sehr gut ergänzen.

Zu nennen ist auch die **Autoradiographie** mit Kodak X-Omat AR Filmen, 13 x 18 cm einzeln verpackt, von Integra BioSciences, Ruhberg 4, 35463 Fernwald.

## Strahlungsverfärbung, radioaktive Höfe und Thermolumineszenz

Eine Reihe interessanter Eigenschaften von Mineralien, wie Verfärbung, radioaktive Höfe und Thermolumineszenz, werden in der Natur durch Kernstrahlung benachbarter Radionuklide verursacht, oder können künstlich durch energiereiche Strahlung erzeugt werden. Zum Teil sind diese Erscheinungen in der Nachbarschaft von Uranmineralien schon vor der Entdeckung der Radioaktivität beobachtet worden, ohne den Zusammenhang zu verstehen.

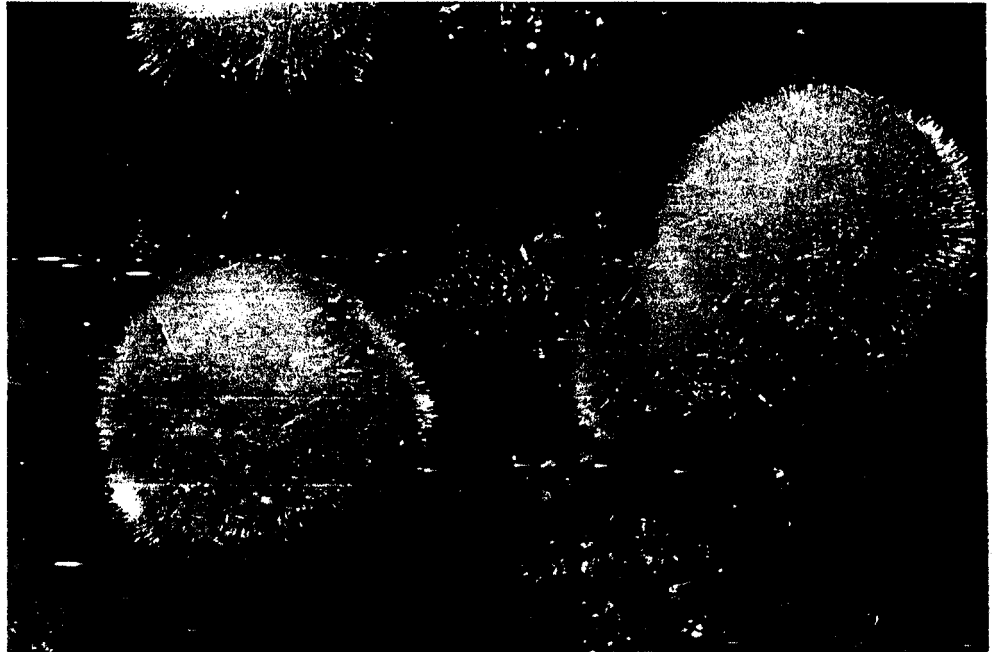


*Rarität: Walpurgin-Kristalle bis 1.5 mm Länge auf Pechblende. Alter Fund vom Magnetstolln bei Zschorlau, Schneeberg/Sachsen. Slg. & Foto: Stefan Weiß.*

Bekanntere Verfärbungen durch natürliche Bestrahlung betreffen Halit (blau), Calcit und Dolomit (rot oder rotbraun), Fluorit (dunkelviolett bis schwarz), Quarz (rauchgrau) und Diamant (grün). Manche farblosen Bergkristalle verändern sich durch eine Dosis von 40 kGy Cobalt-60 Gammastrahlung, wie sie in kommerziellen Anlagen zum Sterilisieren von Operationsbesteck, Entkeimen von Gewürzen etc. leicht erhältlich ist, in "Rauchquarze". Zirkon kann auch ohne eigenen Urangehalt durch künstliche Bestrahlung zum grünen "Edelstein" werden. Problematisch kann die Bestrahlung mit Neutronen sein, da sie unter Umständen zur Neutronenaktivierung führt, d.h. die Probe wird kurz- bis langfristig selbst strahlend.

"Radioaktive Höfe" heißen pleochroitische (farbwechselnde) Verfärbungen um kleine Einschlüsse radioaktiver Mineralien; man kennt solche Höfe in etwa 35 durchsichtigen bis durchscheinenden Mineralien, meist Silikate, doch auch Phosphate, Sulfate, Carbonate und Oxide. Sie sind unter dem Mikroskop besonders gut in Dünnschliffen zu erkennen, doch sichtbar auch in Spaltblättchen und Körnerpräparaten. Man spricht von *Hof-erzeugern* – z.B. Zirkon – und von *Hof-empfängern*, z.B. Biotit, Amphibol, Cordierit, Fluorit und Cassiterit.

Thermolumineszent sind Stoffe, die bei Erwärmung auf 200-300 °C (z.B. auf einer Heizplatte) ohne thermisches Glü-



*Leuchtende Farbe: Uranophan, ein Calcium-Uranyl-Silikat, in Form typischer feinfaseriger "Uranotil"-Bällchen. Grube Marienschacht, Wölsendorf, Oberpfalz. Bildbreite 2 cm. Foto: Werner Lieber.*

hen und ohne chemische Änderungen sichtbares Licht abgeben. Die Erscheinung kann z.B. an Fluorit von gewissen Fundorten beobachtet werden. Beim Erwärmen heilen im Kristallgitter Strahlenschäden aus, die durch die Strahlung benachbarter Radionuklide verursacht wurden. Ein in seiner Ordnung gestörter, defekter Kristall enthält mehr Energie als der ideale Kristall. Zum Ausheilen ist eine Aktivierungsenergie notwendig, die in Form von Wärme zugeführt wird. Die in den Strahlungsschäden gespeicherte Strahlungsenergie wird beim

Erwärmen in Form von Licht wieder freigesetzt und zwar bei genügend hoher und langer Erwärmung vollständig. Eine zweite Erwärmung liefert kein weiteres Licht. Der Effekt wird u.a. im Strahlenschutz für Thermolumineszenz-Dosimeter genutzt.

Zur Vertiefung und Weiterführung der Themen Sammeln radioaktiver Mineralien, Uranmineralien, Uran und seine Geschichte, Radioaktivität und Strahlungsmessung wird auf die unten stehenden Literaturangaben hingewiesen.

