

A VELENCEI HEGYSÉGI FLUORIT SZÍNEZŐDÉSE

ifj. PESTY LÁSZLÓ*

(XII–XIV. táblával)

Összefoglalás: A Velencei hegységi fluoritok színeződése radioaktív eredetűnek tekinthető az átmeneti elemek hiánya, az észlelt termolumineszcencia és a vele kapcsolatos elszíntelenedés alapján. A színeződést létrehozó radioaktív sugarak az áthaladó oldatokból érkeztek.

A változatos színek valószínűleg utólagos termikus és tektonikus körülményekre vezethetők vissza. A zöld színű fluoritban nyomás- és hőmérséklet-növekedésre a labilisabb zöld színt előidéző 400 millimikronos hullámhosszú fényt abszorbeáló rácszavarak lebomlanak. Ugyanakkor a lila színt létrehozó, 570 millimikronos hullámhosszú abszorbeáló rácszavarak viszonylag szaporodnak. Ez indokolja a lila színű fluoritok töredezettségét és utólagos, hidrotermális hatásokra utaló jellegét, amelyek a zöld és kékeszöld fluoritban nem mutathatók ki.

Ultraibolya besugárzásokor csak cseppfolyós levegő hőmérsékleten észlelhető lumineszcencia, amely exoterm hatással együtt jelentkezik. Ez arra utal, hogy ez a folyamatsor egy alacsonyabb hőmérsékleten stabilis CaF_2 ráctípusba való átrendeződéssel állhat kapcsolatban.

A fluorit (CaF_2) közismerten változatos színei — mivel a kémiai képlet szerinti összetételben színező, átmeneti elemek nem szerepelnek — allokrómásnak tekinthetők.

Az ásványok színeződése az irodalomban eddig között vizsgálatok alapján: 1. mikroszkopikus vagy kolloidális méretű zárványokra, 2. színező nehézfém ionokra, 3. szénhidrogének jelenlétére, 4. lantanidák okozta belsőszerkezeti zavarokra vagy 5. radioaktív sugárzás hatására vezethető vissza.

1. Fluoriton mikroszkópi nagyságrendű zárványok okozta színeket ez ideig nem figyeltek meg. Mollwo, E. [1] fluoriton mesterségesen kolloidális zárványokra visszavezethető színeződést ért el, a természetes ásványokon azonban — a nagyszámú vizsgálat ellenére — eddig csak két esetben (Schilling, A.-nak [2] és Goebel, L.-nek [3]) sikerült ilyen eredetű színeket megállapítani.

2. Színező nehézfém ionokat megfelelő töménységben fluorit olvadékhoz keverve, szintén sikerült mesterségesen színes fluoritokat előállítani [4, 5]. Az ilyen, és a zárványokra visszavezethető színek jellegzetessége, hogy hőmérsékletre nem érzékenyek, és annak emelésekor lumineszcencia nem figyelhető meg az ásványokon.

3. Mueller, G. [6] szerint a derbyshirei fluoritokon a szomszédos palákból felvett erős szénülésű és oxidációjú, „albertit” csoporthoz tartozó aromás bitumenek okoznak elszíneződést. Ehhez azonban nagy tömegű szerves anyag tartalmú mellékzet szükséges, amely azonban az itt vizsgált anyaggal kapcsolatban nincsen.

4. Urbain, G. [7] a ritkaföldfémekkel, majd kétértékű ritkaföldfémekkel mesterségesen szennyezett CaF_2 -on jellegzetes lumineszcenciát, illetőleg fény abszorpciót mutatott ki. Ennek alapján megállapította, hogy a természetes fluoritok egyes lumineszcencia és fényabszorpció maximumait a ritkaföldfémek jelenlétével lehet indokolni. Urbainon kívül különösen Przi Bram, K. ért el kiváló eredményeket a ritkaföldfémek ásványelszíneződések kutatásában [8].

* Itt köszönöm meg dr. Szalá y Sándornak, a Magyar Tudományos Akadémia levelező tagjának, hogy a témára figyelmemet felhívta és kidolgozásával megbízott, különösképpen pedig Szádeczky-Kardos Elemér akadémikusnak, hogy intézetében a cikk elkészítését értékes tanácsaival elősegítette.

5. Az egyes ásványok radioaktív eredetre visszavezethető színeződését 1906-ban Berthelot [9] írta le első ízben és a radioaktív sugárzás következtében fellépő rácszavarokra vezette vissza. A radioaktivitással kapcsolatos lumineszcencia jelenségeket Becquerel [10] már 1899-ben közölte.

Az ásványok elszíneződésének elméletével foglalkozó Przi Bram [8, 12] Pohl és Gudden [11] alapján „színcentrumok”-nak nevezte azokat a kristályrácsban előforduló inhomogenitásokat, amelyek az ásványok elszíneződését okozzák. Szerinte a rácsban levő hiányzó tömegpontok helyére olyan elektronok jutnak, amelyek a radioaktív vagy röntgen besugárzás alkalmával gerjesztés következtében az anionoktól leszakadnak, miközben ezek semleges atomokká válnak. Lehetőségek több tömegpont hiányából álló színcentrumok is. Ezeknek és a besugárzásokor bennük elhelyezkedő különböző számú elektronoknak a kombinációja hozza létre az egymástól eltérő „színcentrumokat”, amelyek mindegyike az áthaladó fény egy-egy hullámsávját nyeli el. Minden centrum-típusnak egyszerű és jellegzetes abszorpciós spektruma van. A kristály melegítésekor a termikus rezgés következtében az elektronok visszakapcsolódnak az eredeti ionokhoz, miközben a radioaktív besugárzásokor kapott és most felszabaduló energia olyan színű fény formájában sugárzódik ki, mint amilyen színű maga az ásvány volt [13]. Ezt a jelenséget „termolumineszcenciá”-nak nevezik.

