Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie

Band: 41 (1961)

Heft: 2

Artikel: Spurenelementgehalte und -Farbzentren in Quarzen aus Zerrklüften der Schweizer Alpen

Autor: Bambauer, Hans Ulrich

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-31907

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 17.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Spurenelementgehalte und γ-Farbzentren in Quarzen aus Zerrklüften der Schweizer Alpen[1])

Von *Hans Ulrich Bambauer* (Zürich)

Mit 6 Tabellen und 10 Figuren im Text

Zusammenfassung

Die Quarzkristalle der Zerrklüfte in den Schweizer Alpen lassen sich nach dem Spurenelementgehalt in zwei Gruppen unterteilen: 1. „Gewöhnliche Bergkristalle" und Rauchquarze mit Gehalten von Al < 150, Li < 100 und H < 50 pro 10^6 Si; 2. Bergkristalle mit einem mimetischen Aufbau aus niedrigsymmetrischen Lamellen und Gehalten von Al ~ 200—2500, Li ~ 100—1300, H ~ 60—1200 pro 10^6 Si. Die Na-Gehalte sind oft $< 2/10^6$ Si und übersteigen nicht $40/10^6$ Si. Im Einzelkristall der 1. Gruppe findet man mit geringen Ausnahmen für die Anreicherung der Spurenelemente mit der Wachstumsrichtung: $r(10\bar{1}1) > z(01\bar{1}1) > m(10\bar{1}0)$. Diese Regel gilt auch im allgemeinen für die Intensität der γ-Bestrahlungsfarbe. Hohe Spurenelementgehalte verursachen eine messbare Gitteraufweitung. [Al] zeigt eine positive Korrelation mit [H] und [Li], dazu gilt in guter Näherung $[Al] \sim \sum[H, Li, Na]$. Vergleiche von Absorption im Sichtbaren (n_ω, 466 mμ) und Spurenelementgehalt machen wahrscheinlich, dass die bei γ-Bestrahlung entstehenden Farbzentren in „gewöhnlichen" Quarzen von AlLi-Defekten (O'Brien) gebildet werden und dass AlH-Defekte keine potentiellen Farbzentren sind; in Quarzen mit Lamellenbau sind die Zusammenhänge weniger offensichtlich.

Abstract

The quartz crystals from fissure deposits in the Swiss Alps may be divided into two groups on the basis of trace element content: 1. "ordinary rock crystals" and smoky quartz with Al < 150, Li < 100 and H < 50 per million Si; 2. rock crystals with a mimetic structure formed by lamellae of lower symmetry and with Al ~ 200—2500, Li ~ 100—1300 and H ~ 60—1200 per million Si. The Na content

[1]) Teil einer an der Abt. für Naturwissenschaften der Eidgen. Techn. Hochschule eingereichten Habilitationsschrift (Bambauer 1961). Vorgetragen auf der Jahrestagung der Deutsch. Min. Ges. in Tübingen, und der Schweiz. Min. Petr. Ges. in Biel, Sept. 1961 (Fortschr. Min. *39*, 2. S. 335—336).

is often <2 per million Si and is never more than 40 per million Si. In single crystals of the first group with few exceptions one finds for the enrichment of trace elements with the growth direction the order $r(10\bar{1}1) > z(01\bar{1}1) > m(10\bar{1}0)$. This order also applies essentially for the intensity of the colour caused by γ-irradiation. High trace element contents produce a measurable lattice expansion. [Al] shows a positive correlation with [H] and [Li], according to the approximation $[Al] \sim \sum[H, Li, Na]$. Comparisons of absorption (n_ω, 466 mμ) and trace element content indicate, that the colour centres produced on γ-irradiation of ordinary quartz are formed by AlLi-defects (O'Brien) and that AlH-defects are probably not potential colour centres; in quartzes with lamellar structure the relations are less apparent.

I. Bisherige Untersuchungen über Spurenelemente im Quarz

Spurenanalysen an Quarzen wurden bisher einmal im Hinblick auf die geochemische Verteilung bestimmter Elemente, zum anderen zur Aufklärung von Fehlordnungserscheinungen der Quarzstruktur im Zusammenhang mit natürlicher Färbung, Bestrahlungsverhalten, piezoelektrischen Anomalien und Wachstumsvorgängen bei der Synthese, vorgenommen. Es werden hier nur Analysen aus den letzten 10—20 Jahren zitiert. Angaben über ältere Untersuchungen finden sich bei Hintze (1915), Doelter (1914) und in den im Literaturverzeichnis zusätzlich angeführten Arbeiten[2]).

A. Spurenelementgehalt natürlicher Quarze

Als Spurenelemente in Quarzen (und zwar nur Einkristallen) wurden bisher die folgenden angegeben: H, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Ba, B, Al, Ge, Sn, Pb, Ag, Cu, Zn, Bi, Fe, Ni, Cr, Mn, Ti, Zr. Als Methoden dienten dabei überwiegend die Emissions-Spektralanalyse, in einigen Fällen Flammenphotometrie und Kolorimetrie sowie beim Wasserstoff die Ultrarotabsorption. Tab. 1 enthält die Variationsbereiche von bisherigen Bestimmungen für eine grössere Zahl von Elementen. Die zugrunde liegenden Analysen sind von sehr verschiedener Zuverlässigkeit, man muss nach den Angaben einiger Autoren zum Teil mit Schwankungen zwischen ⅓ und dem 3fachen der Werte rechnen. Einfache Abschätzungen wurden nicht in der Tabelle aufgenommen. Dazu muss an-

---

[2]) Koenigsberger (1900), Nachweis von Li in Rauchquarz; Wild und Liesegang (1923), Nachweis von Li und Fe in Amethysten. Klemm und Wild (1925), Nachweis von Ti, Li und Na in verschiedenen Quarzvarietäten; Holden (1925), erste quantitative, nasschemische Bestimmungen von Fe, Ti und Mn.

Tabelle 1. *Zusammenstellung von Spurenelementgehalten in Quarzen nach der Literatur*

		Li	Na	Rb	Cs	Cu	Ag	Mg	Ca	Ba	Al	Ge	Ti	Fe	Mn	Cr
Bergkristalle u. Rauchquarze	a)	0– 50	0–30	0–20	0–30	10–80	0–100	10–35	15–60	0–20	15–1200	n. b.	0–30	0–15	0–10	0–5
	b)	0–450	0–80	0–15	0–15	10–70	0– 60	25–90	20–90	0–10	30–2700	n. b.	0–40	0–15	0–10	0–6
Amethyste u. Citrine	a)	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	1–70	< 5	5–100	5–300	n. b.	50–3000	n. b.	0–40	100–2000	0–60	0–200
	b)	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	1–65	< 3	10–250	5–450	n. b.	100–6500	n. b.	0–50	100–2000	0–60	0–250
Rosenquarze	a)	n. b.	~1000	n. b.	n. b.	1–10	1	10–300	30–600	n. b.	100–1000	n. b.	30–400	25–3000	0–70	n. b.
	b)	n. b.	~3500	n. b.	n. b.	1–10	< 1	25–750	45–900	n. b.	200–2200	n. b.	40–500	25–3000	0–75	n. b.
Synthetische Quarze	a)	< 1–100	2–350	0–300	n. b.	6–30	0–10	< 1–30	1–30	< 1	10–3800	0–1000	< 1	2–100	n. b.	3–10
	b)	< 8–900	5–900	0–200	n. b.	6–30	0– 6	< 2–80	1–45	< 1	25–8400	0– 800	< 1	2–100	n. b.	3–10

Nach HURLBUT (1946), DITCHBURN et al. (1955), KONTA (1956), COHEN (1956), PETRUNJ (1955), v. VULTEE (1955), COHEN und SUMNER (1958), COHEN und HODGE (1958), COHEN und SMITH (1958), AUGUSTINE und HALE (1958), BROWN und THOMAS (1960), COHEN (1960).

Wie Werte sind a) angegeben in ppm (parts per million) = Gramm pro Tonne;
b) als Anzahl Atome pro 10^6 Siliziumatome (vielfach in der Literatur als ppm Si bezeichnet).

genommen werden, dass die Analysen Mittelwerte ganzer Kristalle wie auch beliebiger Teilstücke darstellen, da Angaben über die Zuordnung zu Wachstumsrichtungen und Zonarbau in der Regel fehlen. Ebenfalls sehr selten sind Angaben über eine Prüfung auf mikroskopische Einschlüsse.

WEDEPOHL (1952) bemerkt, dass die Zn-Gehalte im Quarz häufig unter der Nachweisgrenze liegen. Ferner gibt WEDEPOHL (1956) Abschätzungen für Sn (3— > 100 ppm) und Pb (< 1—80 ppm). GOLDSCHMIDT und PETERS (1933) fanden Ge-Gehalte zwischen 4—7 ppm. Die Borgehalte liegen nach HARDER (1959) zwischen ~0,5—34 ppm, bei der grösseren Zahl der Proben jedoch unter 2 ppm (siehe hierzu auch TROMMSDORF, 1937).

Mit Hilfe der Ultrarotabsorption (OH-Valenzschwingung) wiesen BRUNNER, WONDRATSCHEK und LAVES (1959) sowie KATS und HAVEN (1960) Wasserstoff im Quarz nach. BAMBAUER, BRUNNER und LAVES (1961) bestimmten an verschiedenen Partien eines Bergkristalls von Madagaskar (mit mimetischem Aufbau aus optisch zweiachsigen Lamellen) in Atome/10^6 Si: 20—620 Al, < 10—260 Li und < 5—130 H.

Die bisherigen Spurenanalysen leiten zu der Annahme, dass Al praktisch immer und in allen Varietäten natürlicher Quarze vorkommt und mit Li, Na, Mg, Ca, Fe und Ti (die, abgesehen vom Lithium, allerdings ganz überwiegend auf Amethyste und Rosenquarze beschränkt sind) auch das mengenmässig wichtigste Spurenelement ist. Nach den bisherigen Ergebnissen von BRUNNER, WONDRATSCHEK und LAVES (1961) sowie BAMBAUER, BRUNNER und LAVES (1961) gehört auch der Wasserstoff zu den wichtigeren Spurenelementen im Quarz. Weiterhin lassen die Zahlen in Tab. 1 annehmen, dass Bergkristalle und Rauchquarze eventuell geringere Mengen an Spurenelementen enthalten als Amethyste, Citrine und Rosenquarze. Die Gründe dafür sind noch nicht in Einzelheiten bekannt.

B. Spurenelementgehalte synthetischer Quarze

Mit dem steigenden Interesse an der Synthese von Quarz in Piezoqualität wurde die Rolle der Spurenelemente beim Quarzwachstum stärker beachtet. Tab. 1 enthält die Variationsbreite einiger Spurenanalysen von synthetischen Quarzen verschiedener Fabrikation.

An synthetischen Kristallen wurde auch dem Zonarbau grössere Beachtung geschenkt und erstmals die selektive Aufnahme der Fremdionen Al, Li und Na in Abhängigkeit von der Wachstumsrichtung

untersucht. COHEN und HODGE (1958) und COHEN (1960) fanden folgende Zusammenhänge für verschiedene Wachstumsflächen an Clevite-Quarzen (Y-Platte als Impfkristall):

$$(0001) < (2\bar{1}\bar{1}0) < (11\bar{2}1) < (51\bar{6}1).$$

BROWN und THOMAS (1960) verglichen Basis- und Rhomboederwachstum und fanden:

$$(0001) < (10\bar{1}1).$$

Die Richtungen $+X$ und $-X$ unterscheiden sich ebenfalls in der Aufnahme von Fremdionen. AUGUSTINE und HALE (1958) fanden sowohl beim normalen Wachstumsprozess von Clevite-Quarzen als auch nach Zugabe von $NaAlO_2$ (was erwartungsgemäss auch eine Erhöhung der Gehalte an Al und Na bewirkte), die Beziehung:

$$(0001) < (2\bar{1}\bar{1}0) < (\bar{2}110).$$

Entsprechende Vergleiche von $r(10\bar{1}1)$ mit $z(01\bar{1}1)$ und $m(10\bar{1}0)$ konnten in der Literatur bisher nicht gefunden werden.

C. Vorstellungen über die Art des Einbaues von Fremdionen in das Quarzgitter

Es bleibt die Frage offen, ob die oben angeführten Spurenelemente tatsächlich alle und im gleichen Umfang in der Quarzstruktur enthalten sind. Die Erläuterungen zu den Analysen enthalten nur in wenigen Fällen Angaben über das Vorhandensein oder Fehlen von Einschlüssen, die das Bild verfälschen können. Das mag zum Teil auch darauf beruhen, dass dem Erkennen von Einschlüssen mit sinkender Grösse Grenzen gesetzt sind. Dabei ist noch zu unterscheiden, ob es sich lediglich um mechanisch beigemengte oder adsorbierte Fremdmineralien sowie mit Gasen, Flüssigkeiten und festen Phasen gefüllte Hohlräume handelt oder aber um Entmischungen von ursprünglich im Quarzgitter gelösten Phasen, die als zum Teil submikroskopisch angenommen werden (COHEN, 1960; BAMBAUER, BRUNNER und LAVES, 1961). Dass zum Beispiel Flüssigkeitseinschlüsse nicht unerheblich am Gesamtgehalt der Spurenelemente vor allem mit Na^+, K^+, Mg^+, Ca^+ und BO_3^- beteiligt sein können, zeigen die Arbeiten von VULCHIN (1953) und WAHLER (1955). Weiterhin ist zum Beispiel bekannt, dass Rosenquarze in der Regel und Amethyste sehr oft Einschlüsse von syngenetisch gebildeten Fremdmineralien, wie zum Beispiel Rutil und Goethit, aufweisen. In solchen Fällen kann man auf analytischem Wege meist nicht mehr entscheiden, welche Elemente nun tatsächlich von der Quarzstruktur aufgenommen werden.

