

# Fluorit

- [Zur Kapitelübersicht](#)

## Inhaltsverzeichnis

## Eigenschaften

### Chemische Eigenschaften

Zuordnung (Systemgruppe)	Halogenide
Chemische Formel	CaF <sub>2</sub>
Chemische Zusammensetzung	Ca. 51,2 % Ca (51,33 Masse-% Ca) Ca. 48,8 % F (48,67 Masse-% F)
Chemische Beimengungen	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , U, He, atomares (freies) Fluor, Cl, Spuren von Seltenen Erden (Y, Ce) können Calcium ersetzen, Isomorphe Beimengung Cl (meist gelbe Abarten)
Andere Beimengungen	Bitumen, Asphalt, Petroleum (s.a. > 1.1.1)

### Physikalische Eigenschaften

Härte	4 (Mohs); 158,3 (Knoop)
Dichte	3.180 (gemessen); 3.180 (berechnet) (3180 ±1); bei unreinen Abarten 3,0 bis 3,2.
Spaltbarkeit	Perfekt nach dem Oktaeder {111}, aber nicht nach dem Rhombendodekaeder
Tenazität/Bruch	Muschelig bis splittig; brüchig, spröde
Strichfarbe	Weiß
Dehnungskoeffizient (allg.)	E <sub>0</sub> = 10,96 · 10 <sup>-8</sup>
Elastizitätskonstante	C11 = 164; C12 = 53; C44 = 33,7GPa (MN cm <sup>-2</sup> )
Dielektrizitätskonstante	(rel)6,7984 (300 K)
Thermische Stabilität	Zerfall oder Umwandlung bei 1150 °C
Wärmeleitfähigkeit	Bei 20 °C: 1346,8
Schmelzpunkt	1392 °C / 1418 °C / 1423 °C (Rösler & Lange, 1972, geben 1403 °C an)
Molgewicht	78,08
Siedepunkt	2457-2500 °C
Löslichkeit bezogen auf 100 g Wasser	LH <sub>2</sub> O = 1,6-1,7 (mg.10 <sup>-2</sup> g <sup>-1</sup> ) Fluorit ist jedoch kaum wasserlöslich; in konzentrierter Schwefelsäure vollkommen löslich, wobei Fluorwasserstoff entweicht. (CaF <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> --> 2 HF + CaSO <sub>4</sub> ) Salpeter- und Salzsäure wirken nur schwach
Lösungsenthalpie	HL = 18,0 (kJ mol <sup>-1</sup> )
Fluoreszenz	Blau, gelb, grünlich, weiß, rötlich, blass-violett unter UV; Violett-bläulich-grün unter Kathodenstrahlen
Thermo- und Tribolumineszenz	Einige Varietäten leuchten bei Energiezufuhr (Erwärmen)
Phosphoreszenz	Entsteht bei Energiezufuhr

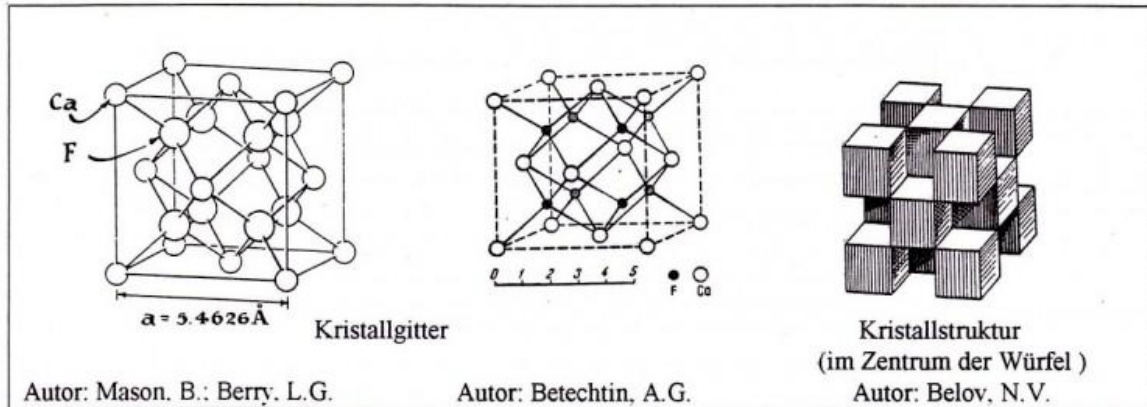
### Optische Eigenschaften

Brechungsindex	1,501830 @0,193µm; 1,40568 @4,4µm (Deere et al., 1983, gibt 1,433 - 1,435 an)
Reflektionsverlust	5,6 % @ 4 µm
Reststrahlenwellenlänge	35 µm
Optische Konstanten	Isotropisch. N = 1.434
Optische Dispersion	n = 0,0071
Glanz	Glasglanz
Lichtdurchlässigkeit	Transparent bis transluzent
Lichtbrechung	n 656,2 nm = 1,4325233 (1,433-1,435)

### Eigenschaften der Kristalle

Kristallsystem	Kubisch
Symmetrieklasse	Hexakisoktaeder (Hexoktaedrisch)
Symbol (nach Schönflies)	Oh
Dreh(spiegel)-achsen	4 / m $\bar{3}$ 2 / m
Raumgruppe	Fm $\bar{3}$ m
Z	4
Gitter-Konstanten	a = 5.46295 Å
Gitter-Energie	U <sub>g</sub> = 2,6 (MJ mol <sup>-1</sup> )
3 stärkste Diffraktionslinien:	1.931 (100), 3.153 (94), 1.647 (35)

### Kristallstruktur



Zeichnungen von Gitter- und Strukturmodellen

Die Fluoritstruktur ist einzigartig innerhalb der natürlichen Halogenide. Sie ist jedoch identisch mit der Struktur von Uraninit, Thorianit und Cerianit-(Ce). Die  $Ca^{2+}$ -Ionen sind wie in einem Würfel flächenzentriert an den Ecken und in den Zentren der Flächen angeordnet, die F-Ionen nehmen die Raumzentren aller kleinen Würfel ein. Die Raumzelle enthält  $4(CaF_2)$ . Jedes F-Atom ist nach vier Ca-Atomen ausgerichtet, jedes Ca-Atom zu acht F-Atomen.