A vizsgálati anyag kiválasztása

Az 1947—48-ban Földvári A. [14], Jantsky B. [15] és Kiss J. [16] által felkutatott és azóta már bányászatiilag művelt Velencei hegységi fluorit tartalmú telérek többnyire színes fluoritot szolgáltatnak. Felmerült a kérdés, hogy a bevezetöben említett öt színező tényező közül a Velencei hegységben melyek játszhattak közre. A begyűjtött fluorit minták közül vizsgálatra legmegfelelőbbnek a Szűzvári malom bányabeli eléggé ép és elég intenzíven színezett fluorit mintái voltak. A kórkáshegyí hányóról gyűjtött minták erős mállottságuk, a pákozdiak pedig halvány színeik miatt feldolgozásra kevésbé voltak alkalmasak.

A vizsgált fluoritok színe sötét ibolyától és kékeszöldtől a színtelenig változott. Ez azonban csak a frissen bányászott példányokra volt érvényes, mert a hányón a napsugárzás hatására néhány héten belül a felületen elvesztik a színüket.

Makroszkópos vizsgálat

A makroszkópos vizsgálat részben szabadszemmel, részben kis nagyítású binokuláris mikroszkóppal történt. A pákozdi, többnyire igen halvány almazöld fluorittal szemben a Szűzvári malom bányabeli fluoritjai intenzívebb lila, zöld és ritkán zöldeskék színűek. Kristálymorfológiai szempontból a nyílt hasadékokon fennött kristályokon kizárólag hexaéderek állapíthatók meg, ami viszonylag alacsony képződési hőmérsékletre utal.

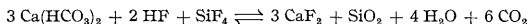
A zöld, illetve lila színű fluoriton jelentős kifejlődésbeli különbség volt megállapítható. A zöld árnyalatok repedésekkel nem zavart, egyneműbb részekben gyakoriak, a lila árnyalatok viszont a tektonikailag és ismétlődő hidrotermális működéssel jobban igénybevett mintákon mutatkoztak, ahol a fluoritképződést időnként megszakító, valamint utólagos kovásodás is erősebb, mint a zöld részekben.

A nyílt hasadékokban kifejlődött hexaéderek felületén lila szín állapítható meg, mégpedig úgy, hogy a szín intenzitása kb. 0,5 mm vastagságban belülről kifelé nő.

Található olyan hexaéder, ahol 9—10 egymást követő rétegben ismétlődött meg az elszíneződés ugyanilyen módon. A kristályban belülről kifelé haladva erősödik a lila szín, majd hirtelen megszakad, szintelen réteg következik, amely ismét fokozatosan megy át a lilába. Az éles színváltás határán elválási felület észlelhető, többnyire igen vékony, kovás kitöltéssel. Az oldatok hőmérsékletének csökkenésével a fluorit kristályok képződési sebessége csökken. Ha feltételezzük, hogy a színeződés radioaktív eredetű — ezt a következőkben bizonyítjuk — és a hőmérséklet csökkenésekor az áthaladó oldatban levő radioaktív elemek radioaktív koncentrációja a Ca- és F-ionok koncentrációjánál kevésbé csökkent, akkor nyilvánvaló, hogy a kristály mindenkori felületére eső sugárdózis viszonylag folyamatosan növekedett. Idővel a kristály növekedése teljesen abbamaradt és ekkor képződhetett a vékony kovás hártya, amely a hexaéder lapok mentén történő elválást okozza. A hasadék megnyílásakor áthaladt újabb hidrotermális oldatokból a fluorit kristály növekedése hirtelen gyors ütemben folytatódott, és így a mindenkori felületre a kristály gyorsabb növekedése következtében kisebb sugárdózis juthatott, s ezért a gyors növekedésű rész színeződése halványabb.

A periodikus $\text{CaF}_2 - \text{SiO}_2$ kiválás egy másik magyarázata a következőképpen is lehetséges:

A fluorit feltehetőleg egyrészt a mélyből SiF_4 és HF formájában érkező fluorból, másrészt a főleg vadózus vizekből származó $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ kalciumjából képződik, az alábbi reakcióegyenlet szerint:



Ez a reakció mind a nyomásviszonyokat, mind az oldat kémizmusát megváltoztatja. A képződő 6CO_2 — gázállapotú lévén — jelentősen növeli az oldat nyomását, aminek következtében vadózus és a mélységből érkező vizek beáramlása a hasadéka egyaránt meglassul és így az iontánpótlás csökken. Másrészt a keletkező szénsav az eredeti fluorsavnál gyengébb sav és ezért az oldat p_{H} -ját növeli. Figyelembe véve, hogy a keletkezett CaF_2 és az SiO_2 is bázisosabb közegben jobban oldódik, kézenfekvő, hogy a kristályosodási sebességük csökken. A képződő SiO_2 kisebb koncentráció és a kristálycsírák hiánya miatt egyelőre még oldatban marad, azonban az oldat fokozatosan SiO_2 -vel túltelítődik.