### Literaturhinweise

- BORCHERT, H.; BÜLTEMANN, H.-W.; DELIENS, M.; P. RAMDOHR; TENNYSON, CHR. & ZIEHR, H. (1979): Lapis-Themenhaft "Uran". – LAPIS 4, H.7/8, S. 9-57.
- HOCHLEITNER, R.; VON PHILIPSBORN, H.; WEINER, K.L. & RAPP, K. (1996 im Druck): Minerale - Bestimmen nach äußeren Kennzeichen (3. Auflage von Hellmut von PHILIPSBORN's "Tafeln zum Bestimmen der Minerale nach äußeren Kennzeichen"). – Schweizerbart Verlag Stuttgart, 390 Seiten, 16 Farbtafeln.
- HOCHLEITNER, R. (1992): Uranmineralien – Sammlermineralien? - LAPIS 17, H.12, S. 4.
- HOCHLEITNER, R. (1993): Keine klare Aussage der Behörden. LAPIS 18, H. 1, S. 4.
- KIRCHHEIMER, F. (1963): Das Uran und seine Geschichte. – Schweizerbart Verlag Stuttgart, 371 Seiten, 57 Abbildungen, 5 Farbtafeln.
- VON PHILIPSBORN, H. (1995): Uranminerale in Sammlungen. – Aufschluss 46, S.123-131.
- VON PHILIPSBORN, H. (1995): Radioaktivität und Strahlungsmessung. – 3. Auflage, 216 S., 24 Abb.. Kostenlos beim Herausgeber erhältlich: Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, Rosenkavalierplatz 2, 81925 München.
- SCHWANKNER, R.; LIEKFELD, G. & LIENERT, D. (1989): Die Frühgeschichte des Uran. – Die Geowissenschaften 7, S. 215 - 224.
- SCHWANKNER, R.; BRUMMEISL, A.; LIEKFELD, G.; SCHÖFFL, P. & SCHÖPF, A. (1992): Die Frühgeschichte des Radiums. – Die Geowissenschaften 10, S. 160-167; 190-198.

Prof. Dr. Henning von PHILIPSBORN,  
Universität Regensburg, 93040 Regensburg

**Auch Davy unternahm mehrere  
Experimente zur Herstellung von  
"phthor" und schlug 1811 "Fluor (Fl)"  
als Name vor**

**Philosophical Transactions of the  
Royal Society Bd. 103, Jahr: 1813,  
Seiten: 263-279**

**Fundstelle der Originalliteratur:  
Bibliothek des Deutschen Museums  
München, Libri Rari**

XXXI. *Some Experiments and Observations on the Substances produced in different chemical Processes on Fluor Spar.* By Sir Humphry Davy, LL.D. F. R. S. V. P. R. I.

Read July 8, 1813.

IN the Bakerian Lecture, for 1808, I have given an account of an experiment on the combustion of potassium in silicated fluoric acid gas, in which the gas was absorbed, and a fawn coloured substance formed, which effervesced with water, and left, after its action on that fluid, a residuum which burnt when heated in oxygen, reproducing silicated fluoric acid gas; and I concluded from the phenomena, that the acid gas was decomposed in the process, that oxygen was probably separated from it by the potassium, and that the combustible substance was a compound of the siliceous and fluoric bases.

The experiment of burning potassium in silicated fluoric acid gas was made likewise by M. M. GAY LUSSAC and THENARD, before I published any account of my researches on this phenomenon. It was indeed one of the most obvious applications of potassium, and it occurred to many others, as well as to myself, that it might be made, immediately after I discovered that metal.

M. M. GAY LUSSAC and THENARD drew the same conclusions as I did, namely, that the acid gas was probably decomposed during the action of potassium on silicated fluoric acid;



but their general views differed from mine in this respect, as they supposed, that no part of the inflammable matter was derived from silica, and they likewise reasoned on the phenomena with more caution.

At the time that my conclusions were drawn, I was ignorant of the true nature of the muriatic acid. After I had tried in vain to decompose oxymuriatic gas, and after I had found that the compounds of this substance with phosphorus, sulphur, and the metals combined with ammonia without any decomposition, and produced compounds in which no oxygen could be discovered; I was forcibly struck by the analogy between the oxymuriatic and the fluoric compounds, and led to doubt of the justness of my ideas respecting the nature of fluoric acid.

I tried an experiment on the comparative quantities of fluete of lime, formed from equal volumes of silicated fluoric acid gas, one of which had been acted upon by potassium, and then exposed to solution of ammonia, the other had been absorbed by solution of ammonia: and I found the proportion of calcareous fluete nearly one-third larger in the latter case. This result at first seemed favourable to my early ideas, that the acid contained a peculiar inflammable basis, which was separated by the potassium, and existed in the combustible substance insoluble in water; but it could not be considered as decisive on the question, for, it occurred to me as possible, that this substance might be silicum, or the basis of silica united to a much smaller proportion of the fluoric principle, than that existing in silicated fluoric acid.

During the period that I was engaged in these investigations, I received two letters from M. AMPERE, of Paris, con-

taining many ingenious and original arguments in favour of the analogy between the muriatic and fluoric compounds. M. AMPERE communicated his views to me in the most liberal manner; they were formed in consequence of my ideas on chlorine, and supported by reasonings drawn from the experiments of M. M. GAY LUSSAC and THENARD.

Before I enter upon the detail of the investigations which promise to elucidate the nature of the fluoric compounds, it will be right to describe those substances produced from fluor spar, which have been the principal objects of my experiments, and to mention the different hypothetical views that may be formed respecting them.

The first of these substances is the silicated fluoric acid gas, which was discovered by SCHEELE, and examined in its pure state by PRIESTLEY. It is formed by heating a mixture of fluor spar, powdered glass, and sulphuric acid. It is a very heavy elastic fluid, its specific gravity being nearly forty-eight times as great as that of hydrogen. It produces, according to my brother Mr. JOHN DAVY, a quantity of silica equal to  $\frac{152}{1000}$  of its own weight by its action upon water, and a quantity equal to  $\frac{614}{1000}$  of its weight by its action upon solution of ammonia. It condenses twice its own volume of ammonia, and forms a solid salt, volatile when free from water without decomposition.

Liquid fluoric acid, the second of these substances, was discovered by SCHEELE, but first obtained in its pure form by M. M. GAY LUSSAC and THENARD. It is procured by heating concentrated sulphuric acid and pure fluor spar, in retorts of silver or lead, and receiving the product in receivers of the same metals artificially cooled. It is a very active substance, and

must be examined with great caution. According to my experiments, its specific gravity is 1,0609.\* It produces a high degree of heat when mixed with water, and such is its degree of attraction for water, that it becomes denser by combining with that fluid. By adding water, in very small quantities at a time, to pure liquid fluoric acid, I found that its specific gravity gradually increased till it became 1,25: it is, I believe, the only known body possessed of this property.

The third substance is fluo-boric acid gas, which was discovered by M. M. GAY LUSSAC and THENARD. It is produced by intensely heating, in an iron tube, a mixture of dry boracic acid and fluor spar, or by gently heating in a glass retort a similar mixture with sulphuric acid. Its specific gravity is rather more than thirty-two times as great as that of hydrogen. It forms a solid salt, volatile without decomposition, by condensing its own volume of ammonia. The ammoniacal salt dissolved in water and distilled, affords boracic acid.

The most important phenomena of chemical change, in which these bodies operate, that may be supposed to illustrate their nature, is their agency upon potassium and other metals. The action of potassium upon silicated fluoric gas has been already referred to. M. M. GAY LUSSAC and THENARD, by heating potassium and sodium in fluo-boric acid gas, obtained fluate of potassa or soda, and the basis of the boracic acid; and by exposing potassium to liquid fluoric acid, their results were hydrogen and acid fluate of potassa.

\* Unless it is distilled through tubes and into vessels of pure silver, its specific gravity is greater; it readily dissolves tin, and slowly dissolves lead, and after being long kept in vessels of pure silver, it is found to have taken up a small portion even of that metal.

Three hypotheses may, according to sound analogies, be formed on the nature of the fluoric combinations. In the first, which is that generally adopted, the silicated fluoric acid gas is supposed to be a compound of silica and a peculiar acid, itself consisting of inflammable matter and oxygen; fluo-boric acid gas, a compound of boracic acid and the same acid; and pure liquid fluoric acid as water combined with the acid.