Der Einbau in die Quarzstruktur in Form von Störstellen gilt bisher für die Elemente Al, Li, Na und H als wohl am besten untersucht. Weiterhin wird unter anderm auch ein zum Teil erheblicher Einbau von Ge, Be, B, Mg, Fe und Ti aus kristallchemischen Gründen als gegeben angesehen. Es gelang zum Beispiel Kristalle mit Ge-Gehalten bis zu $800/10^6$ Si herzustellen, wobei das Germanium wegen der engen Diadochie Si-Plätze einnehmen dürfte. GRIFFITH, OWEN und WARD (1954) sowie O'BRIEN (1955) deuteten paramagnetische Resonanzmessungen an röntgenbestrahlten natürlichen und synthetischen Quarzen dahingehend, dass Al^{3+} in die Sauerstofftetraeder an Stelle von Si^{4+} eintritt. Dazu wird angenommen, dass der dadurch notwendige Ladungsausgleich unter anderm von vermutlich in den (parallel c verlaufenden) „Kanälen" der Quarzstruktur eingelagerten positiven (einwertigen) Ionen Na, Li und H besorgt wird. Nach dem O'BRIENschen Farbzentrenmodell wird ein solcher Al-Defekt durch Einwirkung ionisierender Strahlung zum Farbzentrum und bewirkt die Rauchfarbe des Quarzes. Ergänzend fanden DITCHBURN et al. (1955) und COHEN (1956) bei Quarzen mit künstlicher Rauchfarbe einen Zusammenhang zwischen Absorption und Al-Gehalt. Ferner wird die Ansicht vertreten, dass das Al nicht ausschliesslich auf Si-Plätzen verteilt sein muss („substitutional Al"), sondern auch (in einer nicht näher diskutierten Weise) in den schon erwähnten „Kanälen" zwischen den Sauerstofftetraedern sitzen kann („interstitial Al") und in diesem Fall auch kein Farbzentrum bewirken würde (DITCHBURN et al., 1955; COHEN, 1960, u. a. m.).

Das Auftreten von Wasserstoff im Quarz haben BRUNNER, WONDRATSCHEK und LAVES (1959) mit Messungen der UR-Absorption im 3 μ-Gebiet (OH-Valenzschwingung) gezeigt und den Zusammenhang der verschiedenen OH-Banden mit Al- und Alkali-Störstellen diskutiert (1961). BAMBAUER, BRUNNER und LAVES (1961) fanden eine Korrelation zwischen Al, Li und H in verschiedenen Partien des gleichen Kristalls, welche die vom O'BRIENschen Farbzentrenmodell verlangte Kombination der Al-Defekte mit Kompensatorkationen stützt.

Ferner wurde in zahlreichen Versuchen ermittelt, dass bei der Elektrolyse von Quarz bei hohen Temperaturen eine erzwungene Ionenleitung stattfinden kann, an der vor allem Alkalien beteiligt sind (siehe LIETZ, und HÄNISCH 1960; PFENNINGER, 1961, und die dort angegebene weitere Literatur) und dass dabei die im Gitter vorhandenen Alkaliionen gegen Protonen und Deuteronen ausgetauscht werden können (WONDRATSCHEK, BRUNNER und LAVES, 1960; BRUNNER, WONDRATSCHEK und LAVES, 1961; PFENNINGER, 1961).

Ein weiteres Beispiel für den Einbau von Al (kombiniert mit Na) ins Quarzgitter geben Wachstumsversuche von BROWN und THOMAS (1960), die zeigen, dass mit Ansteigen des Al-Gehaltes im Bodenkörper von 0,5 auf 1,25 Gew.% jener im Quarz von 0,0045 auf 0,29 At.% wächst. Dieser Zunahme des Al-Gehaltes im Kristall (die eine kräftige Bestrahlungsverfärbbarkeit bewirkt) geht ab etwa 0,065 At.% Al ein starkes Anwachsen von Gitterstörungen (anomale Optik) parallel, das schliesslich zu einem so ausgeprägten Makromosaikbau führt, dass kaum noch von Einkristallwachstum gesprochen werden kann. Mit höheren Al-Gehalten im Bodenkörper wird das Wachstum mehr und mehr gehemmt und bei ca. 2,5 Gew.% Al ganz unterbunden.

KEITH und TUTTLE (1952), KEITH (1955) und COHEN und SUMNER (1958) deuten die bei genauen Bestimmungen gefundene Variation der Gitterkonstanten von natürlichen Quarzen verschiedener Herkunft sowie synthetischem Material von maximal $4 \cdot 10^{-3}$ Å für a_0 und c_0 mit der Aufnahme von Spurenelementen ins Quarzgitter. Die gleiche Ursache machen KEITH und TUTTLE (1952) auch für die gefundene Variation des Umwandlungspunktes Tief-Hochquarz wahrscheinlich. Sie fanden, dass zum Beispiel ein Ge-haltiger synthetischer Quarz einen Umwandlungspunkt von 40° über, ein Li-Al-haltiger einen solchen von etwa 120° unter dem normalen Streubereich der Umwandlungspunkte bei 573° C besass.

WINKLER (1948) zeigte, dass der von ihm synthetisch hergestellte Hoch-Eukryptit $LiAlSiO_4$ eine Struktur ähnlich dem Hochquarz besitzt. Dabei werden ½ der Si-Positionen von Al in abwechselnden, senkrecht c verlaufenden Schichten ersetzt. Die Li sitzen auf Zwischengitterplätzen, ebenfalls tetraedrisch von Sauerstoff umgeben, auf gleicher Höhe wie die Al. Im Zusammenhang damit schreibt BUERGER (1954), dass genügend Platz zur Aufnahme von Li als Kompensatorkation für Al^{3+} auf Si^{4+}-Plätzen in den Lücken der Quarzstruktur vorhanden sei, nicht aber auch für die grösseren Na- und K-Ionen.

ROY und OSBORN (1949) und ROY (1959) synthetisierten im System SiO_2-$Li_2Al_2O_4$ eine über weite Bereiche metastabile Mischreihe mit hochquarzähnlicher Struktur, von ihnen „silica O" genannt, die von Eukryptitzusammensetzung bis nahe an Hochquarz heranreicht (vgl. auch HENGLEIN, 1956). Eine Transformation zu Tiefquarz wurde nicht beobachtet. Nach SAALFELD (1960, 1961) kristallisieren Hochspodumen $LiAlSi_2O_6$ und Hochpetalit $LiAlSi_4O_{10}$ im Gegensatz zum hexagonalen Hocheukryptit (WINKLER, 1948) mit orthorhombischem Gitter. Allen drei Hochformen liegt jedoch eine quarzähnliche Struktur zugrunde.

Weiterhin gelang es SCHREYER und SCHAIRER (1961) eine ebenfalls metastabile Mischreihe zwischen SiO_2-$MgAl_2O_4$, wiederum mit quarzähnlicher Struktur, aus Gläsern entsprechender Zusammensetzung bis zu etwa 40 Gew.% SiO_2 darzustellen. Mit wachsenden Mg-Al-Gehalten wurde ein Ansteigen von a_0 und ein Sinken von c_0 festgestellt. Zusammensetzungen < 92 Gew.% SiO_2 haben bei Raumtemperatur Hochquarzstruktur, solche mit > 92 Gew.% SiO_2 gehen in eine Tiefquarzstruktur über, wobei der Transformationspunkt wesentlich tiefer liegt als bei reinem Quarz. Ferner gelang es diesen Autoren, eine analoge Verbindung mit der Kombination Fe-Al herzustellen, die ebenfalls eine Hochquarzstruktur aufweist.

II. Spurenelementgehalte von Zerrkluftquarzen der Schweizer Alpen

A. Analysenmethodik

Das Untersuchungsmaterial bilden ausschliesslich Bergkristalle und Rauchquarze aus Zerrklüften der Schweizer Alpen. Verwendbare Angaben über Spurenelementgehalte der Zerrkluftquarze waren in der Literatur nicht zu finden. Aus der bisherigen Analysenliteratur über Quarz und aus eigenen qualitativen Analysen lässt sich entnehmen, dass unter den Spurenelementen der Bergkristalle und Rauchquarze fast immer Al, Li, Na und H nachgewiesen werden können und für gewöhnlich (mit Ausnahme von Na) auch mengemässig vorherrschen, während andere Elemente nur in wesentlich geringerer Konzentration gefunden wurden. Dies sind zugleich auch die Spurenelemente des Farbzentrenmodells von O'BRIEN (1955). Somit lag nahe, sich in der vorliegenden Arbeit auf die quantitative Bestimmung der obengenannten Elemente zu beschränken.

Die untersuchten Quarze (250) stammen zum grössten Teil aus der Mineraliensammlung der Eidgenössischen Technischen Hochschule, dazu 12 aus der Sammlung des Mineralogischen Institutes der Universität Fribourg und ca. 100 aus Neuerwerbungen von Strahlern[3]). Aus insgesamt etwa 3000 gesichteten Quarzen von verschiedenen Vorkommen der Schweizer Alpen wurden 185 Bergkristalle und 65 Rauchquarze zur näheren Untersuchung ausgewählt. Massgebend für die Wahl waren vor allem Reinheit, Genauigkeit der Fundortangabe und das Bestreben, eine möglichst breite regionale Streuung der Proben zu erhalten.

---

[3]) Herrn Prof. Nickel, Fribourg, und Herrn Strahler Casi Simmen, Schattdorf UR, sei an dieser Stelle für die Stiftung von Quarzen gedankt.

Von jedem Kristall wurden zunächst eine oder mehrere Platten senkrecht c (Poliermittel CeO_2 99%) hergestellt. An diesen Platten wurde als erstes das UR-Absorptionsspektrum im 3-μ-Gebiet aufgenommen, und zwar, wenn es der Plattendurchmesser erlaubte, häufig an mehreren Stellen. Bei Rauchquarzen schloss sich die Messung eines Extinktionskoeffizienten im sichtbaren Spektralbereich an jeweils der gleichen Stelle an. Gemessen wurde $\alpha = 1/d \log_{10} I_0/I$ [cm^{-1}] für n_ω bei $\lambda \sim 466$ mμ (Band-Interferenzfilter von Schott u. Gen., Mainz), was etwa dem Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich bei Rauchquarzen und bestrahlten Bergkristallen entspricht (siehe z. B. COHEN, 1956). Danach wurden alle Platten und teilweise auch sonstige Kristallteile mit γ-Strahlen bestrahlt[4]), um Zonar- und Sektorenbau an der Verteilung der Farbzentren (der dabei entstehenden Rauchfarbe) zu erkennen. Man vergleiche hierzu FRONDEL (1945), der erstmalig von dieser Möglichkeit, Zonarbau zu erkennen, Gebrauch machte. Die verwandte Dosis von etwa $2 \cdot 10^7$ r entspricht nach den bisherigen Erfahrungen ungefähr dem 10fachen zur Sättigung notwendigen Wert. Auch die Extinktionskoeffizienten der Bestrahlungsfarbe wurden an der gleichen Stelle des Kristalls und in der gleichen Weise wie bei den natürlichen Rauchquarzen gemessen.

Die für die spektralanalytischen Bestimmungen (nach der optischen Prüfung auf Einschlüsse mit einer Tyndall-Anordnung) ausgewählten Partien wurden aus den Basisplatten herausgesägt, die Kristalloberfläche mit grobem Karborund (SiC) abgeschliffen und die Stücke mit kochender, konzentrierter HNO_3 behandelt. Das Pulvern der Al- und Li-Proben erfolgte erst im Stahlmörser, danach in der Achatreibschale. Die Na-Proben wurden im Stahlmörser auch feingepulvert, da eine geringe Verunreinigung mit Na aus dem Achat der Reibschale festzustellen war. Eine nochmalige Reinigung erwies sich danach als nicht mehr notwendig, da Verunreinigungen aus dem Stahl nicht störten und eine messbare Einschleppung von Al, Li und Na daraus nicht festzustellen war.