Die Koordinationszahl ist 8:4 (stabil bei Radienverhältnissen  $< 0,732$ )

### Habitus (Kristallgestalt)

Fluoritkristalle haben isometrische Formen, welche nach den drei räumlichen Dimensionen entwickelt sind. In den einfachen Formen kommt Fluorit am häufigsten als Hexaeder (Würfel), weniger häufig als Oktaeder, seltener als Rhombendodekaeder vor. Nicht ungewöhnlich sind Übergangsformen sowie Kombinationen der einfachen Formen.

### Formen (Tracht) und deren Verbreitung

Indizes	Form	Synonym	Distanz (Dana)	Verbreitung
100	Hexaeder	Würfel	1.0	Sehr häufig
110	Rhombendodekaeder		1.0	Sehr häufig
111	Oktaeder		1.0	Häufig
210	Tetrakishexaeder	Pyramidenwürfel		Beschrieben
310	Tetrakishexaeder	Pyramidenwürfel	1.023	Weniger häufig
410	Tetrakishexaeder	Pyramidenwürfel	1.025	Weniger häufig
530	Tetrakishexaeder	Pyramidenwürfel		Beschrieben
730	Tetrakishexaeder	Pyramidenwürfel		Beschrieben
221	Triakisoktaeder	Trisoktaeder		Beschrieben
331	Triakisoktaeder		1.047	Weniger häufig
332	Triakisoktaeder			Beschrieben
441	Triakisoktaeder			Beschrieben
443	Triakisoktaeder			Beschrieben
211	Ikositetraeder	Deltoidikositetraeder		Beschrieben
311	Ikositetraeder		1.012	Häufig
322	Ikositetraeder			Beschrieben
411	Ikositetraeder		1.025	Weniger häufig
833	Ikositetraeder			Beschrieben
321	Hex'Oktaeder	Hexakisoktaeder		Beschrieben
421	Hex'Oktaeder		1.0	Häufig
431	Hex'Oktaeder			Beschrieben
531	Hex'Oktaeder		1.012	Selten / unsicher
543	Hex'Oktaeder			Beschrieben
621	Hex'Oktaeder		1.025	Selten / unsicher
731	Hex'Oktaeder			Beschrieben
821	Hex'Oktaeder			Beschrieben

### Häufigste Trachtformen

Die häufigsten Trachtformen stehen in direkter Beziehung zur Bildungstemperatur: trachtbeherrschend bei niedrigen Temperaturen Hexaeder, bei mittleren Temperaturen Rhombendodekaeder, bei hohen Temperaturen Oktaeder.

## Farbe und Ursachen der Farbgebung

Fluorit ist farblos bis zu allen Farbtiefen von hellviolett bis tiefschwarzviolett, purpur-, lavendel-, flieder-, magenta-, veilchen-, lilafarben, hell-, gras-, smaragd- bis tiefgrün, zitronen- bis honiggelb, braun, hell- bis tiefdunkelblau, weiß. Seltener rosa, karmesinrot (crimson) und bräunlichrot. Die Färbung ist nicht selten ungleichmäßig oder zonar verteilt: Kanten und Flächen farbabweichend, tw. farblose Ecken (Fenster) auf farbigen Kristallen (carthage corners > Wachstumsstörungen). Die Farbe kann beim Erwärmen verschwinden und bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen erneut auftreten. Farblose Kristalle können durch metallische Calciumdämpfe violett gefärbt werden. Hellgrüne Kristalle können durch Bestrahlung dunklere Farbe annehmen (s.a. > Fälschungen). Nicht wenige Fluorite wechseln ihre Farbe (Tages-/Kunstlicht), selten auch Alexandrit-Effekt.

### Farbgebungen

<b>Blau</b>	Fe <sup>+3</sup> /Fe <sup>+2</sup> komplex mit Kupfer Kolloides Calcium Y-assoziierte Zentren Seltene Erden Kolloides Calcium	Przibaum (1953) Allen (1952), Mackenzie et al. (1971), Braithwaite et al. (1973) Calas (1972), Bill et al. (1973) Calas (1995) Calas (1995)
<b>Braun</b>	Organische Einschlüsse Gehalte an Mn <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup> , Thorium	Calas et al. (1976) Kempe (1994)
<b>Gelb</b>	Eu <sup>+2</sup> Fe und Seltene Erden OF <sub>2</sub> oder OF O <sub>3</sub>	Przibaum (1938) Przibaum (1953) Neuhaus et al. (1967) Bill et al. (1978)
<b>Gelbgrün</b>	Y/Ce assoziierte Zentren	Bill et al. (1978)
<b>Grün</b>	Kolloides Calcium Fe <sup>+2</sup> und Mn, Cr, Ni oder Cu Sm <sup>+2</sup> Sm <sup>+3</sup>	Allen (1952) Przibaum (1953) Bill et al. (1967, Neuhaus et al. (1967) Bill et al. (1978) Bailey et al. (1974)
<b>Orange</b>	Mn <sup>+2</sup>	Bailey et al. (1974)
<b>Rosa / Rot</b>	Fe <sup>+3</sup> Cr + Mn <sup>+3</sup> YO <sub>2</sub>	Przibaum (1953) Przibaum (1953) Bill et al. (1967, 1978)
<b>Violett</b>	Kolloides Calcium	Allen (1952)

### Farbzonierung

Ursachen der Zonierung sind Farbzonen, welche bei Veränderung der Zusammensetzung der Lösungen während der Kristallisation auftreten; d.h. ein Kristall, welcher keine einheitliche Zusammensetzung in seinem gesamten Volumen hat. Zonierung ist gewöhnlich das Resultat einer nichteinheitlichen Verteilung der Kationen in der Atomstruktur. Tritt ein Wechsel oder eine Störung bzw. eine Unterbrechung während des Wachstums auf (u.a. durch Variationen der Chromophoren und/oder der REE-Entfärbungsagenzien, der Spaltspurendichte und/oder der Lumineszenzdichte), kann dies zu unterschiedlichen Wachstumszonen, verbunden mit Farbänderungen führen.