In the second hypothesis, that which I have alluded to in the beginning of this paper, and that adopted by M. AMPERE, the silicated fluoric acid is conceived to consist of a peculiar undecomposed principle, analogous to chlorine and oxygen, united to the basis of silica, or *silicum*; the fluo-boric acid of the same principle united to boron; and the pure liquid fluoric acid as this principle united to hydrogen.

In the third hypothesis, which probably would have been formed by the disciples of the phlogistic school of chemistry, had they been acquainted with the facts, the liquid fluoric acid is considered as an undecomposed body; and the metals and inflammable bodies as compounds of certain unknown bases with hydrogen: silicated fluoric acid gas, on this idea, must be regarded as a compound of the fluoric acid with the basis of *silicum*, and fluo-boric acid gas as a compound of fluoric acid and the basis of boron.

Whoever will consider, with attention, the different facts that have been brought forward by SCHEELE, GAY LUSSAC and THENARD, JOHN DAVY, and myself, will find that they will admit of explanation on either of these hypotheses; and, as in all the cases yet brought forward, of the most simple chemical action of other bodies on the fluoric substances, more than one new form of matter is produced, no explanation of

the phenomena can at present be given without involving suppositions.

It is not easy to devise simple experiments to ascertain which of these hypotheses is true, yet, in admitting strict analogical reasoning, it is easy to shew which is most conformable to the general series of chemical facts.

Those acids which are known by direct experiments of decomposition by heat, to consist of oxygen, bases, and water, such as the strongest sulphuric and nitric acids and hydrophosphorous acid, when they are acted on by ammonia, afford moisture: this is easily proved, by causing them to absorb ammoniacal gas in glass retorts, and gently heating the mixture, when water immediately appears. On this view, it occurred to me, if the liquid fluoric acid was a compound of water, and inflammable bases, and oxygen, that water ought to be produced when it was made to combine with ammonia. It was not possible to make the experiment in glass vessels, as the acid acts with great violence on glass, producing silicated fluoric acid gas. I had recourse, therefore, to an apparatus made of platina. A small tray of platina was filled with pure liquid fluoric acid, and introduced into a tube of platina connected by proper stop-cocks with a mercurial gazometer, filled with ammonia; the end of the platina tube was closed by a brass stopper, and a communication made between the ammonia and the fluoric acid; the ammonia was gradually absorbed, producing heat; and white fumes sometimes rose into the gas-holder, so that it was necessary from time to time to cut off the communication; ammoniacal gas was supplied till no more absorption took place. When the tube was quite cool, the stopper was removed, and the result examined; the

interior contained a white crystalline mass, but there was no appearance of fluid.\* A polished brass tube, cooled by means of ice, was held over the aperture of the platina tube, and it was gently heated till the salt began to sublime, but no moisture was found condensed in the cold tube of brass.

This experiment is unfavourable to the idea, that the liquid fluoric acid contains water; and the following result is likewise unfavourable to the idea that it consists of an inflammable basis united to oxygen. Solid and perfectly dry fluuate of ammonia was introduced into a tray of platina, with about an equal quantity of potassium, and the tray was heated in a small tube of glass connected with a mercurial apparatus. A violent action took place, gas was disengaged with great violence, which remained for some time clouded; the application of heat was continued till the tube was red: it was then suffered to cool, and the results examined. Much white matter, which proved to be fluuate of potassa, had been carried by the violence of the action out of the tray of platina into the glass tube; and a little potassium had sublimed in the tube. The tray contained a considerable portion of potassium, and a saline matter, which had all the characters of fluuate of potassa. The gas disengaged, consisted of ammonia and hydrogen, to each other in volume nearly as two to one; but the experiment cannot be considered as decisive on this point, as no particular precautions had been taken to dry the mercury.

\* It is necessary that pure liquid fluoric acid, *i. e.* that which has the lowest specific gravity, be used for this experiment. The first time that I made it, I obtained moisture, owing to my having formed the hydro-fluoric acid by means of sulphuric acid that had not been previously boiled, and which must have contained more than one proportion of water.

Now, if there had existed oxygen combined with an inflammable basis in the fluuate of ammonia, it might have been expected to have been separated, or at least to have formed a new combination during the action of potassium upon the fluuate of ammonia, which is the case with such ammoniacal salts as contain acids in which oxygen is an element. Thus nitrate of ammonia acted on by potassium, as I have found, affords azote and ammonia; and sulphur is partly disengaged, and partly newly combined during the agency of potassium in excess upon sulphate of ammonia.

The action of potassium upon fluuate of ammonia is precisely similar to its action upon muriate of ammonia, in which as I have found, by numerous experiments, ammonia and hydrogen to each other in volume as two to one are disengaged, and muriate of potassa (*potassane*) formed.

All the hydrates, that is, all the substances which contain definite proportions of water, united to acids, alkalies, or oxides, which are fluid, or capable of being rendered fluid by heat, when exposed to the chemical agency of Voltaic electricity, undergo decomposition, and their inflammable principles, either pure or combined with a smaller proportion of oxygen, are disengaged at the negative surface in the circuit, and their oxygen at the positive surface. Thus sulphuric acid affords sulphur and hydrogen at the negative surface, and the hydrophosphorous acid, phosphuretted hydrogen and phosphorus, and nitric acid nitrous gas; and all these bodies yield oxygen at the positive surface.

I undertook the experiment of electrizing pure liquid fluoric acid, with considerable interest, as it seemed to offer the most probable method of ascertaining its real nature; but consider-

able difficulties occurred in executing the process. The liquid fluoric acid immediately destroys glass, and all animal and vegetable substances; it acts on all bodies containing metallic oxides; and I know of no substances which are not rapidly dissolved or decomposed by it, except metals, charcoal, phosphorus, sulphur, and certain combinations of chlorine.

I attempted to make tubes of sulphur, of muriates of lead and of copper containing metallic wires, by which it might be electrized, but without success. I succeeded, however, in boring a piece of horn silver in such a manner, that I was able to cement a platina wire into it, by means of a spirit lamp, and by inverting this in a tray of platina filled with liquid fluoric acid, I contrived to submit the fluid to the agency of electricity in such a manner, that in successive experiments it was possible to collect any elastic fluid that might be produced. Operating in this way, with a very weak Voltaic power, and keeping the apparatus cool by a freezing mixture, I ascertained that the platina wire at the positive pole rapidly corroded, and became covered with a chocolate powder; gaseous matter separated at the negative pole, which I could never obtain in sufficient quantities to analyze with accuracy; but it inflamed like hydrogen. No other inflammable matter was produced when the acid was pure.

In a case in which the acid had been condensed in a tube of lead, joined by a solder containing tin, a large quantity of powder separated at the negative surface of a dark colour, and which appeared to be tin mixed with a subfluat; the powder burnt when heated in the air, and gave fluoric fumes when treated by potassa and sulphuric acid.



I attempted to electrize the liquid fluoric acid, by making plumbago the positive surface; but the plumbago was quickly destroyed, a subfluatate of iron was deposited on the negative surface, and the liquid became turbid and black. When a point of charcoal attached to a wire of platina was made positive, the effects were similar to those produced by a platina wire alone, for the acid speedily penetrated through the pores of charcoal, and the platina, in consequence, became a point of contact with the fluid.