1. Quantitative Bestimmung des Wasserstoffs

Der Wasserstoff wurde mit Hilfe der Ultrarotabsorption im 3-μ-Gebiet bestimmt (OH-Valenzschwingung). Als UR-Spektrograph stand das Modell 13 von Perkin-Elmer zur Verfügung, das für diese Unter-

---

[4]) Ich danke Herrn Haag, Eidg. Institut für Reaktorforschung in Würenlingen, für die Durchführung der Bestrahlungen.

suchung mit einem CaF_2-Prisma ausgerüstet war. Alle Bestimmungen wurden an senkrecht c geschnittenen polierten Platten vor deren Bestrahlung ausgeführt. Die Plattendicke war je nach H-Gehalt 2—10 mm. Aufgenommen wurden die Differenzspektren zwischen in den Vergleichsstrahl gebrachten Referenzplatten gleicher Schichtdicke von H-freiem ($< 2/10^6$ Si) Amethyst[5]) und den Analysenplatten bei Raumtemperatur. Der Schreiber war so eingerichtet, dass er direkt die Extinktion lieferte. Die integrale Absorption wurde nach Ziehung der Basislinie durch Ausschneiden des OH-Spektrums und Wiegen bestimmt. Nach Stichproben liegt die Reproduzierbarkeit dabei innerhalb 10%. Die H-Konzentration, ausgedrückt in H-Atome pro 10^6 Si-Atome, liefert der folgende Ausdruck:

$$c = \frac{2}{3} \frac{\int E \, d\nu}{d} \frac{f}{\alpha_m} [H/10^6 \, Si],$$

dabei bedeutet $E = \log_{10} I_0/I$; der Faktor $^2/_3$ berücksichtigt die Anisotropie der OH-Absorption und $f = \rho \cdot 10^6/60 = 44400$ (ρ = Dichte des Quarzes = 2,66) ist der Umrechnungsfaktor von Mol/ltr. in Atome pro 10^6 Si. Der molare Absorptionskoeffizient für die integrale Absorption wurde zu $\alpha_m = 14\,000$ [cm/Grammatom] bestimmt. Er steht in guter Übereinstimmung mit dem entsprechenden Literaturwert für die Bande bei 2,95 μ von OH-Gruppen in Gläsern, der nach Scholze (1960) 27 000 [cm/mol] (auf H_2O bezogen) bzw. 13 500 [cm/Mol] (auf H bezogen) beträgt. Unsere Messung erfolgte derart, dass die nach der Elektrolyse von Quarz (in ungetrockneter Luft) feststellbare Zunahme der integralen Absorption des Wasserstoffspektrums (Wondratschek, Brunner und Laves, 1960) der Abnahme an Lithium und Natrium (spektralanalytisch bestimmt) gleichgesetzt wurde. Die Bestimmung wurde gemeinsam mit G. O. Brunner (UR-Absorption) und P. Schindler (Elektrolyse) durchgeführt und wird ausführlich bei Brunner, Wondratschek und Laves (1961) mitgeteilt werden.

2. *Quantitative Bestimmung von Aluminium, Lithium und Natrium*

Alle drei Elemente wurden spektralanalytisch bestimmt. Dazu stand ein Jarrel-Ash Ebert 3,4 Meter Plangitterspektrograph zur Verfügung. Es wurden die Spektren der 1. Ordnung (Dispersion 5 A/mm) auf Kodak-IIIF-Platten aufgenommen. Diese Platten erwiesen sich als noch ausreichend empfindlich, dazu liefern sie eine kontrastreiche Linienabbil-

---

[5]) Den Amethyst stellte Herr Prof. Lietz, Hamburg, freundlicherweise zur Verfügung.

dung und eine geringere Untergrundschwärzung als stärker sensibilisierte Platten.

Die Bestimmung erfolgte im Abreissbogen (Anregungsgerät der Fa. RSV, Hechendorf, Obb.), da sich damit eine im Mittel bessere Reproduzierbarkeit der Aufnahmen und eine Verminderung der Untergrundschwärzung erzielen liess. Die Bedingungen wurden so gewählt, dass eine ausreichende fraktionierte Destillation der Elemente vor sich gehen konnte. Alle Aufnahmen wurden doppelt, einige vierfach ausgeführt. Einzelheiten der Aufnahmebedingungen finden sich am Schluss dieses Abschnitts zusammengefasst.

Für Aluminium wurde nach dem Beispiel von Hodge und Milan[6]) Silizium, hier allerdings Si 2970, als innerer Standard gewählt. Die Standard-Abweichungen betrugen dabei im Mittel 8% (mit dem Dauerbogen ergaben sich 12%). Als Eichsubstanz diente Albit vom Valsertal (Weibel, 1958), der mit Hilfe einer Achat-Kleinstkugelmühle (Sonderanfertigung der Fa. Gebr. Fritsch, Idar-Oberstein) mit Union-Carbide-Graphitpulver verdünnt wurde. Die SiO_2-Matrix für die Eichaufnahmen lieferten Partien aus Bergkristall von Madagaskar, die nicht strahlungsverfärbbar waren (Bambauer, Brunner und Laves, 1961). Mit addition plot wurde in dieser Matrix 8 ppm Al bestimmt. Fig. 1 zeigt die Al-Eichkurven.

Als innerer Standard für die Lithiumbestimmung diente Na 6161. Natrium wurde in Form von praktisch Li-freiem Albit ($<0{,}1$ ppm) beigemischt. Dabei ergab sich zusätzlich durch die Bildung einer starken

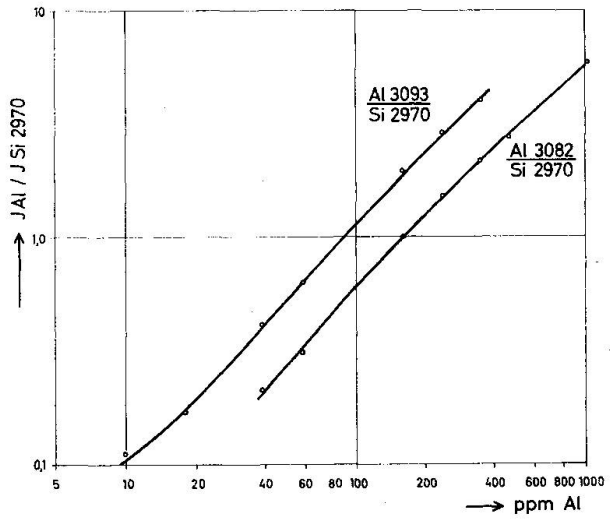

Fig. 1. Eichkurven für die Aluminiumbestimmung.

[6]) Herrn Prof. Hodge, Mellon Institute, Pittsburg, danke ich für die Mitteilung seiner Erfahrungen bei der Spektralanalyse von Quarz.

Alkaliatmosphäre im Bogen ein nahezu vollständiges Verschwinden der in diesem Bereich sonst sehr störenden Untergrundbanden und eine ganz beträchtliche Intensitätssteigerung der Li-Linien um etwa den Faktor 5 (siehe hierzu auch STROCK, 1935). Als Standardabweichung ergab sich 5% (mit dem Dauerbogen 8%). Ein Li-Al-SiO_2-Glas, das in gleicher Weise wie beim Aluminium mit Graphitpulver verdünnt wurde, diente als Eichsubstanz und die Probe Q 254 mit 0,3 ppm Li als Matrix. Fahrspektrogramme ergaben eine sehr gute Übereinstimmung von Eichproben und Quarzen im Verlauf der Li- und Na-Destillation mit der Anregungszeit. Die Eichkurve für Li enthält Fig. 2. Beim Natrium war

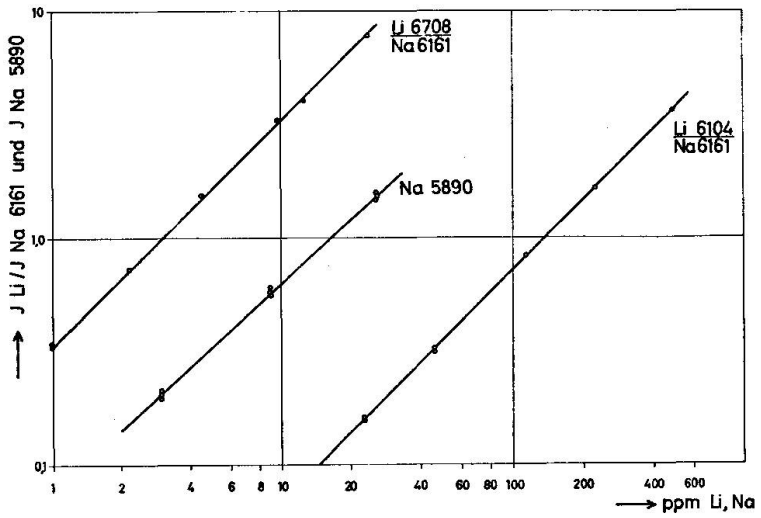

Fig. 2. Eichkurven für die Lithium- und Natriumbestimmungen.

es nicht möglich, wie bei Lithium mit der Zugabe von anderen leichtflüchtigen Elementen die Linienintensität zu steigern und den Untergrund zu vermindern, da alle spektralreinen Substanzen, die als Puffer zur Verfügung standen, bereits zu hohe Eigengehalte an Na (bis zu 50 ppm) aufwiesen. Aus dem gleichen Grunde musste auch auf die Beigabe eines inneren Standards verzichtet werden. Die erreichten Standardabweichungen liegen zwischen 10 und 20%. Für die Eichpunkte (siehe Fig. 2) wurden die gleichen Mischungen wie beim Al genommen; als Matrix diente die Probe Q 258/2 mit 0,3 ppm Na (mit addition plot bestimmt).

Die Aufnahmedaten sind nachstehend zusammengefasst:

Spektrograph:	Jarrel-Ash Ebert 3,4 Meter Plangitterspektrograph
Dispersion:	5 Å/mm in der 1. Ordnung
Anregung:	Anodisch mit Gleichstrom-Abreissbogen (RSV)

Element	Stromstärke	Brenndauer	Brennpause	Belichtung
Al	12 A	0,32 sec	0,96 sec	3,5 min (totaler Abbrand)
Li	4 A	0,64	0,64	2,5
Na	4 A	1,92	0,64	2,0

Spaltbreite: 30 μ
Abbildung: Mit Quarzglaszylinderlinse auf Spalt
Elektroden: Union Carbide Co. Anode: Form L 3906, ⌀ 4,8 mm, Länge 27 mm, Tiefe der Bohrung 3 mm. Material: für Al Kohle, für Li und Na Graphit. Kathode: ⌀ 6,35 mm, Länge 27 mm, stets Kohle.
Elektrodenabstand: 5 mm
Fotoplatten: Kodak IIIF

Verwandte Spektrallinien:

Element	Analysenlinien	Innerer Standard	Nachweisempfindlichkeit
Al	3093, 3082	Si 2970	3 ppm
Li	6708, 6104	Na 6161	0,1 ppm
Na	5890	—	1 ppm

Mischungsverhältnisse der Proben:

Al, Na Quarz : Graphit = 1 : 1
Li Quarz : Graphit : Albit = 2 : 2 : 1
Photometer: Jarrel-Ash Non-Recording Microphotometer

B. Die Analysenergebnisse

An allen 250 Kluftquarzen wurde der Wasserstoffgehalt und der Extinktionskoeffizient (vor und nach γ-Bestrahlung) für n_ω bei 466 mμ gemessen. Aus diesem Material wurden dann 25 Kristalle für die Bestimmung von Al, Li und Na ausgewählt. Da fast alle Quarze an der Verteilung der Farbzentren einen ausgeprägten Sektorenbau erkennen lassen und deshalb auch mit einer ungleichmässigen Verteilung der Spurenelemente zu rechnen war, erschien es interessant, an den einzelnen Kristallen jeweils mehrere Partien zu untersuchen. Analysiert wurden Wachstumssektoren nach dem (+)r- und (−)z-Rhomboeder sowie nach dem Prisma m. Die Daten sind in Tab. 2—4 enthalten. Aus der grossen Zahl der H-Bestimmungen und Absorptionsmessungen wurden noch einige typische Beispiele hinzugefügt.

Bis auf weniger als 1% aller untersuchten Proben enthalten alle Quarze Wasserstoff. Die Gehalte schwanken insgesamt zwischen

Tabelle 2. *Spurenelementgehalte „gewöhnlicher" Bergkristalle aus Zerrklüften*

Ext.-Koeff. (γ-Bestr.) n_ω, 466 mμ			ppm			Atome pro 10^6 Si				Fundort, Nebengestein, tektonische Einheit
Q-Nr.	Partie	α[cm^{-1}]	Al	Li	Na	Al	Li	Na	H	
49/2	r	1,85	22	3,9	<1	50	34	<2	4,5	Göscheneralp, Biotitgranit der zentr. Granitzone des AM
49/1	z	1,65	23	3,1	<1	50	27	<2	3,5	
76/1	r	3,32	50	8	<1	110	70	<2	6,5	Alpe Sella, gegen Pusmeda (östlich von der Gotthard-Passhöhe), Tremolaserie, GM
76/2	z	2,57	60	12	<1	135	105	<2	7	
178	r	4,05	51	7,6	12	115	66	30	18	Niederwald b. Fiesch, Plagioklasgneis, Gomser Zwischenmassiv
179	r	0,80	13	1,9	<1	30	16	<2	6,5	Oberalpstock (Südrand Maderanertal), zentrale Granitzone d. AM
240/1	r	2,45	38	5,0	<1	85	43	<2	16	Poncione di Valleggia, Hang nach Val Cavagnoli (südl. v. Val Bedretto), Paragneis, UP
240/2	z	1,65	34	4,0	6	75	35	15	4,5	
275	r	3,95	62	8,5	<1	140	73	<2	20	Simplontunnel, Metamorphite des UP
309	Kern	0,30	29	1,1	3	65	10	8	55	Ob. Val Tremola, südl. Gotthardstr., Gneis, GM
310	Kern	0,08	59	1,1	<1	130	10	<2	55	Unterh. Pontino di dentro, A. Pontino, Val Canaria, Südrand, GM
319	r	2,24	37	10	5	80	86	13	20	S-Hang P. Borel, gegen Cadlimohütte, Val Cadlimo, Orthogneis, GM
329/3	r	2,70	36	5,1	<1	80	44	<2	30	Nordseite der Kammlinie P. di S. Giacomo–P. Grandinagia–P. Galarescio, Südrand v. Val. Bedretto, Paragneis, UP
329/1	z	1,42	28	3,2	<1	60	28	<2	13	
330	Kern	0	14	2,7	8	30	23	20	<1	Strahlruefi, A. Castellan (Flums), Zementsteinschichten, HD
171/1	r	0,95	—	—	—	—	—	—	6	Cuolmet, A. Cavrein, b. Val Russein, nördl. v. Disentis, nördl. Gneiszone des AM
171/2	m	0,30	—	—	—	—	—	—	1,5	
303/2	r	1,70	—	—	—	—	—	—	29	Poncioni Neri, Val Cadlimo, Südrand GM
303/3	m	1,15	—	—	—	—	—	—	19	
327/2	r	05,9	—	—	—	—	—	—	6	Aschwald, nordöstl. v. Wassen, Reusstal, Serizit-Biotitgneis des AM
327/1	m	0,61	—	—	—	—	—	—	3	