A nyomásnövekedés addig tart, amíg a friss, még kevésbé szilárd telér felszakad. A felszakadással azonban a nyomás hirtelen csökken, aminek több következménye van. Egyrészt a már úgyszólván nagy nyomáson túltelített SiO_2 az oldatból hirtelen kiválik az összes rendelkezésre álló felületen. Másrészt a feleslegben levő CO_2 hirtelen felszabadul és ennek következtében a reakció jobbra tolódik. Végül az említett belső nyomáscsökkenés következtében az oldathozzájárulás ismét megindulhat. Az így lecsökkenő p_{H} szintén elősegíti a CaF_2 gyors kiválását, s a folyamat előről kezdődik.

Ezzel a feltevéssel az is indokolható, hogy a fluoritkristályok egymásra következő rétegei kb. azonos vastagságúak. A telér felszakadása ugyanis hozzátétlenül azonos nyomáson következnek be, ez azonban a perióduson belül azonos képződési időt és ennek következtében azonos fluorit rétegvastagságot eredményez.

A besugárzásos színeződést támasztja alá az a megfigyelés, hogy a hexaéder élei és csúcsai intenzívebb színűek, mert ezeken a részekben a kristályt viszonylag nagyobb felületen érte a sugárzás. Azt a feltételezést, hogy a hexaéderek elválási lapok mentén epigenetikus descendens oldatok hozták létre a lila színt, el kell vetni, mert az elválás egyik oldala lila, a másik fele szintelen és ez másodlagos oldatokból való besugárzással nem indokolható. A szintelen fluoritokat harántoló repedések lila színeződése szintén az átmenő oldatok radioaktív hatására vezethető vissza.

Mikroszkópos ásványtani vizsgálat

A fluorit mikroszkópos vizsgálata teljes mértékben alátámasztja és egyben továbbfejleszti a makroszkópos eredményeket.

A lila részek nem teljes egészükben lilák. Ott, ahol az utólagos töredezettség és oldás nem teszi felismerhetetlenné az eredeti szövetet, a nyílt hasadéokban alakult hexaéderek felületével párhuzamos színeződés mindenütt követhető. Egy későbbi fázisban bekövetkezett kovás kiválás töltötte ki a még fennmaradt hasadékokat, sőt a repedések és oktaéderez hasadások mentén a hexaéderbe is behatolt és behelyettesítődve elkovásította az eredetileg tisztább fluorit telért (XII. tábla, 1. ábra).

Több esetben megfigyelhető, hogy ezek a kovás repedéskitöltések a hexaéderlapokkal párhuzamos lila sávokat harántolják, tehát a fluorit színeződése ezt a másodlagos kovásodást feltétlenül megelőzte. Önálló idiomorf hexaéderek csiszolatai szépen mutatják a hexaéder lappal párhuzamos színeződést. Ez azonban nem mindig a jelenlegi hexaéder felületén van. Pl. a XII. tábla, 2. ábrán látható repedezett kristály elszínezett zónája a felszíntől kb. 200 mikron mélységben, 50 mikron vastagságban jelentkezik (a), amelyet az egyik oldalon egy halványabb és vékonyabb lila sáv kísér (b) (XII. tábla, 2., XIII. tábla, 3. ábra). Az elszínezett sávon kívül eső zóna szövete teljesen azonos a hexaéder belsejével, ezért epigén túlnövésével nem számolhatunk. Egyetlen lehetőség, hogy a fluorit képződése közben a kristály növekedése csak meglassult, de nem szakadt meg és így az elválási felületet eredményező kovás hártya nem fejlődhetett ki.

Az oldatból érkező besugárzást más példák is igazolják. A XIII. tábla, 4. ábrán látható csiszolat makroszkóposan vizsgálva, lila eres fehér fluorit volt. A csiszolatban jól megfigyelhető a kvarcos fluorit kovás kitöltésű repedéseinek partjain bekövetkezett színeződés. Ez a megfigyelésünk teljesen megegyezik Földvári professzor szíves szóbeli közlésével. Nincs kizárva, hogy egyes helyeken az elszíneződés a repedéskitöltésben előforduló opak zárványokhoz kötött, de ez a repedéskitöltés alig áttetsző volta miatt nehezen állapítható meg.

A zöldeskék fluorit igen ritka és nagy, ép hexaéderek formájában jelentkezik. Oldásnak, kovásodásnak nyoma sem látható rajta és hasadozottsága is alárendelt a lila fluorithoz képest. Úgy látszik, hogy ez a zöldeskék szín csak a tektonikailag és későbbi hidrotermális hatásokkal nem érintett ép telérrészeken található, bár a szakaszos fluorit kiválás, a hexaéder lapokkal párhuzamos elválási repedésekben a zöld fluoritokban is jelentkezik (XIV. tábla, 5. ábra).