Die für Fluorit wichtigste Art der Zonierung ist sektorielle Zonierung, welche während des Kristallwachstums entsteht, indem Moleküle kontinuierlich an einem Ausgangskristall (Kristallit) bzw. einen Punkt oder eine Achse angelagert werden.



**Fluorit**  
Größe: 7 x 5 cm; Besonderheit: hellblauer Fluorit mit grünen Innenzonen; Fundort: Grube Clara Oberwolfach  
geni

### Phantome

Ein Phantom ist ein Kristall, in dessen Innerem sich die Kristallform erneut abbildet. Fluorit-Einzelkristalle zeigen oft eine Zonierung; meist als unterschiedlich gefärbte, jedoch auch als dunkle orientierte Zonen innerhalb des Kristalls. Diese Zonen haben verschiedene Ursachen. Ihre Gegenwart können interessante Hinweise auf das Mineral und das Wachstum des Kristalls geben.

### Weitere Ursachen für die Phantombildung

- Einschluss von anderen Materialien. So kann ein durchsichtiger Kristall während möglicher Wachstumspausen durch Ablagerung oder Neuwachstum von Kriställchen eines dunkleren oder undurchsichtigen Minerals "bestäubt" werden und wächst danach weiter. Die Umrisse der ehemaligen Wachstumsphase, also die dunklen Kristallflächen, sind dann als "Phantom" im großen Kristall zu erkennen.
- Wachstumspausen und erneutes Wachstum können zu lichtbrechenden Schichten im Kristall führen. Die Wachstumspausen sind schemenhaft im Inneren zu erkennen (Wachstumsstreifen)
- Flächenspezifische Absorption von Fremdionen
- Temperaturabfälle während des Wachstums

- Radioaktive Bestrahlung, wobei die Tiefe der Bestrahlungsverfärbung unterschiedlich ist. Einbau von radioaktiven Elementen ins Kristallgitter (Uran); diese erzeugen Fehlstellen und aktivieren die F-Stellen; dto. Fehlstellen-Kondensation, die bei extremer Bestrahlung durch ein- oder angelagerte Uranminerale zu kolloidem Calcium (Ca-Nanoteilchen) führt.

Die Phantomflächen liegen i.d.R. bei unverändertem Wachstum, ohne Veränderung von Form und Habitus parallel zu den Außenflächen des Kristalls. Dreiachsige Kreuze (3-Diadenachsen-Phantome) sind nicht nach den Flächen, sondern nach den Achsen orientierte, rechtwinklig ausgerichtete, meist dunkler als der Hauptkristall gefärbte Phantome (Blaue Triaden von Caravia, Spanien). Sogenannte Malteserkreuze (US-Sprachgebrauch "Maltese Cross") sind Kreuze, deren Arme sich von einem zentralen Punkt aus fächerförmig in vier Richtungen erstrecken (sehr schön von Cave-in-Rock, Illinois, USA). Seltener Phantome sind Kristalle mit Oktaeder, Rhombendodekaeder und Hexaeder in Würfeln oder Kub'Oktaedern. Trachtbestimmend ist jeweils die Form, deren Fläche am langsamsten wächst.

Interessante Phantome kommen u.a. als Kombinationen von Oktaeder, Rhombendodekaeder und Hexaeder, umwachsen von Würfelflächen (Sauberg/Ehrenfriedersdorf); Oktaedern in Würfeln (Okorusu, Namibia; Mantena, Brasilien; Millstown, England) sowie Rhombendodekaedern in Kub'Oktaedern (Crystal Peak) vor.



**Fluorit**  
Tiefdunkelviolette Phantome in einem Fluorit-Hexaeder  
La Viesca, Berbes, Asturias, Spanien  
Carlos Pareja



**Fluorit**  
Hervorragend scharfe Phantome in Fluorit-Hexaedern  
Berbes, Asturias, Spanien  
Fabre Minerals



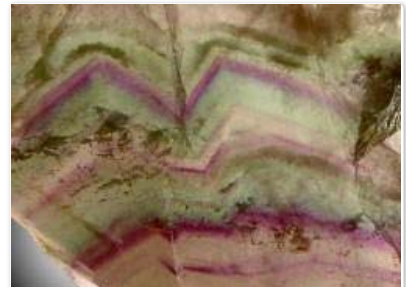
**Fluorit**  
Malteser Kreuz (maltese cross) in einem Fluorit-Hexaeder Elmwood, Tennessee, USA  
Collector



**Fluorit - Clay Center, Ohio, USA**  
Fluorit-Phantomkristall auf Cölestin und Dolomit; White Rock Quarry, Clay Center; Ottawa County, Ohio, USA;  
Größe: 4,7 x 3,3 cm  
Fabre Minerals



**Fluorit-Phantome**  
Deutliche Phantome in einem Fluoritkristall vom Erongo, Namibia. Größe: 7,7 x 7,4 cm  
Rob Lavinsky



**Fluorit**  
Verschieden gefärbte Zonen in einem sog. Bänder-Fluorit (angeschliffen) Hunan, China  
Eric Greene

## Farbzentren

In den meisten Fällen wird die Farbe durch die inneren Eigenschaften eines Minerals bedingt bzw. dadurch, dass ein Chromophor als Bestandteil der Verbindung vorliegt. In einigen Fällen kann ein Mineral diese oder jene Farbe haben, ohne dass eine Verbindung mit Farbtägern besteht oder irgendeine Änderung der chemischen Zusammensetzung eingetreten ist.

### Was sind Farbzentren?

#### Allgemeine Definition

(a) Ein (elektronischer) Gitterdefekt in der Gitterstruktur eines kristallinen Festkörpers (Mineral) mit einer nichtbesetzten negativen Ionenposition (Leerstelle) und einem oder mehreren diese Position besetzenden Elektron(en). Solche Effekte absorbieren Wellenlängen des sichtbaren Spektrums und lassen ansonsten farblose Kristalle farbig erscheinen.