AM = Aarmassiv, GM = Gotth'mass., HD = Helv. Decken, UP = Unt. Penninikum, r = (+)-Rhomb., z = (–)-Rhomb., m = Prisma

Tabelle 3. *Spurenelementgehalte von Bergkristallen mit mimetischem Aufbau aus niedrigsymmetrischen Lamellen* (aus Zerrklüften)

Ext.-Koeff. (γ-Bestr.) n_ω, 466 mμ			ppm			Atome pro 10^6 Si				Fundort, Nebengestein, tektonische Einheit
Q-Nr.	Partie	α[cm⁻¹]	Al	Li	Na	Al	Li	Na	H	
37	Kern	2,45	140	14,5	10	300	125	25	130	Vättis, nordwestl. Chur, Kalkstein, AH
74/b/3–5	r	1,52	750	46	11	1650	400	30	1200	Laghetto Scimfüs, nördl. Airolo, Tremolaserie, GM
185/1	Kern	5,70	400	49	8	900	420	20	680	Binnental, Metamorphite des UP
185/2	Kern	4,50	340	30	7	750	345	18	440	
203/a	r	1,50	150	12	8	340	105	21	160	Calanda, westl. Chur, Kalkstein, AH
227	Kern	1,40	250	27	8	550	235	20	230	Windgällenhütte, Nordrand Maderanertal, Kalkstein, AH
239/1	m	1,45	760	100	9	1700	865	25	530	Monti di Bodio, Leventina, Orthogneis, UP
239/2	Kern	1,04	1050	145	10	2350	1250	25	930	
338/a	Kern	4,33	760	105	16	1700	900	40	750	Nordöstl. unter d. Grat P. Sambuco–P. Massari (Leventina), UP
277/2	Kern	0,70	—	—	—	—	—	—	230	Vättis, siehe Q 37
277/1	m	0,90	—	—	—	—	—	—	35	
278/3	Kern	1,70	—	—	—	—	—	—	65	Binnental, siehe Q 185
278/3	m	0,08	—	—	—	—	—	—	90	
232/5	Kern	1,85	—	—	—	—	—	—	435	Fontana, Val Bedretto, Tremolaserie, südl. Sedimentmantel GM
232/3	m	0,40	—	—	—	—	—	—	310	
331/2	Kern	1,62	—	—	—	—	—	—	460	b. Monastero, oberhalb Claro, Leventina, Orthogneis, UP
331/1	m	1,56	—	—	—	—	—	—	1170	

GM = Gotth'massiv, AH = Autochth. Helvet., UP = Unt. Penninikum, r = (+)-Rhomboeder, z = (–)-Rhomboeder, m = Prisma

Tabelle 4. *Spurenelementgehalte von Rauchquarzen aus Zerrklüften*

Q-Nr.	Partie	Ext.-koeff. vor (α_1) u. nach (α_2) γ-Bestr., n_ω, 466 mμ α_1 [cm^{-1}]	α_2 [cm^{-1}]	ppm Al	ppm Li	ppm Na	Atome pro 10^6 Si Al	Atome pro 10^6 Si Li	Atome pro 10^6 Si Na	Atome pro 10^6 Si H	Fundort, Nebengestein, tektonische Einheit
81/1	z	>0	1,20	17	2,6	<1	40	22	<2	9	Fedenkehle, Fellital, Granit d. östl. AM
81/2	r	>0	1,40	21	3,0	<1	45	26	<2	7	
161/3	r	<0,04	1,55	23	3,3	<1	50	29	<2	7	
161/4	z	<0,04	1,30	18	2,8	<1	40	24	<2	6	Fedenstock, direkt unter dem Gipfel, Fellital, Granit des östlichen AM
161/5	m	<0,04	0,80	14	1,7	<1	30	15	<2	7	
161/6	m	<0,04	0,75	12	1,7	<1	25	15	<2	3,5	
212/1	r	0,20	1,10	18	2,4	6	40	21	15	9,5	Chaschlé, nördlich Rueras, Tavetschtal, Granit des AM
212/2	z	0,25	1,00	18	2,2	4	40	19	10	15	
212/3	m	0,30	0,50	11	0,9	~1	25	8	~2,5	6	
245/3	r	1,90	1,92	25	4,3	~1	55	37	~2,5	7	
245/4	z	1,51	1,55	22	2,8	~1	50	24	~2,5	3	Göscheneralp, Biotitgranit der zentralen Granitzone des AM
245/2	m	1,05	1,05	26	3,0	<1	60	26	<2	5	
254	r	0,25	1,20	6	0,3	1	13	2,5	2,5	3	Sustenhorn, südl. Sustenpass, nördl. Gneiszone des AM
258/1	r	0,32	1,80	27	3,6	10	60	31	25	7	Mattertal, Wallis, Metamorphite des Penninikums
258/2	z	0,38	1,44	22	3,0	~0,3	50	26	~1	5,5	
326/1	r	0,43	1,52	21	3,1	~1	45	27	~2,5	11	Westflanke v. Wissen, südl. Fedenstock, Fellital
326/2	z	0,49	1,36	18	2,8	~1	40	24	~2,5	9	Granit des AM
326/3	m	0,60	0,78	12	1,5	<1	25	13	<2	2	
293/3	r	0,01	0,90	—	—	—	—	—	—	22	Oberste Val Nalps, gegen P. Blas, Orthogneis des GM
293/2	m	0,06	0,40	—	—	—	—	—	—	12	
317/2	r	0,17	1,75	—	—	—	—	—	—	6	Hang südlich Lago Lucendro, westlich vom Gotthardhospiz
317/3	z	0,36	1,20	—	—	—	—	—	—	7,5	Fibbia-Gneis des GM

AM = Aarmassiv, GM = Gotthardmassiv, r = (+)-Rhomboeder, z = (−)-Rhomboeder, m = Prisma.

< 2—1200 H/10^6 Si. Weiterhin enthalten sämtliche analysierten Quarze Aluminium und Lithium (13—2350 bzw. 2,5—1250 pro 10^6 Si), dagegen nur ein Teil der Proben in stets geringen Mengen Natrium (< 2—40/10^6 Si).

Geochemisch bemerkenswert sind vor allem die Lithiumgehalte, die mit Werten bis zu 145 ppm (Tabelle 3) mehr als das Doppelte des mittleren Gehaltes der magmatischen Gesteine (65 ppm nach STROCK, 1936) erreichen können.

Nach den erhaltenen Ergebnissen wird es sinnvoll, die Analysen der Quarze in drei Gruppen, entsprechend Tab. 2—4, zusammenzufassen. Die Gründe werden weiter unten ausführlich diskutiert. Die Gruppen umfassen „gewöhnliche" Bergkristalle (Tab. 2), Rauchquarze (Tab. 4) und weiterhin solche Bergkristalle, die aus einem mimetischen, dreidimensionalen Fachwerk von niedrigsymmetrischen Lamellen aufgebaut sind (Tab. 3).

III. Diskussion

A. Häufigkeitsverteilung der Spurenelemente in Kluftquarzen

Die Zahl der H-Bestimmungen (350) dürfte für eine nicht auf alle Einzelheiten gerichtete Betrachtung ihrer Häufigkeitsverteilung in Kluftquarzen hinreichen, zumal die regionale Streuung der untersuchten Quarze ziemlich gut mit der Häufigkeitsverteilung der Kluftmineralien insgesamt (siehe die Karte von F. DE QUERVAIN in PARKER, 1960) übereinstimmt. Die Fig. 3 (man beachte, dass die Darstellung im log-Massstab erfolgt) enthält eine Gegenüberstellung sämtlicher gemessener H-Gehalte in Bergkristallen und Rauchquarzen. Man erkennt daraus zunächst, dass Bergkristalle (das heisst natürlich-farblose Quarze) bis 30mal mehr Wasserstoff enthalten können als Rauchquarze, in denen stets Gehalte von H $< 40/10^6$ Si gefunden wurden. Man vergleiche hierzu BRUNNER, WONDRATSCHEK und LAVES (1961), die bereits feststellten, dass die H-Gehalte von Rauchquarzen eine relativ niedrig gelegene Grenze nicht überschreiten.

Nun hat sich aber gezeigt, dass ein Teil (hier etwa 15%) der Bergkristalle einen Aufbau aus einem mimetischen, dreidimensionalen Fachwerk von optisch zweiachsigen Lamellen aufweist, das sich weitgehend nach der Morphologie orientiert (Fig. 4). Dieser Lamellenbau (der nichts mit lamellarer Brasilianerverzwillingung zu tun hat), von WEIL (1931) an Quarzen verschiedenster Vorkommen entdeckt, kann nach Beobach-

tungen von Bambauer, Brunner und Laves (1961) als eine sekundäre Bildung niedrigsymmetrischer Bereiche angesehen werden. Unterteilt man danach die Bergkristalle in „gewöhnliche" und solche mit dem erwähnten Lamellenbau, so stellt man folgendes fest: Die gewöhnlichen Bergkristalle haben eine Variationsbreite der H-Gehalte vergleichbar derjenigen der Rauchquarze, doch zeigen sie eine stärkere Häufung bei höheren Werten als diese. Die letztere Feststellung darf jedoch keines-

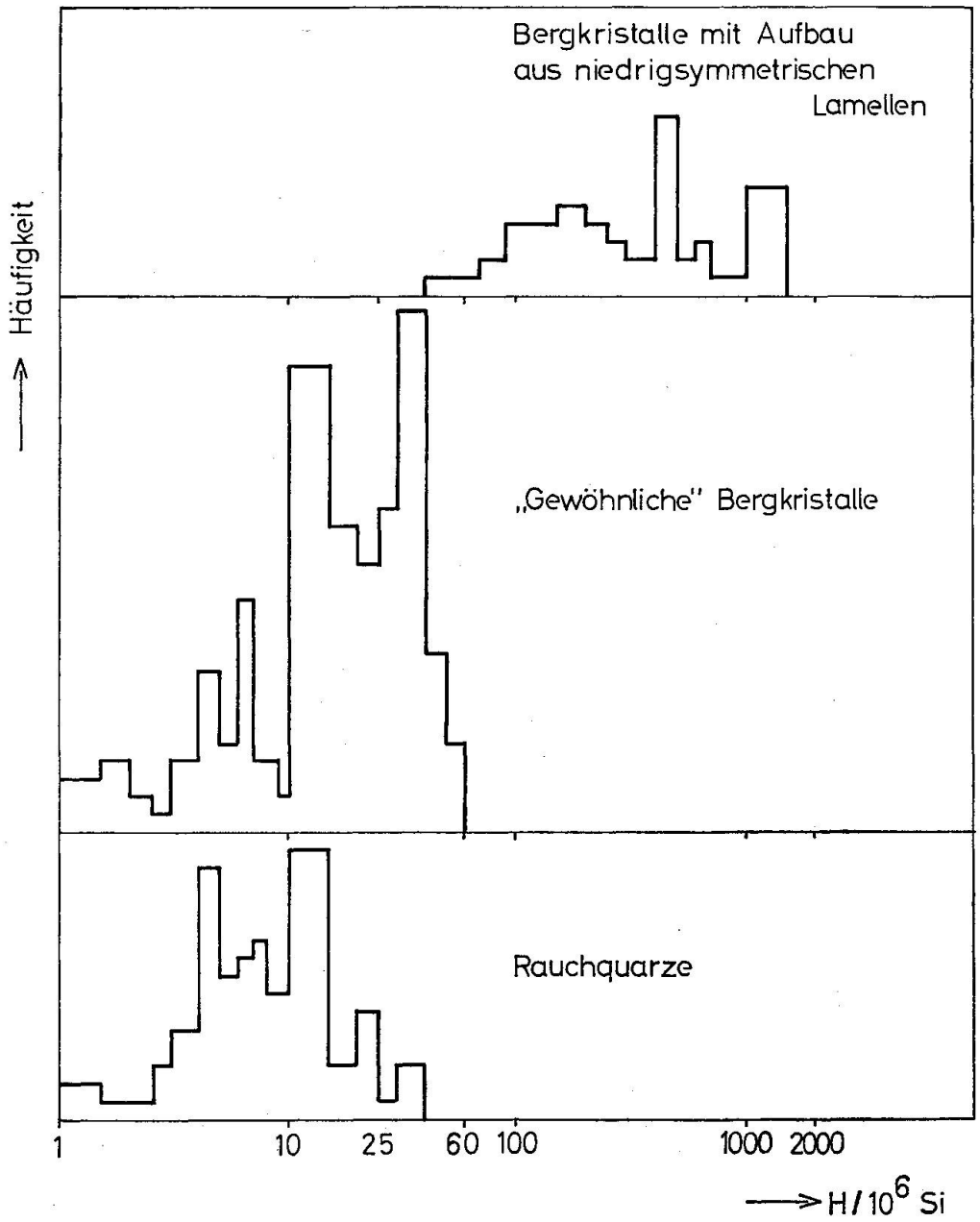

Fig. 3. Häufigkeitsverteilung von Wasserstoff in Bergkristallen und Rauchquarzen aus Zerrklüften. Man beachte den log-Massstab auf der Abszisse.

falls verallgemeinert werden, da sie, wie in einer Fortsetzung dieser Arbeit gezeigt werden wird, mit den regional verschiedenen Bildungsbedingungen in Beziehung steht. Bergkristalle mit Aufbau aus niedrigsymmetrischen Lamellen weisen dagegen zumeist weit höhere Gehalte (bis maxi- 1400 H/10^6 Si) auf. Die Variationsbereiche beider Gruppen überlappen sich nur geringfügig im Gebiet 40—60 H/10^6 Si.