I applied the power of the great Voltaic batteries of the Royal Institution to the liquid fluoric acid, so as to take sparks in it. In this case, gas appeared to be produced from both the negative and the positive surfaces; but it was probably only the undecomposed acid rendered gaseous, which was evolved at the positive surface, for during the operation the fluid became very hot, and speedily diminished. The manner in which the surrounding atmosphere became filled with the fumes of the fluoric acid, rendered it, indeed, very difficult to examine the results of any of these experiments; the dangerous action of these fumes have been described by M. M. GAY LUSSAC and THENARD, and I suffered considerable inconvenience from their effects during this investigation. By mere exposure to them in their uncondensed state, my fingers became sore beneath the nails, and they produced a most painful sensation, which lasted for some hours, when they came in contact with the eyes.

The phenomena of the Voltaic electrization of fluoric acid, present no evidences in favour of its containing a peculiar combustible substance and oxygen; and the most simple mode of explaining them, is by supposing the fluoric acid, like

muriatic acid, composed of hydrogen, and a substance, as yet unknown, in a separate form, possessed, like oxygen and chlorine, of the negative electrical energy, and hence determined to the positive surface, and strongly attracted by metallic substances.

This view is much more conformable to the general order of chemical and electrical facts than the third hypothesis, just now mentioned.

It is indeed possible to conceive, if the metals be regarded as compounds of hydrogen, that the hydrogen may be produced from the metal, positively electrified at the time that the acid combines with its supposed basis, and that this hydrogen may be transferred to the negative surface; but this supposition involves a multitude of others; and the results of the electrization of fluoric acid are analogous to most of the results of the electrization of water and muriatic acid, both of which are shewn by analysis and synthesis to be compounds of hydrogen; and in the electrical decomposition of these bodies, their characteristic element is generally combined with the positive metallic surface.

In the Bakerian Lecture for 1810, I have given an account of the action of potassium upon pure silica. In this process, the potassium acquires oxygen, and a combustible substance, which consists either of the basis of silica, or the basis of silica combined with potassium appears. In supposing the silicated fluoric acid gas to be composed of this basis and the fluoric principle, it is easy to explain the action of potassium upon it, and the complicated phenomena, occasioned by the agency of water, and acids, and oxygen, on the results of this action. The potassium must be conceived to attract a part of the fluoric

principle from the siliceous basis, or to form a triple compound, from which silicated fluoric acid gas is capable of being reproduced, in consequence of the combination of a part of the potassium and siliceous basis with oxygen; and on this idea the cause of the apparent loss of the fluoric principle, in the experiments on the action of ammonia on the product of the combustion of potassium in silicated fluoric acid gas, becomes obvious.

Assuming then from the analogy with chlorine, that the different fluoric compounds consist of inflammable bodies united to a peculiar principle, it follows that all attempts to decompose the fluoric acids, by combustible substances, can lead to no other result, than that of occasioning new combinations of the fluoric principle; and the only methods which seemed plausible for obtaining this principle pure, after that by electrical decomposition had failed, were by the action of oxygen or chlorine on certain of its compounds. Chlorine is, in certain instances, detached from hydrogen by oxygen; and oxygen, in a number of cases, is detached from metals by chlorine; I thought it therefore probable, that the fluoric principle might, in some process, be separated from bases by either chlorine or oxygen.

In selecting compounds for experiments of this kind, I was guided by the relative attractions of the fluoric and muriatic acids, of chlorine and oxygen. Horn silver and calomel, and muriate of potassa are not decomposed by fluoric acid, but fluates of silver, of mercury, and of potassa are easily decomposed by muriatic acid; I therefore conceived, that the fluoric principle would most likely be expelled from the dry fluates of silver, mercury, and potassa by chlorine.

I made some pure fluates of silver and mercury, by dissolving the oxides of these metals in fluoric acid, and I heated them in small trays of platina; much fluoric acid was driven off in this process, which I continued in the case of the fluate of mercury till the salt began to sublime, and in that of the fluate of silver till it was red hot.

The dry salts were introduced in small quantities into glass retorts, which were exhausted and then filled with pure chlorine: the part of the retort in contact with the salt was heated gradually till it became red. There was soon a strong action, the fluate of mercury was rapidly converted into corrosive sublimate, and the fluate of silver more slowly became horn silver. In both experiments there was a violent action upon the whole of the interior of the retort. On examining the results, it was found that in both instances there had been a considerable absorption of chlorine, and a production of silicated fluoric acid gas, and oxygen gas.

I tried similar experiments, with similar results, upon dry fluates of potassa and soda. By the action of a red heat, they were slowly converted into muriates with the absorption of chlorine, and the production of oxygen, and silicated fluoric acid gas, the retort being corroded even to its neck.

The obvious explanation of these phenomena is, that a particular principle, the acidifying matter of the fluoric acid, combined with the metals, is expelled from them by the stronger attraction of the chlorine, and that this principle coming in contact with glass decomposes it by its attraction for the silicum and sodium, and separates them from the oxygen with which they were combined.

I made various attempts to procure the fluoric principle in a

pure form. I heated the fluates of potassa and soda in trays of platina, in a tube of platina connected with a vessel filled with chlorine. In this case the fluates were converted into muriates, with a considerable increase of the weight of the tray; and the platina was violently acted upon, and covered with a reddish brown powder; and in the instance in which fluate of potassa was used, a compound of fluate of platina and muriate of potassa was formed.

There was a considerable absorption of chlorine; but no new gaseous matter could be discovered in the gas in the tube.

I tried to obtain the fluoric principle pure, by decomposing the fluates in a tube of silver, but with no better success; the silver was acted upon both by the chlorine and the fluoric principle, and rapidly dissolved. I used glass tubes coated with resin of copper (*cuprane*) and hornsilver (*argentane*), on which I concluded that the fluoric principle would have no action from the decomposition of fluate of silver by chlorine; but at the degree of heat required to decompose the fluoric salts, the muriates were always fused, the glass violently acted upon, and silicated fluoric acid gas formed.

In one instance, in which fluate of potassa had been heated in a platina tray and tube, in which muriate of potassa had been fused, for the purpose of defending the interior, as much as possible, from the action of the fluoric principle, the gas, when disengaged into the atmosphere, had a peculiar smell, different from that of chlorine, (which certainly formed the greatest proportion of the elastic matter,) and more disagreeable; and dense white fumes were produced by its action upon the air. A portion of this gas thrown into a glass receiver, over

mercury, acted upon the glass, and silicated fluoric acid gas was generated. On examining the platina tray, however, it was found corroded, and the reddish brown powder formed.

In the course of these investigations, I made several attempts to detach hydrogen from the liquid fluoric acid, by the agency of oxygen and chlorine. It was not decomposed when passed through a platina tube heated red with chlorine, nor by being distilled from salts containing abundance of oxygen, or those containing abundance of chlorine.

I distilled the fluates of lead and mercury with phosphorus and sulphur, with the hope of obtaining compounds of the fluoric principle with phosphorus and sulphur. In all experiments of this kind, a decomposition took place, and the glass tubes employed were violently acted upon, and sulphurets and phosphurets were formed. When I used tubes lined with sulphur the decomposition was less perfect; but minute quantities of limpid fluid condensed in a part of the tube cooled by ice, both in the cases when sulphur and when phosphorus were used; it had the appearance of hydrofluoric acid, and speedily dissipated itself in white fumes. Whether they were that substance which had obtained its hydrogen from these inflammable bodies, or compounds of sulphur and phosphorus with the fluoric principle, I have not ascertained, but the first opinion seems most probable.