(b) Farbzentren sind Leerstellen in Ionenkristallen, an welchen Ionen fehlen. Die Ladung dieser fehlenden Anionen wird ausgeglichen,

indem die Leerstelle mit einem oder mehreren Elektronen besetzt wird.

(c) Ein F-Zentrum ist ein in einer Anionenstelle eingefangenes Elektron

(d) Die Gitterdefekte entstehen sowohl durch ionisierende Strahlung, welche von radioaktiven Mineralien oder Gesteinen nahe des Minerals mit ebendiesem Gitterdefekt emittiert wird als auch durch den direkten Einbau radioaktiver Isotopen (resp. Spurenmineralien) in das Gitter.

#### *Physikalische Definition*

Das ungepaarte Elektron, welches Farbe durch Lichtabsorption erzeugt, muss nicht auf einem Übergangs-(Transitions)-Element-Ion sein; unter bestimmten Umständen kann es auf einem "Nicht-Übergangselement-Unreinheits-Ion" oder auf einem Kristalldefekt, wie einem fehlenden Ion beruhen. Beides können die Ursache von Farbzentren sein. Farbzentren können auch im Zusammenhang mit der Bandtheorie (s.u. > Farbe) stehen (Schulman, J.H., Compton, W.D., 1962).

Wird ein NaCl-Kristall in Natriumdampf erhitzt, so bekommt er eine tiefgelbe Farbe; erhitzt man aber KCl in Kaliumdampf, so wird dieses rot gefärbt. Die Farbzentren, welche für diese Farbeffekte im Sichtbaren verantwortlich sind, wurden als F-Zentren bezeichnet. F-Zentren sind Zentren, die dann entstehen, wenn Ionenkristalle im Dampf ihres eigenen Metalls erhitzt werden. Wird andererseits NaCl in Cl<sub>2</sub>-Gas erhitzt, so wird es ebenfalls verfärbt; die farberzeugenden Zentren werden V-Zentren genannt.

#### **F-Zentren (Elektron-Farbzentrum)**

Wenn ein Elektron an einer Leerstelle vorhanden ist, handelt es sich um ein "Elektron"-Farbzentrum (Diese Elektronen besetzen Positionen innerhalb des Kristallgitters mit einem fehlenden Ion; anstelle eines Anions (ein negativ geladenes Ion) sitzt dort ein Elektron). (Bsp.: Fluorit) Diese Elektronen können elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts absorbieren, was zu einer Verfärbung des Kristalls führt. Das Absorptionsspektrum eines solchen Kristalls besitzt eine scharfe Linie (F-Bande), wobei die Position von der Größe und Form der Anionenleerstelle abhängt, die dem Elektron zur Verfügung steht. Das Spektrum hängt also primär und ausschließlich von der Struktur des Wirtssystems ab und ist unabhängig von der Herkunft des Elektrons.

#### **V-Zentren**

Wenn man das Absorptionsspektrum von NaCl nach dem Beschuss mit Röntgenstrahlen betrachtet, so findet man außer einer starken F-Zentrenbande noch schwächere Banden, die gegen das UV hin verschoben sind. Die Zentren dieser schwächeren Banden werden V-Zentren genannt. Eines dieser vielen V-Zentren sind dies kovalent gebundene Cl-Ionen in einem intakten NaCl-Gitter, ohne dass Leerstellen oder andere Fehler benachbart sind.

#### **Beispiel für Farbzentren**

##### **Farbzentren in Fluorit**

###### *Purpurfarbener/Violetter Fluorit*

Es sind zahlreiche Farbzentren bekannt, wogegen der genaue Farbgebungs-Mechanismus nur für einige wenige klar dargestellt wurde. Einer dieser Mechanismen ist das purpurfarbene "F-Zentrum" in Fluorit, eines von vielen Arten von Farbzentren, die sich in Fluorit bilden können. Das Farbzentrum des purpurfarbenen/violetten Fluorits ist grundsätzlich lichtstabil.

###### *Gelber Fluorit*

Gelber Fluorit entsteht (nach Bill, H., und Calas, G., 1978) durch sogenannte "Yellow centers". Die gelbe Farbe ist oberhalb von 300 °C instabil und das gelbe Farbzentrum wird beim Erhitzen über diese Temperatur zerstört.

Beständige (stabile) Farbzentren können nur durch Hitze, i.d.R. oberhalb von 600 °C, zerstört werden. Oberhalb dieser Temperatur bilden sich keine neuen Farbzentren mehr. Unbeständige (instabile) Farbzentren können - einhergehend mit dem Verlust der Farbe - durch Hitze oder Licht zerstört werden. Es gibt auch Farbzentren, welche in der Dunkelheit verschwinden und wieder andere, welche in der Dunkelheit gebildet und erst bei Lichteinfall zerstört werden.

#### **Anwendungspraxis - Bestrahlung mit Röntgen-/Gammastrahlen sowie Neutronen**

Die Röntgen-, Gamma- sowie Neutronenbestrahlung von Mineralien zur Erzeugung von intensiven Farben (resp. Farbzentren oder deren Verstärkung) wird u.a. bei Fluorit (chinesische grüne Fluorite) bzw. zur Färbung sonst farbloser Kristalle bei Quarz (Arkansas-Rauchquarze); besonders aber zur Verfärbung von Edelsteinen angewandt. Je energiereicher eine bestimmte Strahlenart ist, desto intensiver wird die Färbung.

#### **Weiterführende Betrachtungen (WEBER, B., Kommentar)**

In Fluorit entstehen je nach Temperatur auch ohne Strahlungseinwirkung thermisch bedingte Frenkel-Paare. Genaugenommen sind das Fluor-Ionen, die, von ihrem Gitterplatz entfernt (v-Center, Anionen-Fehlstelle) auf einem Zwischengitterplatz (h-Center) zum liegen kommen. Diese Fehlordnungen sind beweglich, ziehen sich gegenseitig an und löschen sich dann aus. Nur wenn ein v-Center ein Elektron einfängt wird es zum Farbzentrum (F-Center). Das eingefangene Elektron ist auf einem niedrigen Energie-Niveau gebunden dass so dass es von einem Photon angeregt werden kann.