Da, wie noch gezeigt werden wird, die Gehalte an Al, Li und H untereinander eine positive Korrelation aufweisen, dürfen für die Häufigkeitsverteilung von Al und Li angenähert die gleichen relativen Verhältnisse angenommen werden wie beim H.

B. Spurenelementgehalte und Farbzentren

Wie bereits oben erwähnt, lassen sich mit γ-Bestrahlung Inhomogenitäten im Bau der Quarzkristalle an der Verteilung der Farbzentren sichtbar machen: Bei Rauchquarzen und gewöhnlichen Bergkristallen wurden die Sektoren mit Wachstum nach dem (+)-Rhomboeder r$(10\bar{1}1)$ in allen daraufhin untersuchten Kristallen stets als tiefer verfärbt gefunden (Fig. 5), als jene nach dem (−)-Rhomboeder z$(01\bar{1}1)$ und dem Prisma m$(10\bar{1}0)$. Die Intensitätsverhältnisse zwischen z und m sind dagegen nicht eindeutig: Obschon zumeist der Sektor unter z tiefer gefärbt ist als die Randzonen nach m, fanden sich doch auch einige Fälle mit dem umgekehrten Verhältnis.

Bei einigen unbehandelten Rauchquarzen wurden gerade entgegengesetzte Beobachtungen gemacht, als bei den bestrahlten Quarzen. Hier war der Sektor unter dem (−)-Rhomboeder und die Randpartien nach m stärker, der Sektor unter dem (+)-Rhomboeder hingegen schwächer gefärbt. Die Kontraste sind jedoch wesentlich schwächer als bei bestrahlten Quarzen. Bestrahlt man solche Rauchquarze mit γ-Strahlen, dann findet eine Intensitätsumkehr statt, derart, dass sich das bereits im ersten Absatz beschriebene Verhältnis (r tiefer gefärbt als z und m) zwischen den verschiedenen Sektoren einstellt (vgl. FRONDEL, 1945). Da die meisten Rauchquarze intensiv nach Dauphiné-Gesetz verzwillingt waren, fanden sich nur wenige Kristalle, an denen dieses Verhalten klar zu erkennen war, so dass nicht gesagt werden kann, inwieweit es einer festen Regel entspricht. In der folgenden Tab. 5 werden einige Zahlenbeispiele für eine derartige Umkehr der Intensitätsverhältnisse angeführt. Die einzige, bisher gefundene Ausnahme bildet Q 245 (Tab. 4), der sich bei γ-Bestrahlung allerdings kaum mehr veränderte, das heisst schon die Intensitätsverteilung bestrahlter Rauchquarze aufwies.

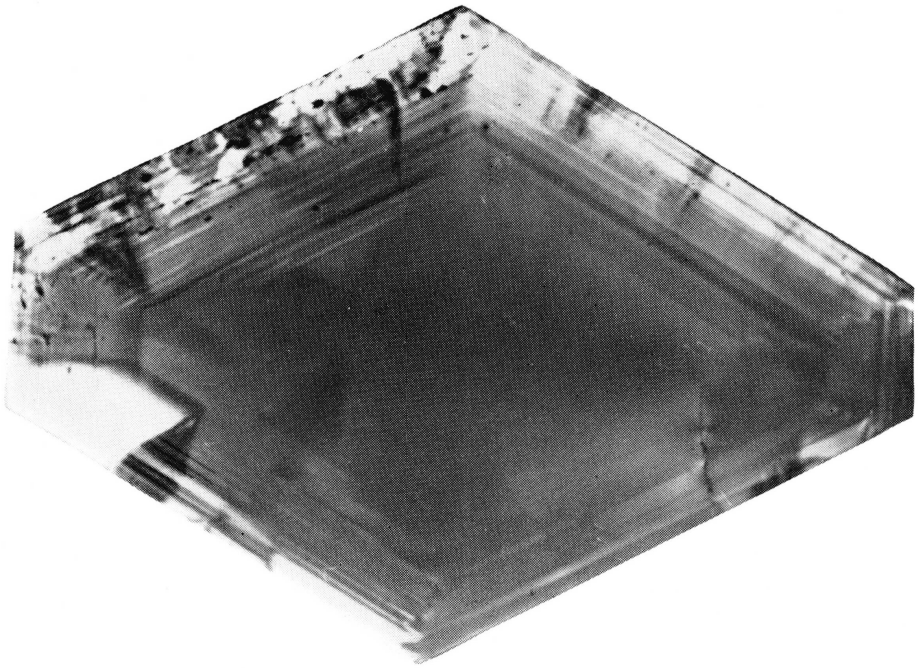

Fig. 4. Q 232. Bergkristall, Fontana, Val Bedretto, Schnitt ⊥ c, teilweise gekreuzte Nicols. Mimetischer Aufbau aus optisch zweiachsigen Lamellen, randlich // dem Prisma, im Kern // zu den Rhomboedern angeordnet. Helle Partie am Rand: Brasilianerzwilling. Vergr. 4 : 1 linear.

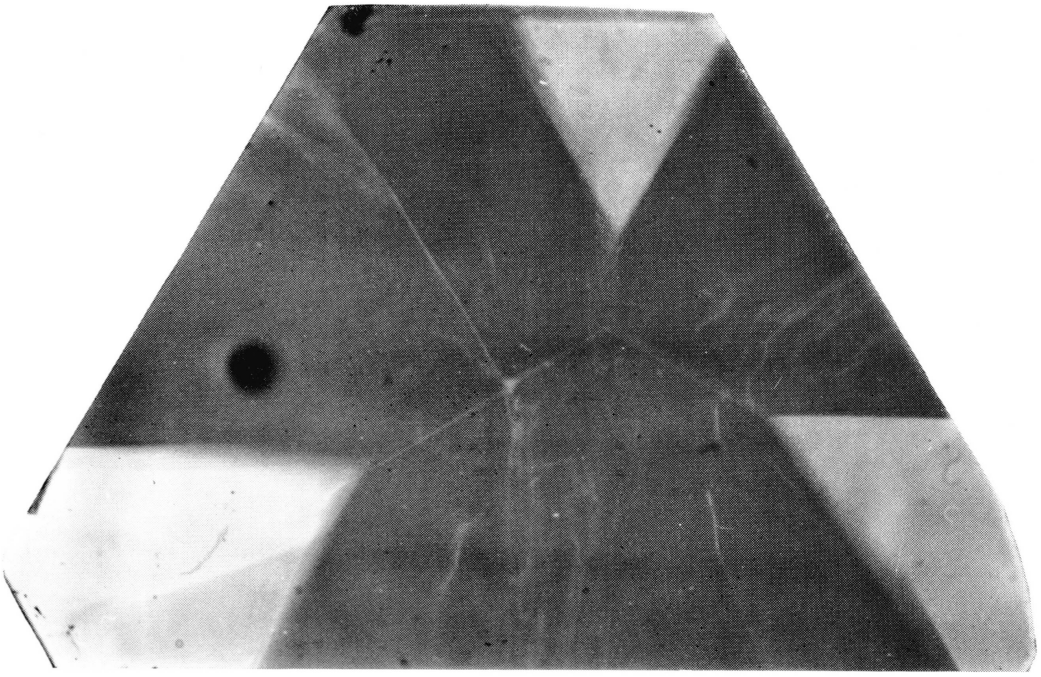

Fig. 5. Q 240, Bergkristall von Poncione di Valleggia, γ-bestrahlt, Schnitt ⊥ c. Grosse, dunklere Sektoren: Wachstum nach r$(10\bar{1}1)$; kleine, hellere Sektoren: Wachstum nach z$(01\bar{1}1)$. Verg. 4 : 1 linear.

Tabelle 5

Ext. [cm^{-1}] n_ω 466 mμ		r	z	m	
Q 212	α_1	0,20	0,25	0,30	
	α_2	1,10	1,00	0,50	
Q 258	α_1	0,32	0,38	—	α_1: vor γ-Bestrahlung
	α_2	1,80	1,44	—	α_2: nach γ-Bestrahlung
Q 326	α_1	0,43	0,49	0,60	
	α_2	1,52	1,36	0,78	

Die Verteilung der Bestrahlungsfarbe innerhalb von Bergkristallen mit Lamellenbau folgt keinem einfachen Plan, wie bei den gewöhnlichen Quarzen. Die Intensität kann vom Lamelle zu Lamelle variieren, doch sind im Mittel Partien mit Rhomboederlamellen dunkler gefärbt als solche nach dem Prisma.

Während die Intensitätsverhältnisse (nach γ-Bestrahlung, für $\lambda \sim$ 466 mμ) zwischen den Sektoren unter r und z von gewöhnlichen Quarzen stets gleich gefunden wurden, ergab sich bei den Spurenelementen ein weniger einheitliches Bild. In den meisten Fällen gilt für die Anreicherung von A, Li, Na und H:

$$r(10\bar{1}1) > z(01\bar{1}1) > m(10\bar{1}0),$$

das heisst pauschaler Spurenelementgehalt und Färbung in den verschiedenen Wachstumssektoren gehen einander parallel. Doch zeigen vor allem Q 76 (Tab. 2) für die Beziehung zwischen r und z sowie Q 245 (Tab. 4) für z und m merkliche Abweichungen von der Regel. Es scheint, als ob die obige Regel bei H und den Alkalien mit steigendem Ionenradius (H-Li-Na) besser erfüllt würde. Untersuchungen an synthetischen Quarzen mit höheren Na-Gehalten könnten hier eine Klärung bringen.

Bei den Bergkristallen mit Lamellenbau war ein Vergleich verschiedener Partien wegen der geringen Ausbildung von Randzonen nach m und Sektoren unter z in den meisten Fällen nicht möglich. Die wenigen Beispiele liefern kein einheitliches Bild (vgl. Tab. 3).

Wie bereits erwähnt, fanden Ditchburn et al. (1955) und Cohen (1956) mit einer jeweils nur geringen Zahl von kristallographisch nicht näher bezeichneten Quarzproben einen Anstieg der Absorption (nach Röntgenbestrahlung) mit dem Al-Gehalt. In Fig. 6 sind nun die Extinktionskoeffizienten (n_ω, 466 mμ) der hier untersuchten, γ-bestrahlten Quarze gegen die Zahl der (pauschal) aus den Analysen kombinierbaren AlLi-, AlNa- und AlH[7])-Defekten (denen das Farbzentrenmodell von

[7]) Nach Brunner, Wondratschek und Laves (1961) wird mindestens eine

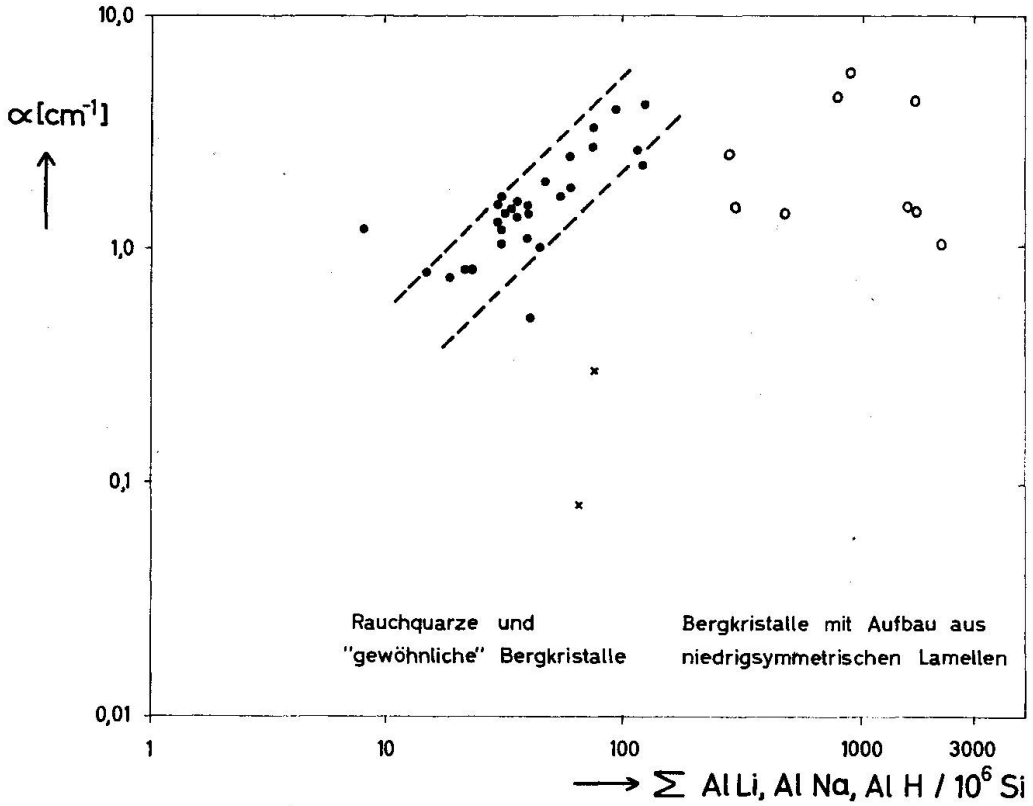

Fig. 6. Zusammenhang zwischen den Extinktionskoeffizienten $\alpha[\mathrm{cm}^{-1}](n_{\omega}, 466\ \mathrm{m}\mu)$ γ-bestrahlter Quarze und den aus der Analyse kombinierbaren Farbzentren nach O'Brien (1955). ● gewöhnliche Quarze, o Bergkristalle mit Aufbau aus niedrigsymmetrischen Lamellen, × die Bergkristalle Q 309, Q 310 mit [H] > [Li + Na]. Darstellung im log-Massstab.