When I heated fluate of lead and finely powdered charcoal strongly in the air, the lead became revived, and white fumes were produced. I thought it probable, that in this case a compound of fluorine and charcoal was formed; but on trying the experiment in a close vessel of platina, no change took

place; and it evidently depended upon the presence of hydrogen in the vapour of the atmosphere, or in the flame of the spirit lamp, by which the experiment was made, and I found muriate of silver decomposed, and silver produced under the same circumstances.

From the general tenor of the results that I have stated, it appears reasonable to conclude that there exists in the fluoric compounds a peculiar substance, possessed of strong attractions for metallic bodies and hydrogen, and which combined with certain inflammable bodies forms peculiar acids, and which, in consequence of its strong affinities and high decomposing agencies, it will be very difficult to examine in a pure form, and, for the sake of avoiding circumlocution, it may be denominated *fluorine*, a name suggested to me by M. AMPERE.

From experiments that I have made on the composition of the fluoric combinations, and which I shall soon have the honour of communicating to the Society, it appears that the number representing the definite proportion in which fluorine combines, is less than half the number representing that in which chlorine combines; and hydrates in becoming fluates lose weight, so that on the generally received idea of the existence of a peculiar acid in the fluates, and of their being compounds of oxides, with an acid containing oxygen, that acid, according to the law of definite proportions, must contain more oxygen in proportion to its quantity of inflammable matter than water, which is highly improbable, and contrary to all analogies.

Dr. WOLLASTON has found, that the fluoric combinations have very low powers of refracting light, and particularly the pure fluoric acid; so that the refracting powers of fluorine

will probably be found lower than those of any other substance, and it appears to possess higher acidifying and saturating powers than either oxygen or chlorine.

It is easy to perceive, in following the above theory, that all the ideas current in chemical authors respecting the fluoric combinations, must be changed. Fluor spar, and other analogous substances, for instance, must be regarded as binary compounds of metals and fluorine.

Many objects of enquiry arise, likewise, from these new views: the topaz contains the fluoric principle, but new experiments are required to shew whether that gem is a true silicated fluuate of alumina, or a compound of the inflammable bases of alumina and silica with fluorine.

I have ascertained that the chryolite yields no silicated fluoric gas, when acted on by sulphuric acid, but merely pure fluoric acid; but I have not continued the research so far, as to determine whether it contains fluorine united to inflammable matter only, or fluorine and oxygen.



**Auch Davy unternahm mehrere  
Experimente zur Herstellung von  
"phthor" und schlug 1811 "Fluor (Fl)"  
als Name vor**

**Berzelius: Lehrbuch der Chemie,  
Dresden, Leipzig 1833, Band 1**

- Inhaltsverzeichnis**
- Fluorwasserstoffsäure**
- Salze des Urans**

**Fundstelle der Originalliteratur:  
Bibliothek des Deutschen Museums  
München, Libri Rari**

Inhalt  
des ersten Bandes.

	Seite
Allgemeine Begriffe . . . . .	1
A. Nicht wägbare Stoffe . . . . .	5
Krystallisation . . . . .	23
B. Einfache wägbare Stoffe . . . . .	27
I. Nicht-metallische Körper . . . . .	27
1) Sauerstoff . . . . .	27
2) Wasserstoff . . . . .	31
3) Stickstoff . . . . .	34
4) Schwefel . . . . .	36
5) Phosphor . . . . .	38
6) Chlor . . . . .	43
7) Brom . . . . .	50
8) Jod . . . . .	52
9) Fluor . . . . .	55
Allgemeine Betrachtungen über Chlor, Brom, Jod und Fluor . . . . .	55
10) Kohlenstoff . . . . .	56
11) Bor . . . . .	76
12) Kiesel . . . . .	79

	Seite
Nicht-Metalle mit Sauerstoff und mit Wasserstoff, ihre Dryde, Sauerstoff-Säuren und Wasserstoff-Säuren . . . . .	81
Die Atmosphäre. . . . .	81
Wasser . . . . .	87
Wasserstoff-Superoxyd. . . . .	92
Auflösung der Gase in Flüssigkeiten . . . . .	94
I. Sauerstoff-Säuren und Dryde . . . . .	96
A. Säuren mit einfachem Radicale . . . . .	97
I. Säuren des Schwefels . . . . .	97
1) Schwefelsäure . . . . .	97
2) Unterschwefelsäure . . . . .	102
3) Schweflichte Säure . . . . .	103
4) Unterschweflichte Säure . . . . .	104
II. Säuren u. Dryde des Stickstoffs . . . . .	106
1) Salpetersäure . . . . .	106
2) Salpetrichte Säure . . . . .	108
3) Stickstoffoxydgas . . . . .	109
4) Stickstoffoxydul . . . . .	110
Zusammensetzung des Stickstoffs und seiner Drydationsstufen. . . . .	112
III. Säuren und Dryde des Phosphors . . . . .	113
1) Phosphorsäure . . . . .	113
2) Phosphorichte Säure . . . . .	115
3) Unterphosphorichte Säure . . . . .	116
4) Dryde des Phosphors . . . . .	117
IV. Säuren und Dryde des Chlors . . . . .	117
1) Drydirte Chlorsäure . . . . .	118
2) Chlorsäure . . . . .	119
3) Chlorichte Säure . . . . .	120
4) Chloroxyd . . . . .	120
V. Säuren des Broms . . . . .	121
1) Bromsäure . . . . .	121
VI. Säuren des Jods . . . . .	121
1) Jodsäure . . . . .	121
2) Jodichte Säure . . . . .	122
VII. Säuren u. Dryde des Kohlenstoffes . . . . .	123
1) Kohlenensäure . . . . .	123
2) Kleeensäure . . . . .	125

	Seite
3) Kohlenoxydgas . . . . .	127
VIII. Borsäure . . . . .	129
IX. Kieselsäure . . . . .	130
B. Säuren mit zusammengesetztem Radicale	131
1) Essigsäure . . . . .	132
2) Weinsäure . . . . .	134
3) Zitronensäure . . . . .	135
4) Äpfelsäure . . . . .	136
5) Benzoesäure . . . . .	137
6) Gallussäure . . . . .	139
7) Schleimsäure . . . . .	139
8) Ameisensäure . . . . .	140
9) Bernsteinsäure . . . . .	141
10) Honigsteinsäure . . . . .	142
11) Cyanichte Säure . . . . .	143
12) Cyansäure . . . . .	145
II. Wasserstoffsäuren . . . . .	145
A. Wasserstoffsäuren mit einfachem Radicale	146
1) Salzsäure . . . . .	146
2) Hydrobromsäure . . . . .	149
3) Hydriodsäure . . . . .	149
4) Flußsäure . . . . .	150
5) Hydrothionsäure . . . . .	156
B. Wasserstoffsäuren mit zusammengesetztem Radicale	160
1) Blausäure . . . . .	160
2) Schwefelcyan-Wasserstoffsäure . . . . .	162
3) Cyanschweifel-Wasserstoffsäure . . . . .	163
III. Metalle . . . . .	164
Salze . . . . .	172
Natürliches Vorkommen und Aufbereitung der Metalle . . . . .	180
I. Metalle, deren Dryde Alkalien und Erden bilden	180
1) Kalium . . . . .	180
2) Natrium . . . . .	191
3) Lithium . . . . .	193
4) Ammonium . . . . .	194
5) Baryum . . . . .	203
6) Strontium . . . . .	205