BILL & CALAS (1978) haben festgestellt, dass bestimmte Fremd-Ionen schon in geringer Konzentration im Fluoritgitter die F-Centren stabilisieren (FA-Center). Es kommen typischerweise zwei- und dreiwertige REE-Ionen in Betracht, da diese aufgrund ähnlicher Ionenradien gut in das Fluoritgitter eingebaut werden können. Die Farbe, die so zur Ausbildung kommt, hängt von mehreren Faktoren ab. Einmal ganz sicher von dem assoziierten Element. Nach BILL & CALAS führen beispielsweise Yttrium FA-Centren zu violetter, Cer FA-Centren dagegen zu gelbgrüner Farbe. Viele weitere Beispiele finden sich in der Untersuchung von BILL et al. (1967). Nun können mehrere F-Center benachbart bzw. verbunden sein und sogenannte Fn-Centren bilden. Das "n" steht dabei für die Anzahl der verbundenen Fehlstellen. Verkompliziert wird das noch dadurch, dass die Fn-Centren mit einer unterschiedlichen Anzahl Elektronen

besetzt sein können. Beispielsweise kann ein F<sub>2</sub>-Center mit einem, zwei oder drei Elektronen besetzt sein. Die zahlreichen verschiedenen F-Centren unterscheiden sich in ihrem spektralen Verhalten. Das "n" kann auch sehr groß werden wenn sich sehr viele F-Centren zusammenfinden. Diese Fehlstellen-Koagulation (auch Fehlstellen-Kondensation) führt zu Ca-Nanopartikel bzw. Kolloiden wie sie anhand des Tyndall-Effektes schon von SCHILLING im Wölsendorfer Fluorit gefunden wurden.

Die Ausbildung von Ca-Nanopartikeln im Fluoritgitter wird dadurch begünstigt dass Fluorit und metallisches Ca eine ähnliche Gitterstruktur und ähnliche Gitterkonstanten besitzen (GOEBEL 1930). Die Bildungsvorgänge- und Bedingungen solcher Ca-Nanoteilchen wurden für synthetischen Fluorit u.a. von HUGHES und JAIN (1979) und später von KUZOVKOV et al. (1998) theoretisch und experimentell untersucht. Für Wölsendorfer Fluorit schreibt LIEBER (1994): "Ob das durch harte Strahlung entstandene elementare Ca genügend Mobilität gewinnt, um sich mit anderen Ca-Atomen zu kolloidalen Teilchen zusammenzuballen, ist eine Erörterung wert." BENNEWITZ et al. (1995) konnten unter Laborbedingungen zeigen dass dazu keine Ca-Wanderung notwendig ist, es sprechen sogar Indizien dafür, dass die Ca-Partikel epitaktisch/topotaktisch im Fluoritgitter sitzen (BENNEWITZ et al. 1998)

## Andere Ursachen der Farbgebung

### Piezochromie

Fluorite können ihre Farbe unter Druckbelastung ändern, wobei zum Beispiel grüne Fluorite violett, grau oder weiß werden können. (Dieses Phänomen kann man nicht selten am Fuße von größeren Fluorit-Erzhalten beobachten, dort, wo abertausende von Tonnen grünen Fluorits auf Halde gelagert werden und dasselbe Erz desselben Ursprungsortes über ein gewissen zeitraum hinweg im unteren Bereich der Halde andersfarbig werden).

### Temperaturerhöhung

Temperaturerhöhung kann bewirken, dass violetter Fluorit grün wird.

### Additive Färbung

Wenn man Fluorit in einer Calcium-Dampf-atmosphäre stark erhitzt und auskühlen (auskristallisieren) lässt, kann man eine Blau- bzw. Blaugrünfärbung erzeugen. Ursache ist das künstlich zugeführte und im Gitter kolloidal verteilte Calcium, welches einfallendes Licht, je nach Ausscheidungsgröße, unterschiedlich streut.

### Interferenzfarben

Interferenzfarben entstehen, wenn aus weißem Licht eine oder mehrere Wellenlängen durch Interferenz (Überlagerung von mehreren Lichtquellen im gleichen Raumbereich) ausgelöscht werden. Das restliche Licht erhält dadurch keine reine Spektralfarbe, sondern eine Mischfarbe.

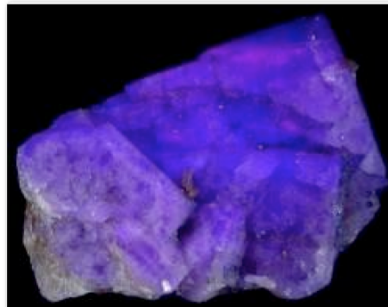
Beispiele für Interferenz sind das schillernde Farbenspiel auf Fluoritoberflächen mancher Illinois- und kanadischer Fluorite, welches auf hauchdünnen Petroleumüberzügen beruht.

## Fluoreszenz



### Fluorit

Ein im Tageslicht gelb gefärbter Kristall Aouli, Marokko  
Größe: 17 x 12,2 cm  
Eric Greene



### Fluorit

Derselbe nebenstehende Kristall im langweiligen UV-Licht  
Eric Greene

Fluoreszenz ist der Vorgang, bei dem durch eingestrahktes Licht, in der Regel UV-Licht, ein Elektron auf ein angeregtes Niveau gehoben wird, praktisch unmittelbar darauf in den Grundzustand zurückkehrt und dabei ein Photon im sichtbaren Spektralbereich abgibt. Fluoreszenz und Phosphoreszenz werden unter dem Begriff Photolumineszenz zusammengefasst. Fluoreszenz beginnt sofort mit der Anregung durch die Lichtquelle und endet auch mit ihr (im Gegensatz dazu ist Phosphoreszenz ein Nachleuchten).