O'Brien (1955) zugrunde liegt; vgl. S. 340 und 360) aufgetragen. Man erkennt, dass hier keine einfache, allgemeine Abhängigkeit für Quarz besteht; die Ergebnisse der vorgenannten Autoren werden von diesem Diagramm nur zum Teil bestätigt. Immerhin kann man aus Fig. 6 ohne weiteres ersehen, dass für Rauchquarze und gewöhnliche Bergkristalle eine deutliche Korrelation vorhanden ist, während Bergkristalle mit Aufbau aus niedrigsymmetrischen Lamellen keine derartige Abhängigkeit erkennen lassen. Die α-Werte von letzteren schwanken bei stets höheren Spurenelementgehalten als jene der gewöhnlichen Quarze zwischen 0,08 und 6,0 [cm^{-1}].

An dieser Stelle sei eingefügt, dass auch bei unbehandelten Rauch-

der OH-Banden (2,88 μ) im UR-Spektrum bei Raumtemperatur nicht von AlH-Defekten verursacht. Diese Bande tritt bei den hier untersuchten „gewöhnlichen" Quarzen nur sehr untergeordnet auf. Bei Quarzen mit Lamellenbau ist ihr Anteil oft beträchtlich; eine Diskussion ist bei einer späteren, ausführlichen Untersuchung dieses Quarztyps vorgesehen.

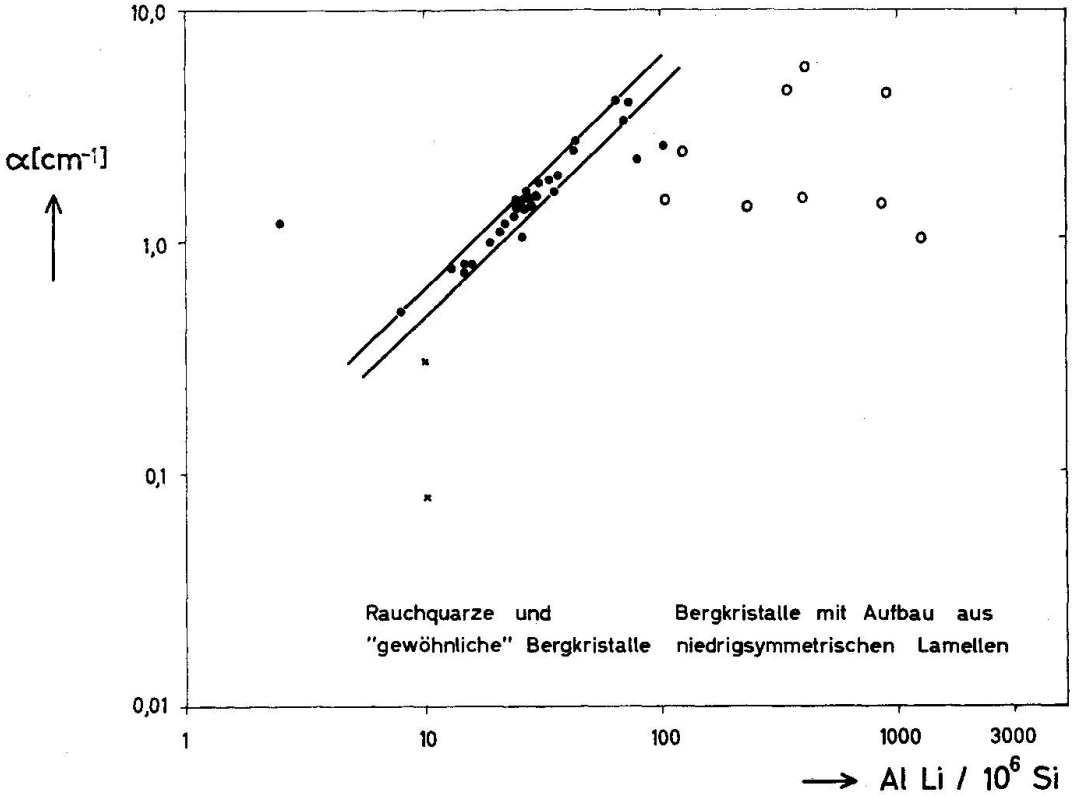

Fig. 7. Zusammenhang zwischen Extinktionskoeffizient $\alpha[\mathrm{cm}^{-1}](n_\omega, 466\ \mathrm{m}\mu)$ γ-bestrahlter Quarze und den aus der Analyse kombinierbaren AlLi-Defekten. ● gewöhnliche Quarze, o Bergkristalle mit Aufbau aus niedrigsymmetrischen Lamellen, × die Bergkristalle Q 309, Q 310 mit [H] > [Li + Na]. Darstellung im log-Massstab.

quarzen (das heisst mit natürlicher Rauchfarbe) keine Beziehung zwischen Absorption (466 mμ) und den aus dem Spurenelementgehalt kombinierbaren Farbzentren gefunden wurde.

Wenn man das O'Briensche Farbzentrenmodell als allein gültig annimmt und sich die zugehörigen Fremdionen ausschliesslich in Form derartiger Störstellen ins Quarzgitter eingebaut denkt, so sollte man nach dem Lambert-Beerschen Gesetz (Strahlungssättigung und konstante, im Beständigkeitsbereich der Farbzentren gelegene Temperatur vorausgesetzt) eine wohl weitgehend nur von den Messfehlern beeinflusste Proportionalität zwischen Konzentration der Farbzentren und Absorption erwarten können. Nach den bisher in der Literatur diskutierten Absorptionsspektren dürfte die starke Bande bei 460—480 mμ für eine solche Betrachtung geeignet sein. Lage und Form des Streufeldes der gewöhnlichen Quarze in Abb. 6 deuten eine solche Beziehung an. Trägt man jedoch den AlLi-Gehalt allein gegen die Absorption auf (Fig. 7),

so erkennt man bei den gewöhnlichen Quarzen, dass bis auf wenige Ausnahmen alle Punkte in überraschend guter Näherung das Lambert-Beersche Gesetz erfüllen. Dass die gefundenen Unterschiede von Fig. 6 und 7 nur auf einer trivialen Summierung der Analysenfehler beruhen, erscheint in diesem Ausmass unwahrscheinlich, zumal die Abweichungen alle in gleicher Richtung gehen. Die Bergkristalle mit Lamellenbau zeigen auch hier keinerlei Gesetzmässigkeit.

Sieht man zunächst einmal von den Bergkristallen mit Lamellenbau ab, so könnte man für die gewöhnlichen Quarze, gestützt auf die einschlägige Literatur, unter anderm vielleicht folgende Möglichkeiten zur Erklärung der Abweichung vom Lambert-Beerschen Gesetz in Fig. 6 und 7 anführen:

1. Das O'Brien'sche Farbzentrenmodell ist nur mit Einschränkungen gültig. Die Proben Q 309 und Q 310, gewöhnliche Bergkristalle, weisen, obwohl sie beträchtliche Spurenelementgehalte besitzen, die niedrigsten α-Werte (nach γ-Bestrahlung mit $2 \cdot 10^7$ r) in Fig. 6 und 7 auf.

α[cm^{-1}]	(n_ω, 466 mμ)	Al	Li	Na	H	pro 10^6 Si
Q 309	0,30	65	10	8	55	
Q 310	0,08	130	10	2	55	

Die Analysen zeigen nun, dass sie die einzigen unter den gewöhnlichen Quarzen sind, für die [H] > [Na + Li] ist. In der Regel sind sonst die Gehalte an Alkali (darunter Li immer überwiegend) deutlich höher als an Wasserstoff (um den Faktor 2—10). Im OH-Spektrum (Raumtemperatur) unterscheiden sie sich nicht merklich vom Gros der übrigen Quarze. Nach den Analysen sollte jede der beiden Proben insgesamt etwa 65 AlLi-, AlNa- und AlH-Defekte (Bezeichnung nach Brunner, Wondratschek und Laves, 1961) pro 10^6 Si als potentielle Farbzentren enthalten können. Dem würde jedoch nach Fig. 6 ein a ~ 2 [cm^{-1}] entsprechen.

Das Verhalten dieser beiden Kristalle, sowie die augenfälligen Unterschiede in der Erfüllung des Lambert-Beerschen Gesetzes in Fig. 6 und 7, sichert der bereits an anderer Stelle geäusserten Annahme (Bambauer, Brunner und Laves, 1961), dass bei Raumtemperatur AlH-Defekte keine Farbzentren seien, eine gewisse Wahrscheinlichkeit. Dass dennoch in den meisten Fällen H-Konzentration und Färbung innerhalb des gleichen Kristalls einander parallel gehen, kann zwanglos damit erklärt werden, dass in diesen Fällen zwischen H und Li selbst wiederum eine Korrelation besteht.

VEDENEEVA und CHENTSOVA (1952) sowie LIETZ und HÄNISCH (1959) fanden, dass sich nach der Elektrolyse von Rauchquarzen bestimmte Partien nicht mehr mit ionisierender Strahlung verfärben liessen. Anknüpfend an die Feststellung von WONDRATSCHEK, BRUNNER und LAVES (1960), dass bei der Quarzelektrolyse Alkalien durch H ersetzt werden können, gelang es PFENNINGER (1961), nachzuweisen, dass Quarze mit etwa 150 Li/10^6 Si, die sich kräftig mit γ-Strahlung verfärben liessen, keine Verfärbbarkeit (auch nach neuerlichem Erhitzen) mehr zeigten, nachdem in ihnen durch Elektrolyse praktisch alles Alkali durch H ersetzt worden war. Dies bedeutet eine gewichtige Stütze für die Annahme, dass (zumindest einige der möglichen) H-Defekte, im Gegensatz zu den entsprechenden Alkalidefekten, im Bereich der gewählten experimentellen Bedingungen keine Farbzentren bilden. Derartige Verschiedenheiten in der Wirkung der Kompensatorkationen könnten hier vielleicht auf Unterschiede in der Stärke der Bindung von H^+ und Li^+ an das $[AlO]^-_{4/2}$-Tetraeder zurückgeführt werden.

Berücksichtigt man dazu noch, dass nach Fig. 3 natürliche Rauchfarbe nur zusammen mit sehr niedrigen H-Gehalten auftritt (statistisch gesehen sinkt auch α mit steigendem H bei Rauchquarzen), so kommt man weiterhin zu der Vermutung, dass die Bildung der AlLi-Farbzentren bei Gegenwart hoher H-Gehalte irgendwie blockiert werden kann[7]). Diese Möglichkeit könnte auch bei den Bergkristallen mit Lamellenbau eine Rolle spielen.

Ferner hat es den Anschein, als ob in den hier untersuchten Quarzen ganz allein AlLi-Defekte als potentielle Farbzentren wirkten, da auch das Einbeziehen der Na-Gehalte (und nicht nur der H-Gehalte) in Fig. 6 zu einer auffällig schlechteren Erfüllung des Lambert-Beerschen Gesetzes führt. Das muss jedoch nicht besagen, dass AlNa ebenfalls kein potentielles Farbzentrum sei (siehe 2.). Inwieweit derartige Möglichkeiten bestehen, müsste sich an geeigneterem Material (mit höheren Na-Gehalten) erweisen. Zudem sollte für weitergehende Schlüsse das gesamte Absorptionsspektrum der Proben bekannt sein und nicht nur wie hier eine einzige Bande.

2. Nur ein Teil der Störstellen im Quarzgitter ist in Form potentieller Farbzentren (nach O'BRIEN, 1955) eingebaut. Es wurde bereits verschiedentlich angenommen, dass Al nicht nur als Si-Substituent (substitutional Al), sondern auch (in nicht näher erläuterter Weise) auf Zwischen-

---

[8]) Vgl. die Diskussion dieser Frage bei BRUNNER, WONDRATSCHEK und LAVES (1961).

gitterplätzen (interstitial Al) sitzen kann und dann kein Farbzentrum bildet (vgl. DITCHBURN et al., 1955; COHEN, 1960).