	Seite
7) Calcium . . . . .	206
8) Magnesium . . . . .	209
9) Aluminium . . . . .	210
10) Beryllium . . . . .	213
11) Yttrium . . . . .	214
12) Zirkonium . . . . .	215
13) Thorium . . . . .	216
<b>II. Elektronegative Metalle</b> . . . . .	<b>216</b>
1) Selen . . . . .	216
2) Arsenik . . . . .	227
3) Chrom . . . . .	237
4) Molybdän . . . . .	241
5) Wolfram . . . . .	247
6) Antimon . . . . .	250
7) Tellur . . . . .	260
8) Tantal . . . . .	262
9) Titan . . . . .	265
10) Osmium . . . . .	269
11) Gold . . . . .	271
<b>III. Elektropositive Metalle</b> . . . . .	<b>281</b>
1) Platin . . . . .	281
2) Iridium . . . . .	287
3) Rhodium . . . . .	289
4) Palladium . . . . .	290
5) Silber . . . . .	291
6) Quecksilber . . . . .	300
7) Kupfer . . . . .	307
8) Uran . . . . .	314
9) Wismuth . . . . .	318
10) Zinn . . . . .	320
11) Blei . . . . .	329
12) Radmium . . . . .	337
13) Zink . . . . .	339
14) Nickel . . . . .	344
15) Kobalt . . . . .	349
16) Eisen . . . . .	354
17) Mangan . . . . .	375
18) Cerium . . . . .	381

	Seite
IV. Noch nicht gehörig bestimmmbare Metalle . . . . .	383
1) Uran . . . . .	383
2) Polin . . . . .	383

---

Von den bestimmten Mischungs-Verhältnissen . . . . .	384
Berechnung der Atomgewichte . . . . .	394
Allgemeine Betrachtungen über die chemische Verwandtschaft . . . . .	400
Beschreibung der Salze . . . . .	411
A. Sauerstoffsalze . . . . .	412
B. Haloidsalze . . . . .	420
C. Schwefelsalze . . . . .	422
I. Salze des Kaliums . . . . .	426
II. Salze des Natriums . . . . .	453
III. Salze des Lithiums . . . . .	466
IV. Salze des Ammoniums . . . . .	468
V. Salze des Baryums . . . . .	481
VI. Salze des Strontiums . . . . .	488
VII. Salze des Calciums . . . . .	491
VIII. Salze des Magnesiums . . . . .	502
IX. Salze des Aluminiums . . . . .	511
X. Salze des Berylliums . . . . .	520
XI. Salze des Yttriums . . . . .	522
XII. Salze des Zirkoniums . . . . .	524
XIII. Salze des Ceriums . . . . .	527
XIV. Salze des Mangans . . . . .	529
XV. Salze des Eisens . . . . .	534
XVI. Salze des Kobalts . . . . .	556
XVII. Salze des Nickels . . . . .	560
XVIII. Salze des Zinks . . . . .	564
XIX. Salze des Radiums . . . . .	568
XX. Salze des Bleies . . . . .	569
XXI. Salze des Zinns . . . . .	580
XXII. Salze des Wismuths . . . . .	584
XXIII. Salze des Urans . . . . .	587
XXIV. Salze des Kupfers . . . . .	589

	Seite
XXV. Salze des Quecksilbers . . . . .	601
XXVI. Salze des Silbers . . . . .	616
XXVII. Salze des Palladiums . . . . .	626
XXVIII. Salze des Rhodiums . . . . .	627
XXIX. Salze des Iridiums . . . . .	629
XXX. Salze des Platins . . . . .	630
XXXI. Salze des Goldes . . . . .	635
XXXII. Salze des Osmiums . . . . .	637
XXXIII. Salze des Tellurs . . . . .	638
XXXIV. Salze des Antimons . . . . .	639

---

kann, ehe das Metall darauf reagirt, das sie sonst zersetzt. Die rückständige Phosphorsäure ist milchweiß, wahrscheinlich von der aus Jod- und Phosphorwasserstoff entstehenden Verbindung.]

Dieses Gas gleicht dem salzsauren; es ist farblos, riecht erstickend sauer, [schmeckt scharf sauer], raucht an der Luft, wird vom Wasser heftig absorhirt, hat 4,428 spez. Gew. Für sich wird es durch Glühhitze zersetzt; von Sauerstoffgas und den meisten oxydirten Körpern in Wasser und Jod verwandelt. Chlor wird dadurch zu Salzsäure und macht das Jod frei.

Wässrige Hydriodsäure erhält man durch Mischen des Wassers mit dem obigen Gase, oder wenn man Jod mit Wasser anrührt und unter beständigem Rühren einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durchleitet, bis ein Ueberschuß davon in der Flüssigkeit ist, den man dann durch Hitze und den gefällten Schwefel durch Filtriren entfernt. Wasser nimmt mehr davon auf als von Salzsäure; die Auflösung riecht und schmeckt wie diese, ist farblos und rauchend. Durch Erhitzen wird sie geschwächt bis zu 1,70 spez. Gew.; ihr Siedpunkt ist dann 125 bis 128° [100 bis 102,4 R.]. An der Luft wird sie gelb und endlich dunkelbraun und enthält untergewasserstofftes Jod, [hydriodichte Säure] welches auch durch Auflösung von Jod in vollgewasserstofftem Jod entsteht. Die Hydriodsäure besteht aus gleichen Volumen Jodgas und Wasserstoffgas ohne Kondensirung, oder aus 99,216 Jod und 0,784 Wst.; das untergewasserstoffte Jod aus 99,6 Jod, 0,4 Wst.; wobei die große Ungleichheit der Zahlen von der Ungleichheit der spezifischen Gewichte herrührt.

Hydriodsäure zu gleichen Volumen untergephosphorstem Wasserstoffgas über Quecksilber geleitet, bildet damit weiße würfliche Krystalle, die in gelinder Wärme vor dem Schmelzen sublimiren; durch Sauerstoff-, salzsaures, Schwefelwasserstoff-Gas und Quecksilber nicht verändert, aber durch Wasser, Alkohol, Säuren, Alkalien und Ammoniakgas zerlegt werden. Einen ganz ähnlich sich verhaltenden Körper erhält man aus 1 Volum Hydriodsäure und 2 Volum vollgephosphorstem Wasserstoffgas.