Bestrahlt man Mineralien mit ultravioletterem Licht, so kann man feststellen, dass manche Mineralproben mehr oder weniger stark in den verschiedensten Farben

fluoreszieren. Die Fluoreszenz wurde zum ersten Mal bei Fluorit beobachtet (woher sich auch die Bezeichnung ableitet). Fluorit fluoresziert u.a. blau (bedingt durch Erbium); andere Farben (rot, rosa) werden durch unterschiedliche Verursacher erzeugt. Weiße und cremefarbene Fluoreszenz entsteht durch organisches Material.

Unter Tageslicht-Fluoreszenz versteht man eine Fluoreszenz, die durch den UV-Anteil im natürlichen Licht verursacht wird und z.B. manche Fluorite unter natürlichem bzw. künstlichen Licht andersfarbig erscheinen lässt.

## Thermolumineszenz



Als Thermolumineszenz wird die Leuchterscheinung bei Stoffen

gebezeichnet, die auf Wärmezufuhr, ohne den Stoff zum Glühen zu bringen, zurückzuführen ist. Die Thermolumineszenz ist ein Nachleuchten, welches erst thermisch ausgelöst wird. Die in der Regel durch vorherige radioaktive Bestrahlung aufgenommene Energie wird gespeichert und bei Erwärmung als Licht abgegeben.

Die Fluorit-Varietät Chlorophan, welche in der Natur meist rötlich, rot bis rotbraun vorkommt, zeigt eine charakteristische grüne bis blaugrüne Thermolumineszenz schon beim bloßen Erwärmen mit der Hand; diese Thermolumineszenz verblasst jedoch nach einer gewissen Zeit bzw. verschwindet oft ganz und kann dann nicht wieder reaktiviert werden. Chlorophane mit dieser Eigenschaft kommen bei Nerchinsk im Ural, Mont Saint Hilaire, Quebec, Kanada und in verschiedenen Lagerstätten der USA vor, darunter die bekanntesten Franklin, New Jersey und der Barringer und der Badu Hill im Llano County, Texas.

### Stinkspat/Antozonit



#### Fluorit in der Varietät Stinkspat

Eine Probe aus dem Fund wurde bestimmt per EDX (F 47.18% wt, Mg 0.37, Al 1.38, Si 1.84, Ca 49.23, Gelegentliche Spuren von O); Grube Johannesschacht, Wölsendorf, Oberpfalz, Bayern, Deutschland  
Stefan

Ein dunkelvioletter bis schwarzer Fluorit, der beim Anschlagen einen stechenden Ozongeruch verbreitet. Die Ursache des Geruchs ist radioaktive Strahlung, die im Kristallgitter die Verbindung  $\text{CaF}_2$  in metallisches Calcium und Fluorgas aufspaltet. Das metallische Calcium lässt aufgrund der Undurchsichtigkeit den Stinkspat (Fluorit) dunkelviolett bis schwarz erscheinen.

Die Gründe für den Geruch von Stinkspat sind ausgiebig erforscht worden. Umfangreich berichtet STRUNZ in "Die Uranfunde in Bayern von 1804 bis 1962" (S. 35-39) über die Ursachen und Forschungsgeschichte ("... Zunächst sei angemerkt, dass der unangenehme Geruch so stark war, dass Bergleute sogar erbrechen mussten - Fluor ist zudem das giftigste Nichtmetall ...").

Zunächst führte man den Geruch auf einen Chlorgehalt, später auf einen Ozongehalt zurück. Aus jener Zeit stammt auch die Bezeichnung "Antozonit" (welche auf den vermuteten Ozon-Gehalt verweist) für den Stinkspat. Der Ozon-Geruch, der die Chemiker im wahrsten Sinne des Wortes an der Nase herumgeführt hat, kommt durch folgende Reaktion zustande: Es reagiert Wasser (z.B. aus der Luft-Feuchtigkeit) mit  $\text{F}_2$  aus dem Stinkspat:  $\text{H}_2\text{O} + \text{F}_2 \rightarrow$

$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{HF}$  wobei sich dann das (radikale) halbe  $\text{O}_2$  mit Luftsauerstoff zu  $\text{O}_3$

Als Typlokalität für (den allerdings nicht IMA anerkannten) Stinkspat gilt das Wölsendorfer Flussspatrevier. Weitere Stinkspäte kamen in Illinois (USA) und in Grönland vor (Meyers Lexikon, 1888).

Der Geruch stellt sich beim Zerschlagen, Reiben, Bohren (!), Sägen und Schleifen ein. HENRICH schreibt 1920 (Zeitschrift f. Angew. Chemie 33): "Ich habe den Spat in einem Mörser zerrieben. Der dabei auftretende Geruch ist typisch derjenige von Fluor, so sehr, daß der Gehalt des Fluors an Ozon nur sehr gering sein kann, wahrscheinlich gleich Null. Nach wenigen Sekunden verschwindet der Fluorgeruch und an seine Stelle tritt derjenige von Ozon und schließlich von Wasserstoffperoxyd. Das Auftreten von Ozon und Wasserstoffperoxyd dürfte durch den Feuchtigkeitsgehalt des Spates, Mörsers und der Luft veranlaßt sein."

GOEBEL, L. schreibt 1930 in "Forschungen und Fortschritte" unter dem Titel "Radioaktive Zersetzungserscheinungen am Flußspat": "Die fraglichen Flußspäte sind schwarz und bröckelig; das durch die Strahlung neutralisierte Fluor entweicht beim Reiben oder Zerschlagen (Geruch). Die Kalziumkolloide verursachen die Färbung des Flußspates, und zwar bei feinsten Verteilung Grün, bei größerer Blau, dann violett und schließlich Farblos." (mit "farblos" ist sicher schwarz gemeint)

Gute Stinkspatkristalle sind selten, vielmehr ist Stinkspat oft brüchig, bröselig und schlecht kristallisiert. Stinkspat kann - muss aber nicht - radioaktive Mineralien enthalten, viele untersuchte Proben zeigen keine oder nur sehr gering erhöhte Aktivität.