BRUNNER, WONDRATSCHEK und LAVES (1961, siehe dort auch weitere Literatur) haben die Möglichkeiten verschiedenartiger Störstellen im Zusammenhang mit der Deutung der H-Defekte diskutiert. Danach kann man ausser Substitution von Si^{4+} durch Al^{3+} und Ladungskompensation mit einwertigen Kationen (AlLi-, AlNa- und AlH-Defekte) auch einen Einbau von AOH, A_2O (A = H, Li, Na . . .) als Moleküle auf Zwischengitterplätzen oder in Form von sogenannten Trennstellen erwarten. H_2O wurde von diesen Autoren zwar in Amethysten, jedoch nicht in Bergkristallen und Rauchquarzen gefunden. Dazu besteht die Möglichkeit von Sauerstoff-Fehlstellen, die ladungsmässig zum Beispiel durch zwei in den direkt benachbarten Si-Plätzen sitzende Al kompensiert werden. Einzelheiten in der zitierten Arbeit.

Als Beispiel für das völlige Fehlen von Farbzentren kann Q 330 (Tab. 2) dienen, der trotz beträchtlicher Spurenelementgehalte weder mit γ-, noch mit Röntgenstrahlung messbar verfärbt werden konnte (Dosis: $2 \cdot 10^7$ r bei γ-Bestrahlung, 30 h bei 45 KV und 30 mA Röntgenstrahlung mit Cu-Anode). Auch COHEN (1960) fand, dass eine Partie eines synthetischen Kristalls, obwohl sie erhebliche Konzentrationen an Al und Li aufwies (der H-Gehalt wurde nicht bestimmt), *nicht* strahlungsverfärbbar war. Er versuchte diesen Befund mit dem Vorliegen von „interstitial Al" zu erklären. Nach dem bisher Gesagten liessen sich die bei Einbeziehung von Na resultierenden Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz vielleicht dadurch erklären, dass Na nicht als AlNa-Defekt, sondern in einer hier unter 2. angeführten Weise in die Struktur eingebaut ist. Analog (in bezug auf Li) liessen sich auch die Ausnahmen in der Verteilung von Spurenelementen und Färbung in verschiedenen Partien des gleichen Kristalls (Q 76, Q 245) wie auch die zu niedrigeren α-Werten hin verschobenen Punkte der beiden gewöhnlichen Bergkristalle mit den höchsten Li-Gehalten in Fig. 7 (Q 319 und wiederum Q 76/2, beide Tab. 2) erklären. Es ist nicht auszuschliessen, dass die hier behandelten Möglichkeiten der Defektbildung auch bei den Quarzen Q 309 und Q 310 (vgl. S. 358 und Tab. 2) eine Rolle spielen können.

3. Es gibt neben dem O'BRIENschen Modell noch andere Möglichkeiten zur Farbzentrenbildung. LIETZ und HÄNISCH (1958, 1960) haben gezeigt, dass bei der Elektrolyse unter bestimmten Bedingungen in Quarzpartien, die sich *nicht* durch ioniesirende Strahlung verfärben liessen, Farbzentren entstehen können (ϵ-Zentren nach LIETZ), die zwar das gleiche Absorptionsspektrum wie die durch γ-Strahlung verursachten Zentren (γ-Zentren)

zeigen, vermutlich aber von einem anderen, etwas verschieden gebauten potentiellen Farbzentrum herrühren, als diese. Die ϵ-Zentren sind bis 1000° C stabil. Auch BRUNNER, WONDRATSCHEK und LAVES (1961) nehmen an, dass das O'BRIENsche Modell nicht das einzig mögliche ist (Näheres siehe dort). Darin könnte auch die Erklärung für das ungewöhnlich hohe $\alpha = 1{,}20$ [cm^{-1}] bei nur 2,5 Li/10^6 Si der Probe Q 254 zu suchen sein, falls man nicht annehmen will, dass bei allen anderen gewöhnlichen Quarzen nur ein Teil der in Fig. 7 aufgetragenen AlLi-Defekte die Farbe bewirkt und mit den restlichen Al- und Li-Gehalten in einem konstanten Verhältnis steht.

Wegen der Umkehr des Intensitätsverhältnisses der Färbung in verschiedenen Wachstumssektoren, die man bei Rauchquarzen nach γ-Bestrahlung feststellen kann (Näheres auf S. 353) könnte man geneigt sein, anzunehmen, dass die natürliche Rauchfarbe solcher Quarze eventuell auf einer anderen Ursache beruht als die γ-Farbe. BRUNNER, WONDRATSCHEK und LAVES (1961) halten zwei Möglichkeiten zur Erklärung der Beziehung zwischen H-Gehalt und natürlicher Rauchfarbe für denkbar:

a) Bildung des Farbzentrums infolge besonderer Wachstumsbedingungen, die zugleich ungünstig für den Einbau von H sind.
b) Infolge „Sekundärreaktionen" mit in grösseren Mengen vorliegendem H werden durch Bestrahlung gebildete Farbzentren wieder gelöscht.

Anknüpfend an b) liesse sich folgende Möglichkeit zur zwanglosen Erklärung dieser Umkehr des Intensitätsverhältnisses zur Diskussion stellen: Es wäre denkbar, dass sich bei diesen „Sekundärreaktionen" ein Gleichgewicht einstellt, das in erster Linie von Temperatur, einwirkender Dosis von ionisierender Strahlung, H-Gehalt und Art der Defekte abhängig sein wird. Die Farbverteilung in natürlichen Rauchquarzen würde dann einem solchen Gleichgewicht entsprechen. Diese Vorstellung wird dadurch gestützt, dass sich in den untersuchten Einzelkristallen die Intensität der natürlichen Rauchfarbe im Mittel *gegenläufig* zum H-Gehalt verhält. Bestrahlt man einen solchen Rauchquarz mit ionisierender Strahlung, so kann das ursprüngliche Gleichgewicht zugunsten einer Bildung neuer Farbzentren aus vorhandenen Defekten bis zur Sättigung verschoben werden. Nach Ende der Bestrahlung müsste sich dann wieder — über vermutlich sehr lange Zeiten hin — ein den ursprünglichen Bedingungen entsprechendes Gleichgewicht einstellen. Diese Vorgänge könnten sich möglicherweise durch Temperatur- oder Bestrahlungseinflüsse beschleunigen lassen, wie es seit langem be-

kannt ist, dass künstliche Rauchfärbung durch UV-Bestrahlung (die Färbung mancher Amethyste sogar von Tageslicht) gebleicht werden kann[9]).

Auch wenn dieser Erklärungsmöglichkeit Realität zukommen sollte, so ist dennoch anzunehmen, dass bei der natürlichen wie auch der künstlichen Rauchfärbung eine ganze Reihe von möglichen Mechanismen eine Rolle spielt.

Die schon früher gemachte Feststellung (vgl. NIGGLI, KOENIGSBERGER, PARKER, 1940), dass Rauchquarze nur in Gebieten über etwa 2000 m ü. M. vorkommen, während Bergkristalle in jeder Höhe auftreten, wurde auch am vorliegenden Material bestätigt. Zur Klärung dieser Frage sind Untersuchungen an Ort und Stelle notwendig.

4. Einbau von submikroskopischen Phasen mit quarzähnlicher Struktur. Im ersten Teil dieser Arbeit wurde bereits erwähnt, dass die Hochtemperaturmodifikationen von Eukryptit, Spodumen und Petalit quarzähnliche Strukturen aufweisen und mit SiO_2 über weite Bereiche metastabile Mischreihen bilden können. COHEN (1960) nimmt an, dass „interstitial Al" durch Wärmebehandlung zusammen mit Li in Form derartiger Phasen sichtbar ausgeschieden werden könne. BAMBAUER, BRUNNER und LAVES (1961) führen auf das Vorhandensein derartiger, submikroskopisch ausgeschiedener Verbindungen die sekundäre Bildung niedrigsymmetrischer Lamellensysteme im Quarz zurück. Autoradiographieversuche von BRUNNER, WONDRATSCHEK und LAVES (1961) lassen annehmen, dass sich solche Lamellen im Diffusionsverhalten für fremde Ionen von gewöhnlichem Quarz wesentlich unterscheiden.

Es erscheint danach nicht ausgeschlossen, dass das Fehlen eines Zusammenhangs zwischen Gesamtgehalt an Spurenelementen und Bestrahlungsfärbung der lamellar gebauten Bergkristalle (Fig. 7) mit derartigen Ausscheidungsprozessen im Zusammenhang steht. Auch die Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz bei den Proben Q 319 und Q 76/2 (höchste Li-Gehalte unter den gewöhnlichen Quarzen, Tab. 2) in Fig. 8 könnten darauf beruhen, dass beide Bergkristalle sich bereits in einem latenten Übergangsstadium zu jenen mit mimetischem

[9]) In einer nach Fertigstellung dieser Arbeit erschienenen Publikation führten KOHN und BENJAMIN (Am. Min. *46* (1961), 218—225) einige Beobachtungen an, die nach ihrer Meinung besagen, dass die natürliche Farbe von solchen Rauchquarzen, die eine Intensitätsumkehr in verschiedenen Partien nach γ-Bestrahlung aufweisen, selbst *nicht* von ionisierender Strahlung verursacht sein kann. Die Autoren geben jedoch keine ausreichende Begründung für ihre Annahme und ihre Beobachtungen stehen nicht im Widerspruch zu der hier vorgeschlagenen Erklärung der Intensitätsumkehr. Die Frage ist nach wie vor offen.

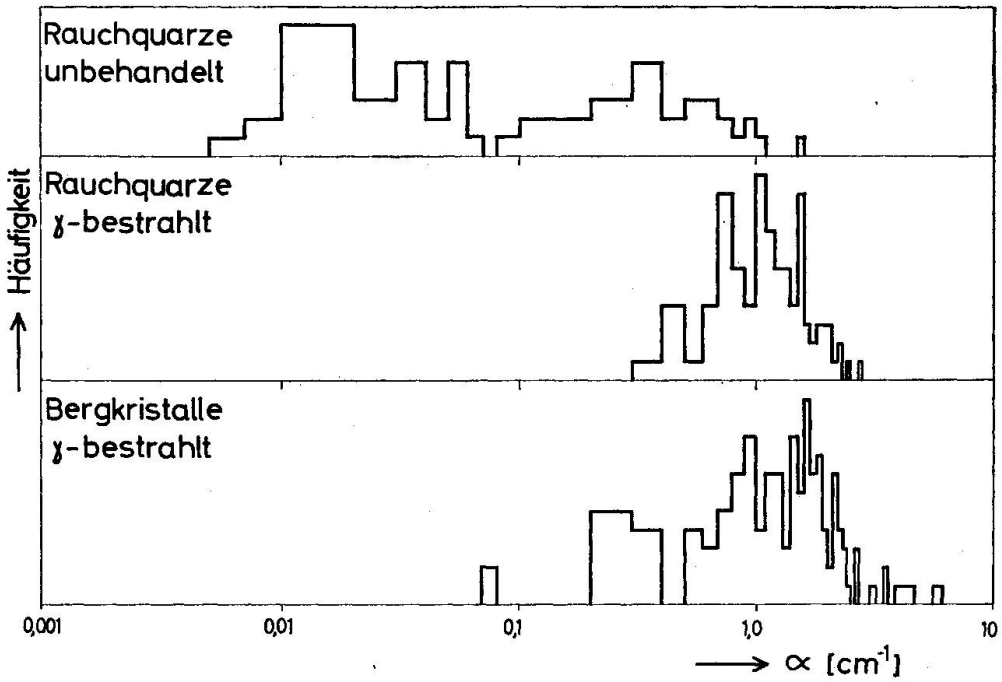

Fig. 8. Häufigkeitsverteilung des Extinktionskoeffizienten $\alpha[\mathrm{cm}^{-1}](n_\omega, 466\ \mathrm{m}\mu)$ für unbehandelte Rauchquarze, sowie γ-bestrahlte Rauchquarze und Bergkristalle. Abszisse im log-Masstab.

Lamellenbau befinden. Über das Problem dieser Quarze mit Aufbau aus niedrigsymmetrischen Lamellen sind weitere Untersuchungen im Gange.

In Fig. 8 ist die Häufigkeitsverteilung der Extinktionskoeffizienten (466 mμ) für unbehandelte Rauchquarze (55) sowie γ-bestrahlte Rauchquarze (94) und Bergkristalle (131) aufgetragen. Man kann daraus folgendes entnehmen:

α) Unbehandelte Rauchquarze sind durchschnittlich wesentlich schwächer gefärbt als (gesättigt) strahlungsverfärbte Rauchquarze und Bergkristalle, das heisst die meisten Rauchquarze enthalten neben den wirksamen noch eine weit grössere Zahl von potentiellen Farbzentren.