#### 4) Fluorwasserstoffsäure, Hydrofluorsäure, Flußsäure.

Diese Säure wird bloß mit Wahrscheinlichkeit zu den Wasserstoffsäuren gerechnet, weil man die Gegenwart von Wasserstoff in ihr bewiesen hat [und weil ihre Salze mit Kali und Natron gleiche Krystallformen haben, wie die der Salzsäure und Hydriodsäure.] Man reibt ausgesuchten, kieselreien, reinen Flußspath (Fluorcalcium) zu sehr feinem Pulver und mischt ihn in einer Retorte von Blei, mit



langem Halse und kleiner Vorlage mit 2 Th. concentrirter Schwefelsäure; die Vorlage wird mit Eis umgeben. Anfangs wird die Masse bloß zähe und durchscheinend, und eine etwa stattfindende Gasentwicklung rührt von Fluorkieselgas, d. h. von dem Daseyn der Kieselsäure her. Auf gelinde Erwärmung kommt jedoch die Masse bald ins Kochen und die Säure destillirt über. Sie muß in Gefäßen von Gold oder Platin mit festschließendem Metallpfropf, oder auch wohl in Blei aufbewahrt werden. Das Blei darf aber keine Zinnlöthung haben; auch läßt man durch die Fugen der Retorte lieber etwas Säure verloren gehen, als daß man diese verkittet, weil sie von jedem Ritze verunreinigt würde; man muß sich sehr hüten sie einzuathmen. Oft enthält der Flußspath eingesprengtes Schwefelblei; dann ist sie trübe durch Schwefel, der sich jedoch bald absetzt. Bei dieser Operation wird das Wasser der Schwefelsäure zersezt, es macht durch seinen Sauerstoff das Calcium zu Kalk, welcher dann als schwefels. Kalk zurückbleibt; durch seinen Wasserstoff bildet es mit dem Fluor wasserfreie Flußsäure.

Die Flußsäure ist farblos, sehr flüchtig und an der Luft stark rauchend; ihr Kochpunkt liegt etwas über  $15^{\circ}$  [ $12^{\circ}$  R.]; man kann sie daher nicht gut im wasserfreien Zustande aufbewahren. Mit Wasser verbindet sie sich eben so heftig als die Schwefelsäure. Ihre ausgezeichneteste Eigenschaft ist ihre große Verwandtschaft zur Kieselsäure, womit sie sich zu einem Gase verbindet; sie frist daher das Glas an. Glasflaschen, die über den Aufbewahrungsgefäßen der concentrirten Säure stehen, verlieren ihre Durchsichtigkeit; ein Tropfen der Säure auf Glas fallend, erhitzt sich, geräth ins Kochen, verfliegt als Rauch, und frist die Stelle an; daher kann man sie auch in Glasgefäßen weder bereiten, noch aufbewahren.

Wässrige Flußsäure bereitet man aus Flußspath und Schwefelsäure in einer Bleiflasche, in welche eine Bleiröhre eingesetzt werden kann, die in eine bleierne, mit destillirtem Wasser gefüllten Flasche hineinragt und nur die Oberfläche des Wassers berührt. Die Fugen bestreicht man mit concentrirter Schwefelsäure oder geschmolzenem Kautschuk und erwärmt den Apparat mit einer Oehlampe. Reichte die Röhre bis unter die Oberfläche des Wassers, so würde bei zufälligen Abkühlungen leicht ein Theil des Destillats zurückgesogen. Man kann auch eine flache, in Eis gestellte, Schale anwenden und sieht dann die Stellung der Röhre gegen das Wasser leichter. — Da der Flußspath fast immer mit Kieselsäure verunreinigt ist, so muß man in die Säure so lange Fluorkalium tropfen, als noch ein gallertartiger Niederschlag entsteht, oder man muß festes saures Fluor-

Kalkum zusetzen, so lange dieses aufgelöst und durch Umrühren in jene gallertartige Materie verwandelt wird. Man gießt von diesem Fluorkieselfalkum das Klare ab, destillirt es in Plattingefäßen um und bewahrt es in Platin oder Gold auf, am besten mit aufgeschraubtem Deckel, der unten auf einen mit Wachs getränkten, um den Flaschenhals gelegten Lederring drückt.

Die Flußsäure verhält sich gegen Metalle wie die Salzsäure; mit den wasserzersehenden giebt sie Wasserstoffgas. Bei der konzentrirten sind diese Wirkungen sehr heftig, z. B. Kalium darauf geworfen, explodirt mit Feuererscheinung. Sie löst Körper auf, welche selbst das Königswasser nicht angreift, z. B. für sich, unter Wasserstoffgasentwicklung, ungeglühtes Kiesel, Zirkonium, Tantalum; mit Salpetersäure gemischt, unter Stickstoffoxydgasentwicklung, geglühtes Kiesel und Titan, aber auch mit der Salpetersäure verbunden, weder Gold, noch Platin. Mit andern besonders den schwächeren Säuren verblindet sie sich häufig zu eigenen zusammengesetzten Wasserstoffsäuren. Auf der Haut verursacht sie, liquid und gasförmig, bössartige Wunden. Ihre Wirkung kann durch Anfeuchten mit Kali oder baldige Oeffnung der entstehenden Blase gemildert werden. Verdünnte oder kieselhaltige Flußsäure hat diese Wirkung nicht. — Sie besteht aus 94,95 Fluor und 5,05 Wt.

Man wendet sie an zum Aetzen auf Glas, welches man mit Aetzfirniß überzieht, die zu vertiefenden Stellen entblößt, und entweder einen erhöhten Rand von Wachs um das Glas macht und liquide Flußsäure hineingießt, oder es den Dämpfen aussetzt die aus Flußspath und Schwefelsäure in einem Blei- oder Platintiegel sich entwickeln. Bei liquider Säure erscheint die Vertiefung polirt, bei gasförmiger matt, indem sich Fluorkieselfalkum darin festsetzt, welches im ersten Falle vom Wasser weggespült wird. Man prüft Körper auf Fluorgehalt, indem man gefirnißtes Glas mit zugespliztem Sinn oder Blei rikt, die Körper mit Schwefelsäure im Platintiegel so erwärmt, daß das Wachs des Glases nicht schmilzt, und das Glas darüber deckt; nachher wird beim Schmelzen des Wachses der Strich sichtbar, wenn sie Fluor enthielten; bei geringem Gehalte wird jedoch der Strich erst sichtbar, wenn man ihn anhaucht, weil das polirte und das matte Glas, wahrscheinlich wegen der ungleichen Wärmestrahlung, ungleiche Mengen Wasser kondensiren; eben deswegen darf die Zeichnung nicht mit Stahl u. d. g. gemacht seyn, die für sich das Glas riken würden. — Enthält der Körper Kieselsäure, so läßt sich das Fluor auf diese Art nicht erkennen; man bringt ihn dann in die Oeffnung einer beiderseits offenen, 10 Zoll langen Glasröhre und

## XXIII. Salze des Urans.

## A. Sauerstoffsalze des Urans.

Die Drydulsalze sind grün, die Drydsalze gelb; jene werden von Alkalien grün, diese gelb gefällt; beide von Cyaneisenkalkum rothbraun, [die Drydsalze] von Galläpfelaufguss schokoladebraun, [die Drydulsalze grün], von Hydrothionsalzen (jene dunkelrothbraun, diese gelbbraun); sie schmecken rein zusammenziehend, mehrere lösen sich in Aether und Alkohol, die gelben werden dann im Sonnenlichte grün; einige färben Kurkumapapier braun wie Alkalien. Das geglühte Drydul löst sich äußerst schwer in Säuren. Die vor Arfwedson beschriebenen Uransalze waren aus unreinem Dryd gebildet und können auch Doppelsalze gewesen seyn.