### Ursachen von Rissen und Spalten in Fluoritkristallen



Fluorit  
Risse durch Druckbelastung Mine Montroc, Tarn, Frankreich  
Collector

Risse (d.h. Spalten) in Fluoriten deuten auf einen Spannungs- (Dehnungs-, Zerreiß-)vorgang im Kristallgefüge. Dies steht in engem Zusammenhang mit der Spaltbarkeit des Fluorits und kann natürliche, aber auch auf falscher Behandlung beruhende mechanische, chemische sowie physikalische (thermische, Bestrahlungs-) Ursachen haben.

**Mechanische Ursachen:** Bei der mechanischen Zerstörung der Lagerstättenkörper (sowohl tektonisch während der Wachstumsphase oder beim Abbau), nach Auflösung oder Verheilung, nach Umgebungswechsel, d.h. nach dem Bergen der Stufen, beim Transport und Lagern.

**Genetische Baufehler:** Besonders hydrothermal gebildete Fluorite haben oft mechanische Baufehler innerhalb der Flächen.

**Chemische Ursachen:** Einwanderung von Fremdsubstanzen (meist Quarz, sichtbar unter dem Mikroskop als anisotrope Linien entlang der Spaltrisse)

**Thermische Ursachen:** Durch die Änderung der Bildungstemperatur Verringerung der Wachstumsgeschwindigkeit durch Hydratation der Oberflächenschichten.

**Durch Menschen verursachte Behandlungen,** welche ggf. Risse hervorrufen können, sind:

a) Reinigen der bergfrisch geborgenen, mit Kalk, Lehm, Sand etc. behafteten Kristalle mit Dampf (u.a. praktiziert in El Hammam, Marokko)

b) Erhitzen der Kristalle, um die Farbe zu vertiefen. Die Ursache der Farbgebung blauer, violetter und grüner Fluorite ist (neben  $\text{Fe}_2$  und  $\text{Fe}_3$ , Seltenen Erden, Y-assoziierten Zentren, Samarium) kolloides Calcium, welches sich durch thermische Beeinflussung verändern kann. (Zusammenhang: Dehydratisierung von  $\text{CaOH}_2$  zu  $\text{CaO}$  und reversibel). Es ist nicht auszuschließen, dass sich eben bei diesem Erhitzen Veränderungen im Mineralgitter ergeben (sogenannte sekundäre oder additive Färbbarkeit; s.u. > Farbgebung).

c) **Röntgen- und/oder radioaktive Bestrahlung** zur Erlangung von Farbintensität und Tiefe (besonders gern in China praktiziert). Intensive sekundäre Färbung durch Bestrahlung kann eine Veränderung des Gitters hervorrufen und zu Spaltissen führen.

d) **Starke Druckbelastung** nach dem Bergen kann Risse hervorrufen. In ihrer natürlichen Umgebung ungestörte Fluoritkristalle, nachdem sie geborgen und auf Halde geschüttet wurden (abertausende von Tonnen Material) bilden durch den Druck feinste Risse entlang der Oktaeder-Spaltflächen.

Es wäre zuviel, auf alle möglichen Ursachen der Rissbildung einzugehen, besonders, wenn man nicht nachvollziehen kann, wann, wo und unter welchen Bedingungen diese Risse entstanden sind. Natürliche Risse sind akzeptabel und können, wie im Falle von Fluoritkristallen aus der Heights Mine (England) zu attraktiven Stufen aus violetten Oberflächenstrukturen mit weißen Rissen (Calciumcarbonat) führen oder zur Bildung verrückter, verschobener Skulpturen beitragen (wie manche brasilianischen oder südafrikanischen Kristalle).

### Die größten Fluoritkristalle

Die weltgrößten Fluoritkristalle kamen von der Globe Mine, New Mexico, USA (2,13 m Durchmesser und bis 16.090 kg schwer (lt. JAHNS, 1946, war der Fundort "A Dyke im Petaca District", New Mexico)).

Von der Wushan-Grube, Da'en Co., Jianxi-Provinz, China stammt ein Kristall mit 160 cm Durchmesser (ausgestellt in Wushan); von Rosiclaire, Illinois, USA (bis 200 kg schwer); von der Oltschialp, Schweiz (bis 100 kg schwer); von Moldava, Tschechien, Muscadrociu, Sardinien und Peyrebrune, Frankreich: Über 1 m.

Der größte Rosafluorit hat einen Durchmesser von 18 cm und wurde 1975 an der Westwand des Aiguilles des Pèlerins am Mont Blanc gefunden.

Weitere Rekorde, gemessen an den Kantenlängen: St. Lawrence, Canada und (> 50 cm); Valzergues, Frankreich; Rabenstein, Tirol; Zogno, Italien, Dal'negorsk, Russland, Valzergues, Frankreich und der Jefferson County, New York, USA (> 30 cm); Macomb, New York, USA (bis 25 cm), Collada, Spanien; Cave-in-Rock, Illinois, USA (18-20 cm).

In alten Lexika, wie in Meyers Lexikon von 1888, steht, dass die weltgrößten Kristalle am Muscononginsee in Nordamerika gefunden worden seien. Diese Fundortangabe ist falsch; es handelt sich vielmehr um die Flussspatlagerstätte Muscalonge Lake in Oxbow, Jefferson County in New York, USA, wo bereits Ende des 19. Jh. Flussspat abgebaut wurde; die größten der farblosen bis hellgrünen Kristalle erreichten Kantenlängen bis über 30 cm.

### Die optisch klarsten Kristalle

Die optisch klarsten Kristalle kamen von Kongsberg, Norwegen; Rabenstein, Tirol; Ilmenau, Thüringen; San Roque, Argentinien; Dal'negorsk, Russland und von Shanbao, China.

### Erkennungs-/Diagnostische Merkmale

Spaltbarkeit: Fluorit ist durch seine oktaedrische Spaltbarkeit gekennzeichnet

Härte: Fluorit ist weicher als Feldspat, härter als Calcit

Verhalten zu Säuren: Schäumt (braust) nicht auf. Vollkommen löslich in Schwefelsäure, schwer oder kaum löslich in Salz- und Salpetersäure.