A XIV. tábla, 6. ábrán jól látható a különböző fluoritos és kvarcos fázisok egymásra következése. Egy nagy fluorit hexaéder (a) felületére először nagyobb idiomorf, kb. 500 mikron hosszú kvarckristályok nőttek (b), majd ezt a ciklust apróbb, 20 mikronos tömött kvarc fejezi be (c). A következő ciklus ismét fluorittal (d) kezdődik, de ezek apróbb, kb. 1 mm-es önálló egyedek, amelyekre ismét előbb idiomorf (e), majd mikrokristályos kvarc (f) következik. A fennmaradó üreget azután a geodaképződés szabályainak megfelelően a maradék oldatból kiváló durvaszemű kvarc (g) tölti ki.

A mikroszkópos vizsgálat végeredménye, akárcsak a makroszkóposé, az, hogy a tektonikusan és hidrotermálisan megdolgozott részekben a lila, az ép érintetlen részekben pedig a zöld és zöldeskék színű fluorit van.

Szín és lumineszcencia

Kubovics Imre spektrográfiai elemzése alapján nem lehetett a színeződéshez szükséges elemeket megfelelő koncentrációban kimutatni (I. táblázat), ezért a bevezető rész 2. pontjában tárgyalt megoldást el kellett vetnünk.

Wiedeman, E., Trenkle, W. [18], Becquerel [10, 19—20] és Przi Bram [20, 21] alapján a radioaktív elszíneződések biztos jele a termolumineszcencia. Ennek megállapítása végett a fluoritot elektromos égető kemencében sötétben lassan melegítettük. Kapott eredményeink a következők:

Az előzetesen radioaktív, vagy röntgen sugárzásnak kitett minták már 60 C°-on halványszikre derengéssel kezdenek világítani, amely derengés fokozatosan zöldes színbe megy át. A legerősebb fényintenzitást 150 C° hőmérséklet körül adják, ettől felfelé haladva a fény ereje csökken és kb. 220 C°-nál a lumineszcencia lila lesz, végül 350—400 C° között sötétlila színben kiálszik.

A nem besugárzott színes minták 180 C° körül kezdenek világítani, a zöld valamivel előbb, mint a lila természetes színűek. Itt is a szürke színű fény zöld, majd 320 C° körül fokozatosan lila színűvé válik, végül a besugárzott mintához hasonló sötétlila színben alszanak ki a minták.

A természetesen szintelen fluoritok nagy vonalakban ugyanígy viselkednek melegítés közben, de lumineszcenciájuk kisebb intenzitású. A szintelen ásványok lumineszcenciája arra vezethető vissza, hogy a „színcentrumok”-nak az ásványok egy bizonyos „koncentráció” kell elérni ahhoz, hogy jelenlétüket látható szín formájában észlelhessük, a „színcentrumok” megszűnésekor észlelhető lumineszcencia azonban még kisebb koncentrációk lebomlása esetében is megállapítható.

A Velencei hegységi fluorit spektroszkópos vizsgálatának eredménye

I. táblázat*

| Sor- szám | Minta leírása | Lelőhely | Co | Ni | Ag | Cu | Bi | Zn | Sn | Pb | K | Ti | V | Cr | Mn | Zr | Mo |
|--------------|-------------------------------------------|-------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|---|----|---|----|----|----|----|
| 1 | Szintelen fluorit | Pákozd | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| 2 | Lilafoltos szürkés fehér kovás fluorit | Körakashegy | 2 | 0 | 5 | 5 | 0 | 3 | 2 | 6 | 5 | 5 | 2 | 2 | 3 | 3 | 0 |
| 3 | Lila fluorit | Körakashegy | 1 | 0 | 4 | 5 | 0 | 2 | 0 | 6 | 0 | 2 | 0 | 1 | 2 | 0 | 0 |
| 4 | Nagy zöldeskék fluorit hexaéder | Szűzvári malom bánya | 1 | 0 | 1 | 3 | 0 | 0 | 0 | 4 | 0 | 1 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| 5 | Lila fluorit hexaéder | Szűzvári malom bánya | 1 | 0 | 2 | 5 | 0 | 1 | 0 | 6 | 0 | 2 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| 6 | Sötétlila kovás fluorit | Szűzvári malom bánya | 1 | 0 | 5 | 6 | 2 | 1 | 0 | 6 | 0 | 2 | 0 | 3 | 3 | 0 | 0 |
| 7 | Lila fluorit | Szűzvári malom bánya | 1 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 4 | 0 | 2 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| 8 | Zöld fluorit | Pákozd | 1 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 2 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 9x | Ibolyás fluorit | Pákozd külfejtés | 0 | 0 | 3 | 5 | 0 | 0 | 1 | 5 | 6 | 5 | 3 | 3 | 4 | 0 | 0 |
| 10x | Szintelen fluorit | Pákozd külfejtés | 0 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 | 0 | 5 | 0 | 2 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 |
| 11x | Zöld fluorit | Pákozd külfejtés | 0 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 | 0 | 4 | 0 | 2 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 |
| 12x | Rózsaszín fluorit | Pákozd külfejtés | 0 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 | 2 | 5 | 5 | 4 | 1 | 3 | 4 | 0 | 0 |
| 13x | Rózsaszín fluorit átlagminta | Pákozd külfejtés | 0 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 | 0 | 2 | 4 | 3 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 |

* A táblázat a Szádeczky akadémikus által bevezetett alábbi jelkulcs alapján készült [17]

- 0 = nincs színekpvonall
- 1 = bizonytalan színekpvonall
- 2 = gyenge nyomok
- 3 = nyomok
- 4 = közepes színekpvonall
- 5 = igen erős színekpvonall
- 6 = kivételesen erős színekpvonall

A x-el megjelölt mintákat Kubovics Imre gyűjtötte.