Schwefels. Uranorydul, das Drydul in concentrirter Schwefelsäure gekocht, giebt grüne Prismen. — S. U.-Kalk, ein grau-grünes, nicht oder wenig lösliches Pulver. — S. Uranoryd, zitrongelbe Prismen in  $\frac{5}{8}$  kaltem,  $\frac{1}{2}$  kochendem Wasser, 25 kaltem, 20 kochendem Alkohol löslich. Die Alkoholauslösung wird im Sonnenlichte grün, scheidet ein grau-grünes, trocken grasgrünes, Pulver aus, wahrscheinlich basisches schwefels. Uranorydul, verliert dabei allen Uran und enthält nur noch Aether und Schwefelsäure, krystallisirtes s. U. verwittert mit Verlust von 14 Pz. zu einem gelben Pulver. — S. U.-Kalk scheint neutrale und saure Doppelsalze zu bilden; gewöhnlich ist es neutral, in Wasser, aber nicht in Alkohol löslich, und der Sauerstoff beider Basen gleich. Ein anderes Salz krystallisirt, worin der Uran  $\frac{1}{2}$ mal den Sst. und die Säure des Kalis aufnimmt, Alkohol zieht schwefels. Uranoryd aus und hinterläßt das vorige Salz.

Salpeters. Uranoryd, große, schwach grünliche, gelbe Tafeln, verwittert in trockener, zerfließt in feuchter Luft, löst sich in  $\frac{1}{2}$  kaltem Wasser, und in  $\frac{5}{10}$  Alkohol, der dann, erwärmt, Salpeteräther bildet und ein gelbes Pulver abscheidet; es löst sich in Aether, der dann im Lichte in Salpeteräther, in eine grüne Auflösung und in schwarzen Drydulniederschlag zersetzt wird. Saures s. U., verwittert, krystallisirt leichter und löst sich schwieriger auf als das neutrale. — Erhitzt man s. U., bis etwas Sauerstoff und salpetrichs. Säure zu entweichen anfängt, so bleibt ein Gemenge von salpetrichs. Uranoryd und wahrscheinlich basischem salpeters. Uranoryd zurück.

Phosphors. Uranoryd, gelb, flockig, in Wasser schwer, aber in Phosphorsäure löslich; fällt durch Phosphorsäure aus essigs. Uranoryd. — Zweidrittel-ph. Uranoryd-Kalk, fossil als Uranit

in gelben wasserhaltigen Tafeln, worin das Uranoryd 2mal, das Wasser 8mal den Sauerstoff des Kalks enthält.

Kohlens. Uranoryd fällt durch kohlens. Alkali, verliert aber die Säure bald wieder und behält nach dem Auswaschen eine geringe Spur davon nebst einem Theile des Fällungsmittels, wobei es unklar durchs Filtrum geht. — Kohlens. U.-Kali, frisch gefälltes kohlens. U. in zwei-kohlens. Kalk gelöst und verdunstet, giebt zitrongelbe Krystalle, die gegläht in uranf. und kohlens. Kalk zerlegt werden. — Kleef. U., schwerlöslich, fällt durch konzentr. Kleefäure aus neutralen Uranorydsalzen und enthält 13% Wz. Wasser. Kleef. Kali fällt verdünnte Uranaufösungen nicht. — Borf. U., unlöslich, blaßgelb.

Essigs. Uranoryd, [schwerlösliche], topasgelbe, rechtwinklige, vierseitige Prismen, wird erhitzt zu Dryd mit beibehaltener Form. — Weins., zitronf., [bernsteins.], benzoës. U., sind schwer löslich und gelb. — [Brenzlich weins. U., fällt weiß, krystallinisch. — Ameisens. U., gummiartig, feuchtwerdend. — Gallusf. U. Sublimirte Gallussäure färbt essigs. U. rothbraun und fällt es später ebenso.]

Selenichtf. Uranoryd, zitrongelb, wird durch Glühen zu Uranorydul; zwei-f. U., ein blaßgelber Firnis, wasserfrei weiß und undurchsichtig. — Wäsenichtf. U., hellgelb, unlöslich. — Chromf. U., kohlens. U. in Chromsäure aufgelöst, ist hellgelb, giebt feuerrothe Krystalle und schmilzt bei gelindem Glühen fast unzerlegt. — Molybdäuf. und wolframs. U., sind hellgelb, (jenes nach Richter bräunlich weiß); sie lösen sich in stärkeren Säuren und in kohlens. Ammoniak.

## B. Haloidsalze des Urans.

Chloruran. a) Chlorür [aus der Chloridaufösung in Aether durch Sonnenlicht erhalten, ist schwarzgrün], auflöslich, syrupartig, nicht krystallisirend. b) Chlorid ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; in reinem Zustande krystallisirt es nicht. — Kalium-Uranchlorid giebt schöne wasserhaltige Krystalle, in Alkohol löslich; das Kalium und Uran enthalten gleichviel Chlor. — Uranfluorid, ein unverändert und leicht lösliches, weißes; Cyanuran, ein unlösliches, hellgelbes Pulver. — Schwefelcyanuran, leicht löslich.

## C. Schwefelsalze des Urans.

Die dem Dryd entsprechende Schwefelbase giebt zum Theil auflöslliche, meist dunkelgelbe oder braune Salze.

Kohlenschwefliger Uranschwefel, eine klare dunkelbraune Flüssigkeit, die später gelb wird und einen blaß graubraunen Niederschlag absetzt, wahrscheinlich l. Schwefeluran. — Arsenitschw. U., ein schmutzgelber, basisch etwas dunklerer Niederschlag; beide lösen sich schön braungelb im Fällungsmittel und sind trocken dunkelgelb. — Arsenitschw. U., dunkelgelb, trocken etwas grünlich, gepulvert schmutzig hellgelb; wird durch verschlossenes Weißglühen graubraun, wahrscheinlich basisch. — Molybdänschw. U., ein dunkelbrauner Niederschlag, trocken sich gleich. — Molybdänüberschw. U., ein dunkelrother, pulveriger Niederschlag.

## XXIV. Salze des Kupfers.

## A. Sauerstoffsalze des Kupfers.

## D r y d s a l z e.

Sie lösen sich meist in Wasser auf; noch feucht werden sie an Luft zu basischen Drydsalzen, mit Kali übergossen, werden sie gelb [gefärbt oder gelb aufgelöst], Ammoniak löst sie farblos; die Auflösung wird an Luft sogleich blau.

Schwefels. Kupferoxydul, ist wahrscheinlich das schwarze Pulver, das beim Auflösen von Kupfer in konzentr. Schwefelsäure zurückbleibt und sich nach dem Waschen und schnellen Trocknen mit Stickstoffoxyd-Entwicklung in Salpetersäure löst. — Schweflichts. K., entsteht als rothes, krystallinisches Pulver aus Kupferoxyd und schweflichter Säure, während sich schwefels. Kupferoxyd auflöst; es fällt auch aus schweflichts. Kali oder Natron in Siedhitze durch schwefels. Kupferoxyd; langes Kochen mit Wasser entzieht ihm seine Säure. — Schweflichts. K.-Kali fällt als gelbes Pulver aus nicht zu verdünnter schweflichts. Kalilösung durch salpeters. Kupferoxyd; das Kali darin hat doppelt den Sauerstoff des Dryduls; durch langes Waschen, oder sehr schnell durch Kochen, wird sein Kalisalz aufgelöst; daher schlägt sich aus warmen Auflösungen das Kupfersalz allein nieder. — Unterschweiflichts. K. entsteht durch Digeriren löslicher unterschweiflichtsaurer Salze mit kohlenf. Kupferoxyd; es ist löslich, süß, farblos, wird von Ammoniak nicht gefällt, auch nicht ohne Luftzutritt gefärbt.