Lötrohr: Vor dem Lötrohr wird der Fluorit rissig und schmilzt geringfügig an den Rändern. Sobald das gesamte Fluor abgegeben ist, bildet sich gebrannter Kalk. Die rote Flamme weist auf Calcium hin.

Nachweis von HF: Wenn Fluorit mit Kaliumsulfat in einer geschlossenen Röhre erhitzt wird, entwickelt sich Fluorwasserstoff, welcher die Innenwände der Röhre ätzt; am oberen, kühleren Ende der Röhre bildet sich aufgrund der Glasätzung ein weißer Silikat-Belag.

### (Co-)Typlokalitäten

a) Jachymov (St. Joachimsthal), Erzgebirge, Böhmen (1529)

b) Breitenbrunn, Erzgebirge, Sachsen (etwa gleiche Zeit)

### Literaturangaben zu Eigenschaften und Kristallographie



- Anthony, J.W., Bideaux, R.A.; et.al., 1997; Handbook of Mineralogy, Vol. III
- David, H., 1919; The mineral resources of the state of New York; *N.Y. State Mus. Bull.*: **78**, 223-224 (Muscalonge Lake)
- De Grothaus, H., 1794; Thermoluminescence; In: Delamethérie; *Journ. Phys.*: **45**, 398
- Eppler, W.F.; 1966; Das Edelsteinbild, Flußspat (oder Fluorit); *DGZ* 4, 347
- Gübelin, E.; 1977; Einschlüsse im Fluorit; *Lapis*: **2**, 5, 16-19
- Hentschel, G.; 1987; Die Mineralien der Eifelvulkane.
- Jahn, S., 2003; Kuriose LOcken-Fluorite von der Grube Clara, Schwarzwald; *Min. Welt* : **5**, 28-29
- Kaischew, R., Budevski, E.; 1968; Grenzflächenvorgänge bei Elektrokristallisation. *Nova Acta Leopoldina*, Suppl. 1, Bd. **34**, 105-121.
- Lurie, J.; 1973; The Pilanesberg: Geology, geochemistry and economic potential; PhD-Diss.
- Mason, B., Berry, L.G.; 1959; Elements of Mineralogy; San Francisco and London.
- Mücke, A.; 1976; Epitaxie und Ditaxie; *AUF* 27, 272-275
- Ottens, B., 2005; Chinese fluorite; *MinRecord*: **36**, 1, 64
- Philipsborn, H.; 1977; Whiskers, Hoppers und Dendriten; *Lapis*: **2**, 12, 8-15
- Preuss, E.; 1981; Skalenoedrische Flußspatkristalle von Wölsendorf und Zschopau; *Lapis* : **6**, 1, 9-14
- Ramdohr, H., Strunz, H., 1977; Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie; 16. Aufl.
- Roberts, W.L., Campbell, T.J., Rapp, G.R.; 1990; Encyclopedia of Minerals; 2. Aufl.
- Rustemeyer, P.; 2002; Verrückte Fluorite; Wachstumsformen bei Fluoritkristallen; *Lapis*: **27**, 12, 13-25
- Strunz, H., Seeliger, E.; 1964; Epitaxie von Bleiglanz auf Flußspat von Cornwall und Wölsendorf; *Auschluss*: **15**, 4, 91-93
- White, J.S.; 1995; Die bizarren Kristallspitzen von Elmwood; *Katalog der 32. Münchner Mineralientage*, 1995; S. 38-44

### Literaturangaben zur Farbgebung, Fluoreszenz und Themolumineszenz

- Allen, R.D.; 1952; Variations in chemical and physical properties of Fluorite. *Am. Min.*: **37**, 910-930
- Betehtin, A.G.; 1968; Lehrbuch der speziellen Mineralogie
- Bill, H., Sierró, J., Lacroix, R.; 1967; Origin of coloration in some fluorites. *Am. Min.*: **52**, 1003-1008.
- Bill, H.; Calas, G.; 1978; Color Centers, associated rare earth ions and the origin of coloration in natural fluorites; *Phys. Chem. Minerals*, **3**, 117-131
- Calas, G.; 1995; Etude de la coloration bleue de quelques fluorites naturelles. *Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristallographie*; **95**, 470-474
- Clark, D.; 2000; Gem formation; Intern. Gem. Soc. special paper
- Haberland, H., 1933; Über die additive Färbung von Fluorit mittels Calciumdampfes; *Mttlg. Inst. f. Radiumforschung*: **317a**, 1-2
- Haberland, H., Prizbram, K., 1935; Zur Fluoreszenz des Fluorits IV. *Mttlg. Inst. f. Radiumforschung*: **354**, 135-140
- Kempe, U.; Trinkler, M., Brachmann, A.; 1994; Brauner Fluorit aus Sn-W-Lagerstätten - Chemismus und Farbsachen. - *Ber. Deutsche Min. Ges.*, 137
- Levy, P.W., Swyler, K.J., Klaffky, R.W.; 1980; Radiation induced color center and colloid formation in synthetic sodium chloride and natural rock salt; *J. Phys. Colloq.*, (Orsay): **C6**, 344-347
- Lieber, W.; 1993; Farbzonen in Fluoritkristallen; *Lapis*: **6**, 39-48 (umfangreiche Literaturübersicht)
- Mollwo, E.; 1934; Über Elektronenleitung und Farbzentren in Flußspat. *Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen*: **1,6**, 79-89
- Nassau, K., 1978; The origins of color in minerals; *Am. Min.* : **63**, 219-229
- Petrov, I., 1977; Farbuntersuchungen an Topas; *N. Jhb. Min. Abh*
- Prizbaum, K.; 1953; Colour bands in fluorspar; *Nature*: **172**, 860-861.
- Rose, H., Lietz, J., 1954; Ein grün verfärbter Amethyst. *Naturwissenschaften* : **41**, 448
- Schulman, J.H., Compton, W.D., 1962; Color centers in solids. Pergamon Press, New York

### Navigation

[Mineralienportrait/Fluorit](#) [ Vorherige: [Geschichte](#) | Nächste: [Kristallformen und Kombinationen](#) ]