Mind a természetesen színes, mind a mesterségesen színezett minták melegítése után eredeti színüket elveszítették, csak az egészen sötétlila színű minták tartottak meg egy halványlila árnyalatot. A hőmérséklet emelésének határt szabott az, hogy a 400 C°-ot elérve, a vizsgált mintákat már nem lehetett a szétpattogástól megóvni. Ezért ezeknek a mintáknak a megfigyelését szintén be kellett fejezni 400 C° alatt, bár még nem színtelenedtek el teljesen; nagyobb hőmérsékletre melegítve azonban természetesen ezek is teljesen elvesztették színüket.

Ultraibolya fényben történt vizsgálat

A Velencei hegységi fluoritok szobahőmérsékleten ibolyántúli sugarakkal vizsgálva nem mutattak lumineszcenciát, a lámpa kikapcsolása után egy-két másodpercig észlelhető csökkenő intenzitású gyenge foszforeszcenciától eltekintve.

A termolumineszcencia észlelése adta a gondolatot, hogy szénsavhó (—65 C°) és cseppfolyós levegő (—192 C°) hőmérsékleten vizsgáljuk U. V. lámpa alatt a mintákat. A szénsavhó hőmérsékletén nem kaptunk lumineszcencia változást. Cseppfolyós levegőbe merítve a minták közvetlenül a cseppfolyós levegő hőmérsékletének elérése előtt — az elérést ezután a folyadék forrásának megszűnésével állapíthattuk meg — lumineszkálni kezdtek.

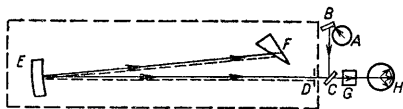
A különböző színű változatok lumineszcenciája nem különbözött lényegesen. A szintelen fluoritok sárga, a zöldeskékek zöldessárga, a lilák pedig rózsaszínes-sárga lumineszcenciát adtak. A lumineszcencia megjelenését nem lehet egyetlen pillanatban rögzíteni, mert a gyors hűtés miatt a lehűlés a minta belsejében elmarad a felület mögött. A cseppfolyós levegőből kiemelt mintán, azokon a helyeken tűnt el először a lumineszcencia, ahol az először megjelent, tehát a viszonylag nagyobb felülettel rendelkező részekben. A hőmérsékletre nemcsak az ásvány lumineszcenciája, de maga az ásvány színe is érzékeny. Nagyobb hőmérsékletre emelve, különösen a zöldeskék színű változat vesztette el a termolumineszcencia közben jellegzetes élénk színét és szürkessé változott. Ha a „szincentrumok” felszámolása előtt szobahőmérsékletre vittük vissza a hőfokot, a szürke szín ismét zöld lett. A hőmérséklet csökkentésekor cseppfolyós levegőben a zöldeskék szín égszínké, a zöld pedig kékeszöld lesz, sőt egyes — úgy látszik szintelenre fakult, eredetileg azonban zöld — minták zöldes árnyalatot kaptak.

A fluorit hűtésekort azt tapasztaltuk, hogy a cseppfolyós levegő forrása a minta behelyezése után egészen egyenletes, amikor azonban a lumineszcencia kezd megjelenni, a forrás folyamata hirtelen erősödik, egészen addig, amíg a fluorit egészében nem lumineszkál. Ebben a pillanatban a forrás hirtelen megszűnik. Ez a folyamat ugyanazzal a fluorit-mintával — természetesen a minta szobahőmérsékletre melegítése után — akárhányszor megismételhető. A jelenség szerintünk csakis egy, a hűtés közben végbenmő exoterm folyamattal magyarázható, amely egy alacsonyabb hőmérsékleten stabilis fluorit rácsba történő átrendeződést jelenthet. Sajnos olyan röntgenkészülék hiányában, amelyen cseppfolyós levegő hőmérsékleten lehetne felvételt készíteni, ezt a feltevést nem tudjuk bizonyítani.

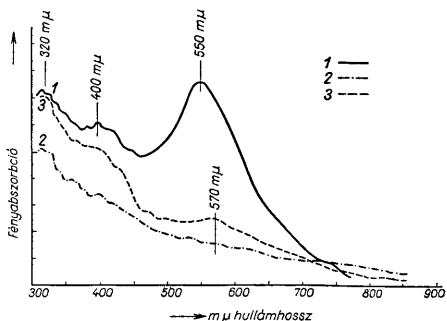
Beckman spektrofotométeres vizsgálatok

A Beckman spektrofotométeres vizsgálatok annak a megállapítására szolgálnak, hogy a vizsgálandó anyag a különböző hullámhosszúságú sugaraknak hány százalékát nyeli el. A készülék 200—1200 millimikron hullámhosszak között alkalmazható és pontossága a teljes fényintenzitás 1/10 000-e. Működési elve a mellékelt vázlat alapján áttekinthető [22] (1. ábra).

Az *A* fényforrásból származó fény a *B* és *C* tükrökön visszaverődve a *D* résen keresztül az *E* homorú tükörrre esik, amely ezt az *F* prizmára vetíti. A prizmában hullámhosszakra bontott fény annak hátsó felületére vetítve csaknem ugyanazon úton jut vissza és a *C* tükrő alatt átjutva, a *G* vizsgálandó mintán halad át, ahol bizonyos fokú abszorpciót szenved. A mintából kilépő fény a fotométerre esik, amelyben intenzitásának megfelelő erősségű áramot hoz létre. Az *F* prizma elforgatásával jól ismert és 200—1200 millimikron között tetszés szerinti hullámhosszú fényt állíthatunk elő, amelynek abszorpcióját a fotométerben keltett áramot kompenzáló ellenáram intenzitásával, egy milliampermérő segítségével mérhetjük.



1. ábra. A Beckman-féle spektrofotométer elvi vázlatja. — Lay-out diagram of the Beckman spectrophotometer



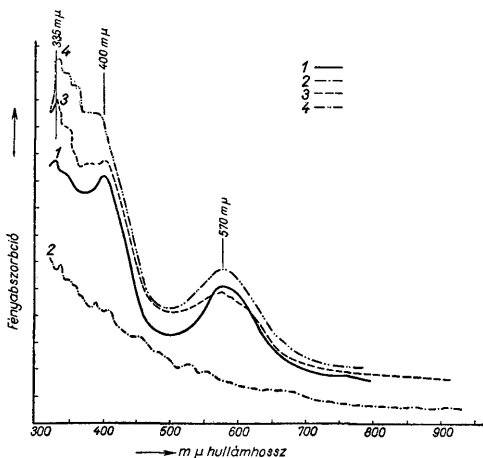
2. ábra. Szülvári malom bányából származó lila fluorit Beckman-féle spektrofotométeres felvételének diagramja. Magyarázat: 1. természetes lila fluorit, 2. kimelegítés után, 3. 50 000 r-es radioaktív besugárzás után. — Beckman spectrophotometer graph of violet fluorite from the Szülvár-Mill mine. Signs: 1. natural violet fluorite, 2. the same after heating, 3. the same after radioactive insolation by 50.000 r

A Beckman spektrofotométeres méréseket Fodor Mária és Szabó Vince, a debreceni Szerves Kémiai Intézet tanársegédeivel végeztük. A vizsgálandó fluoritból csiszolt, mintegy 1,5 mm vastagságú lemezt üveglapra rögzítettük és ezt rézküvetében elhelyezve, a spektrofotométerben végeztük a mérést.

A melegítés után a minták elszíntelenedtek és a felvett Beckman spektrofotométeres felvételéknél az eredetileg színes mintákon a jellegzetes maximumok eltűntek, vagy jelentősen visszaestek. A kimelegített fluoritot újabb besugárzásoknak tettük ki. Az egyre növekvő γ és röntgensugár-dózisoknál a 100 000 r egység elérve, a zöld fluoritok Beckman-görbéit sikerült nagy vonalakban rekonstruálni (3. ábra), különösen néhány hetes sötétben pihentetés után a jellegzetes maximumok tipikusan jelentkeztek.

A lila színű fluoritoknál viszont ezzel a módszerrel nem sikerült ilyen jó eredményeket elérni.

A 2. és 3. ábrán két jellegzetes minta Beckman spektrofotométeres görbéjét látjuk. A 2. ábrán látható a lila színű fluorit lemeztől készült felvétel. Az eredeti erősen kiugró 550 millimikronos maximumhoz képest a 400 és 320 millimikronnál jelentkező maximumok alacsonyabbak. A 2. ábra 2. sz. görbéje a melegítés utáni állapotban készült. A jellegzetes maximumok csaknem eltűntek. A 3. sz. görbe, amely a lemez 50 000-r-s röntgensugár-dózissal történt besugárzása után készült, bár nem jellegzetesen, de bizo-



3. ábra. Szüsvári malom bányából származó zöld fluorit Beckman-féle spektrofotométeres felvételének diagramja. M a g y a r á z a t : 1. természetes zöld fluorit, 2. kimelegítés után, 3. 100 000 \times -os radioaktiv besugárzás után, 4. ugyanez 15 nap múlva. — B e c k m a n spectrophotometer graph of green fluorite from the Szüsvár-Mill mine. S i g n s : 1. natural green fluorite, 2. the same after heating, 3. the same after radioactive insolation by 100.000 r., 4. the same after 15 days

nyos mértékig jelzi a három maximum helyét. A görbe lefutása és a maximumok helyei azonban inkább a természetes zöld színű fluorit minta felvételének felelnek meg, amilyen a 3. ábrán látható. Ezeknél a legnagyobb abszorpciót egy 330 millimikronnál jelentkező maximum adja, a következő 400 millimikronnál levő és a legalacsonyabb az 575 millimikronos.

Feltűnő, hogy a maximumok helyét illetően a két változat között csak elenyésző különbség van, s a jelentősebb különbség a maximumok alacsonyabb vagy magasabb jellege között jelentkezik. Így a lila vagy zöldeskék színt egyedül az határozza meg, hogy melyik maximum a magasabb.

P r z i b r a m a különböző színű fluorit változatokat — amint azt a bevezetőben már említettük — különböző szennyező ritkaföldfémekre vezeti vissza. Erről a viszonylag egyszerű megoldásról le kellett mondanunk, mert egyrészt az elvégzett spektrográfus felvételekből a szükséges ritkaföldfémeket nem lehetett kimutatni, más-

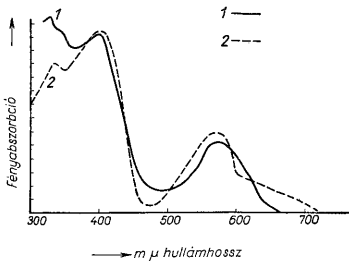
A Beckman spektrofotométeres mérések statisztikus kiértékelése

II. táblázat

| A minta színe | A maximum* helye millimikronban | | |
|----------------------------------------------------|------------------------------------|-----|-----|
| Lila | 550 | 400 | 320 |
| Zöld | 570 | 400 | 335 |
| Eredetileg lila melegítés és besugárzás után | 570 | 400 | 335 |
| Eredetileg zöld melegítés és besugárzás után | 570 | 400 | 335 |

* A mért maximumok legfeljebb ± 5 millimikronnal tértek el a közölt adatoktól.

részt előző vizsgálatok birtokában fluoritjaink esetében eltekinthetünk a bevezető rész 4. pontjában tárgyalt ritkaföldfémek elszínező hatásától. S m a k u l á n a k [23] ugyanis 1950-ben sikerült vizsgálatra alkalmas olyan méretű mesterséges CaF_2 kristályt



4. ábra. S m a k u l a [23] szintetikusan előállított, nagy tisztaságú CaF_2 -jének Beckman-féle spektrofotométeres felvételének diagramja radioaktív besugárzás után, a 3. ábra görbéjével összehasonlítva. M a g y a r á z a t: 1. zöld természetes fluorit kimelegítés előtt, 2. S m a k u l a tiszta CaF_2 -je besugárzás után. — Beckman spectrophotometer graph of the high-purity CaF_2 of S m a k u l a [23] after radioactive irradiation, as compared to the graph of Fig. 3. S i g n s: green natural fluorite before heating, 2. S m a k u l a's pure CaF_2 after insolation

előállítani, amelynek összes szennyezettsége 1×10^{-6} alatt van és ennek besugárzása után kapott Beckman spektrofotométeres színabszorpciósi görbéje (4. ábra) kielégítően egyezik a Szűzvári malom bánya zöld természetes fluoritjával, mind a maximumok helyét, mind a görbe általános menetét illetően.

Színátcsapás

A fluorit makro- és mikroszkópos vizsgálatából azt a következtetést vonhatjuk le, hogy lila fluorit csak ott található, ahol utólagos tektonikus, illetőleg hidrotérmális hatások voltak. Ennek a megfigyelésnek és P r z i b r a m [24] idevágó laboratóriumi kísérleteinek alapján feltételezhető volt, hogy megnövekedő nyomásra vagy hőmérsékletre az eredetileg zöld vagy zöldeskék fluorit lilára változik.

A zöldeskék fluoritot néhány percen keresztül 10 000 légkönyomáson tartva, valóban a várt eredményt kaptuk. A csaknem teljes mennyiségben egészen finom porrá

morzsolódott fluorit között található volt néhány, kb. 1—2 mm-es szemcse, amelyeken a lilára változott szín határozottan jelentkezett.

A hőmérséklet növelésével kapcsolatos színváltásnak ennyire pozitív eredményei nem voltak és így csak közvetett bizonyíték áll rendelkezésünkre. Utalni kell itt arra az irodalomban már régebben rögzített megfigyelésre, hogy a fluorit termolumineszcenciája mindig olyan színű, mint amilyen maga az ásvány [13]. A Szűzvári malom bányabeli fluorit termolumineszcencia vizsgálatánál leírt jelenség, hogy előbb zöld, majd lila színű lumineszcenciát tapasztaltunk, azt az elképzelésünket támasztja alá, hogy a hőmérséklet fokozatos növelésekor a labilisabb 400 millimikronos hullámhossznak megfelelő „színcentrumok” bomlanak le először és ennek következtében az 570 millimikronnak megfelelő „színcentrumok” feldúsulnak. Ez azonban a fentebb tárgyaltak alapján elegendő feltétele a lila színnek. Azon a hőmérsékleten, amelyen az eredetileg zöld fluorit lila színű termolumineszcenciát ad, már szintelen és így közvetlen bizonyítékunk a termikus színátcsapásra nincs, de ez csak az adott földtani körülmények laboratóriumban nehezen megismételhető voltára vezethető vissza. Itt említhetjük meg azt is, hogy míg mi γ és röntgensugarakkal végeztük a besugárzást, a természetben a fluorit nagyrészt α sugarak formájában kapta a rádióenergiát, amelyek feltétlenül nagyobb és állandóbb változásokat hoztak létre. Ezt támasztja alá szerintünk az a megfigyelés is, hogy ahol sugárzással elszínezhető ásványokban radioaktív zárványokat találtak, a színeződés csak az α sugarak hatótávolságának megfelelően volt észlelhető, míg az ugyanakkor keletkezett β és γ sugarak nem hoztak létre a zárványtól távolabb, említésre méltó színváltozást.

Kirsch, G. [25] feltevése szerint az α sugárzásból felhalmozódott He is egyik lehetséges oka a színeződésnek.

TÁBLAMAGYARÁZAT — EXPLICATION OF PLATES

XII. tábla — Plate XII.

1. Lila fluorit kovás repedéskitöltésekkel. 200 \times . — Violet fluorite with siliceous fissure fillings 200 \times .
2. Lila fluorit hexaéder „a” belső 50 μ vastag lila réteg, „b” külső lila réteg. 20 \times . — Hexahedron of violet fluorite, a = inner violet layer of 50 microns thickness, b = outer violet layer. 20 \times .

XIII. tábla — Plate XIII.

3. A 2. sz. ábra 200 \times nagyítású részlete. — Part of Fig. 2. magnified 200 \times
4. Fehér, lila eres fluorit —-jal jelezve a lila repedés. 200 \times . — White fluorite with violet veins. Arrow indicates the violet fissure.

XIV. tábla — Plate XIV.

5. Zöld fluorit. 200 \times . — Green fluorite. 200 \times
6. Fluorit-kvarcos üregkitöltés metszete. 20 \times . a) Első fluorit fázis, b) első idiomorf kvarc fázis, c) első mikrokristályos kvarc fázis, d) második fluorit fázis, e) második idiomorf kvarc fázis, f) második mikrokristályos kvarc fázis, g) durva szemű kvarc. — Section of fluoritic-quartzitic cavity fill. 20 \times . a) First fluorite phase, b) first idiomorphic quartz phase, c) first microcrystalline quartz phase, d) second fluorite phase, e) second idiomorphic quartz phase, f) second microcrystalline quartz phase, g) coarse-grained quartz.

IRODALOM — REFERENCES

1. Mollwo, E.: Götting. Nachr. Mat. Phys. Kl. 1. 79. 1934. — 2. Schilling, A.: N. Jahrb. f. Min. usw. Beil. Bd. 53. 241. 1926. — 3. Goebel, L.: Wien. Ber. I. 139. 373. 1930. — 4. Chuboda, K.—Kleiber, W.—Siebel, J.: Chem. d. Erde, 13. 472. 1941. — 5. Siebel, J.: Diss. Bonn. 1941. — 6. Mueller, G.: Congr. Geol. Int. Alger 1952. Section XIII. Fasc. XV. p. 523. 1954. — 7. Urbain, G.: Ann. d. chim. et phys. 18. 222. 1909. — 8. Prizbram, K.: Verfärbung und Lumineszenz, Wien, 1953. — 9. Berthelot, M.: C. R. 143. 477. 1906. — 10. Becquerel, H.: C. R. 129. 912. 1899. — 11. Gudden, B.—Pohl, R. W.: Zs. Phys. 34. 249. 1925. — 12. Prizbram, K.: Endavour XIII. 49. 1954. jan. — 14. Földvári A.: Besz. a M. Áll. Földt. Int. vitául.

X. 1948. p. 40. (A. M. Áll. Földt. Int. Évi Jelentése Függeléke 1948). — 15. Jantsky B.: MTA Műsz. Tud. Oszt. Közl. V. köt. 3. — 16. Kiss J.: Földt. Int. Évi Jel. 1953. I. szöveg. — 17. Szádeczky E.—Földváriné V. M.: Földtani Közlöny LXXXV. 1. 1955. — 18. Trenkle, W.: Ber. naturwiss. Verein zu Regensburg 1903/1904. 98. — 19. Becquerel, H.: C. R. 144. 691. 1907. — 20. Pržibram, K.—Kara-Michailova, E.: I. Wiener Ber. 131. 511. 1922. — 21. Pržibram, K.—Kara-Michailova, E.: II. Wiener Ber. 132. 261. 1923. — 22. Cary, H. H.—Beckman, O.: J. Opt. Soc. Am. 31. 682. 1941. — 23. Smakula, A.: Phys. Rev. 77. 408. 1950. — 24. Pržibram, K.: Wiener Ber. II. a. 138. 263. 1927. — 25. Kirsch, G.: Geologie und Radioaktivität. Wien, 1928.

Investigations on the colour of fluorite from the Velence Mountains, North Central Hungary

L. PESTY

The colour of the Velence Mountains fluorite is considered to be caused by radioactivity. This assumption is supported by the lack of transient elements, the presence of thermoluminescence and connected discoloration. The radioactive radiation causing coloring is supposed to have been derived of passing solutions.

The variety of colours is due probably to subsequent thermal and tectonic effects. In the originally green fluorite the lattice distortions causing the rather unstable green colour are decomposed by heat and pressure and there is a relative increase in the number of distortions absorbing the wave length of 5700 Å causing the violet colour. This is why violet fluorites invariably exhibit fissuration and subsequent hydrothermal features which lack in green and bluegreen fluorites.

Luminescence, due to exothermal effects, does not arise except at the temperature of liquid air. It is concluded therefrom that the process is connected with a lattice reorganization giving rise to a CaF_2 lattice stable under low-temperature conditions.