β) Der Variationsbereich von α (das heisst der Konzentration an Farbzentren) der γ-bestrahlten alpinen Rauchquarze liegt innerhalb des entsprechenden Bereichs der Bergkristalle, letztere zeigen jedoch eine stärkere Häufung bei höheren Werten und eine Verschiebung der oberen Grenze auf etwa den doppelten Wert von Rauchquarz. Unter Berücksichtigung von Fig. 6 kann man daraus indirekt schliessen, dass unter den untersuchten Kluftquarzen nicht nur die lamellierten,

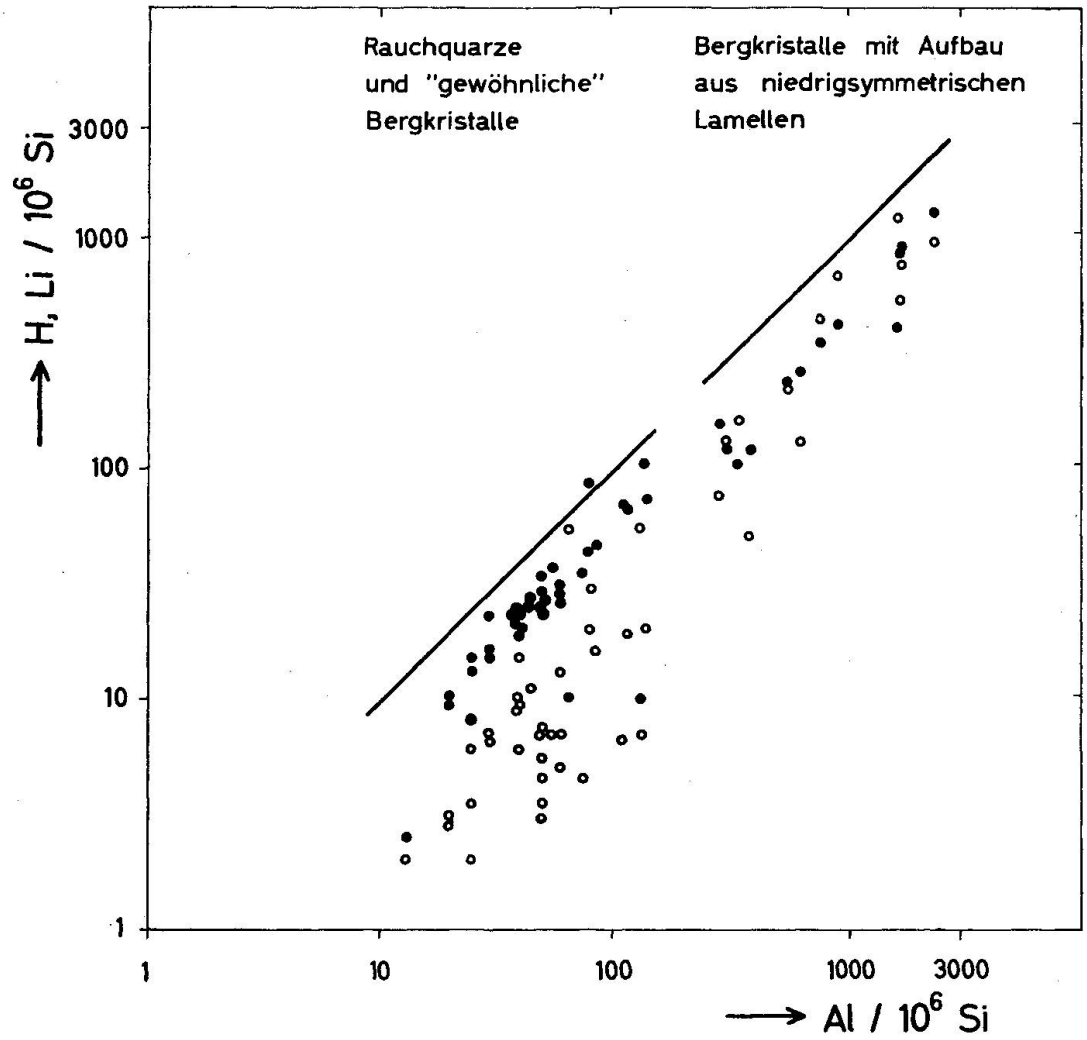

Fig. 9. Korrelationsverhältnisse zwischen [Al] und [Li], [H]. ● Li, o H. Die eingezeichnete Gerade entspricht [Al] = [Li + H]. Darstellung im log-Massstab.

sondern auch die gewöhnlichen Bergkristalle durchschnittlich mehr Spurenelemente enthalten als die Rauchquarze. Die Häufigkeitsverteilung von Wasserstoff (Fig. 3) stützt diesen Schluss.

C. Korrelationen unter den Spurenelementen

Betrachtet man die mengemässigen Verhältnisse der Spurenelemente untereinander, so stellt man folgende Beziehungen fest:

1. Sowohl Li als auch H stehen in positiver Korrelation zu Al (Fig. 9). Vor allem die Li-Werte zeigen ein sehr eng begrenztes Streufeld. In gewöhnlichen Quarzen fanden sich Gehalte von etwa 10 bis höchstens 150 Al/10^6 Si (H, Li entsprechend). Hingegen war bei Gehalten von *mehr* als etwa 200 Al/10^6 Si in allen Fällen der bereits erwähnte mime-

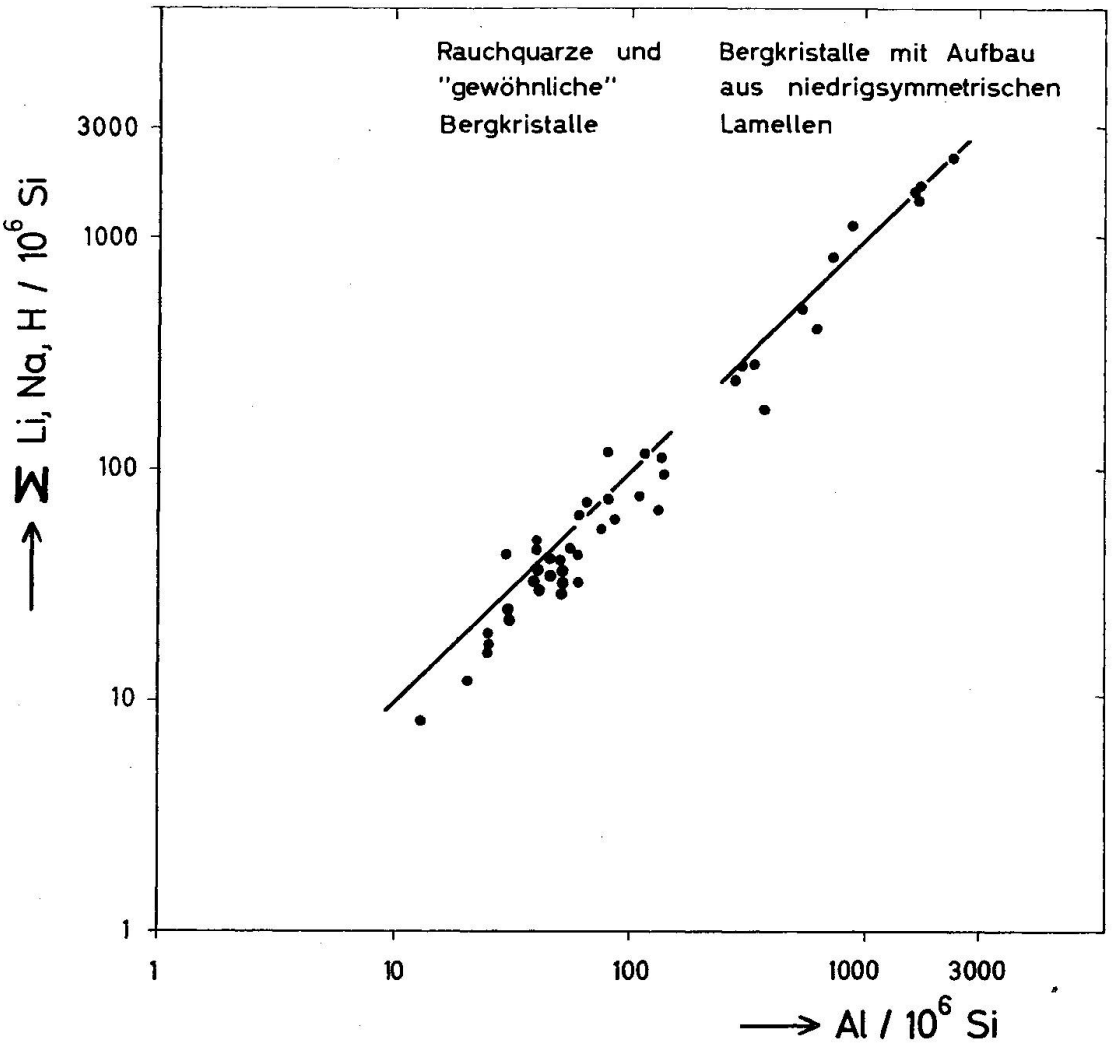

Fig. 10. Korrelationsverhältnisse zwischen [Al] und der Summe von [H], [Li] und [Na]. Die eingezeichnete Gerade entspricht $[Al] = \sum[H, Li, Na]$. Darstellung im log-Massstab.

tische Aufbau aus niedrigsymmetrischen Lamellen nachzuweisen, nicht jedoch bei niedrigeren Werten. (BAMBAUER, BRUNNER und LAVES, 1961, fanden analoge Verhältnisse sogar innerhalb des gleichen Kristalls.) Die Grenzen zwischen den Streufeldern beider Quarzgruppen ist in Fig. 10 durch die Unterbrechung in der Geraden $[Al] = [H + Li]$ markiert.

Die Na-Gehalte zeigen keine ausgeprägte Korrelation mit Al; sie wurden der Übersichtlichkeit halber nicht in Fig. 9 eingetragen. Die gewöhnlichen Quarze enthalten meist weniger als 2 Na/10^6 Si (das heisst unter der Nachweisgrenze) und erreichen nur selten 25—30 Na/10^6 Si. Dagegen weisen die Quarze mit Lamellenbau stets Werte zwischen etwa 20—40 Na/10^6 Si auf.

2. Trägt man gegen den Al-Gehalt die Summe von H, Li und Na auf (Fig. 10), so liegen die Werte in überraschend guter Näherung bei der Geraden [Al] = $\sum$ [H, Li, Na]. Die gefundenen Korrelationsverhältnisse lassen, insbesondere wenn man sie gemeinsam mit den gezeigten Zusammenhängen zwischen AlLi-Gehalt und Absorption bei 466 mμ betrachtet, annehmen, dass in den hier untersuchten Quarzen Defekte vom Typ des AlLi und AlH zu wesentlichen Anteilen vorhanden sind (siehe auch Fussnote 7). Fig. 10 sagt über die Rolle des Na nichts Näheres aus, da darin die geringen Gehalte prozentual kaum ins Gewicht fallen. Dass die grössere Zahl der Punkte in Fig. 10 etwas unter der Geraden liegt, kann auf geringen, von der Analyse nicht erfassten Gehalten an weiteren Kompensatorkationen, wie auch auf der Anwesenheit sonstiger Defekttypen (wie z. B. Al-kompensierte O-Fehlstellen) beruhen.

Wie in Fig. 9 wird auch in Fig. 10 die Grenze zwischen den Streufeldern der gewöhnlichen und der lamellierten Quarze mit einer Unterbrechung der eingezeichneten Geraden angezeigt.

Verschiedene Autoren fanden bereits eine leichte Variation der Gitterkonstanten von Quarz bis maximal $4 \cdot 10^{-3}$ Å, die zumeist auf verschiedenen Spurenelementgehalt zurückgeführt wurde (z. B. Keith und Tuttle, 1952; Sabatier und Wyart, 1954; Keith, 1955; Cohen und Sumner, 1958). Nachfolgend werden die Gitterkonstanten von dreien der hier untersuchten Quarze als Stichproben angeführt. Die Bestimmung erfolgte mit einer AEG-Guinierkamera nach Jagodzinski und Cu, K_{α_1}-Strahlung. Gemessen wurden die Linien $(42\bar{6}0)$ und $(20\bar{2}6)$ im Rückstrahlbereich, als Eichstoff diente Silizium (a_0 = 5,4305 metr. Å, 25° C). Die Reproduzierbarkeit beträgt $\pm$ 0,0001. Man erkennt aus Tab. 6, dass hohe Spurenelementgehalte eine merkliche Gitteraufweitung bewirken.

Tabelle 6. *Al-Gehalte und Gitterkonstanten*

Q-Nr.	Al/10^6 Si	a_0	c_0 in metr. Å
254	13	4,9129	5,4049
178	115	4,9133	5,4045
239/2	2350	4,9145	5,4055

Die gefundenen Gitterkonstanten liegen innerhalb des Streubereichs der Literaturwerte.

Auf die Beziehungen zwischen Spurenelementgehalt und regionalem Auftreten der Kluftquarze wird in einer Fortsetzung dieser Arbeit eingegangen werden (siehe auch Bambauer, 1961).

Die Untersuchungen wurden durch einen Kredit des Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung ermöglicht. Herrn Prof. F. Laves danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für dauernde Unterstützung und die Durchsicht des Manuskriptes. Ferner danke ich für mancherlei Rat und Unterstützung den Herren Prof. C. Burri, Prof. R. L. Parker, Prof. F. de Quervain, G. O. Brunner, Dr. W. L. Brown, Dr. O. W. Flörke, Dr. M. Grünenfelder, Dr. M. Weibel, P. Schindler und R. Steiger. Für Mitarbeit danke ich den Herren R. Gubser (Röntgenaufnahmen) und E. Schärli (Präparate).

Literatur

AUGUSTINE, F. and HALE, D. R. (1958): Effect of Aluminium and Germanium on the Spectral Absorption of Certain Types of Quartz Growth. J. Chem. Phys. *29*, 685/86.

BAMBAUER, H. U., BRUNNER, G. O. und LAVES, F. (1960): Optik, Ultrarotabsorption und Spurenelementgehalt von lamellar gebautem Bergkristall. Vortragsreferat, Fortschr. Min. 39.

— (1961): Beobachtungen über Lamellenbau an Bergkristallen. Z. Krist. (im Druck, erscheint voraussichtlich 1961).

BAMBAUER, H. U. (1961): Beziehungen zwischen Spurenelementgehalten, Farbzentren und regionaler Verteilung von Quarzen aus Zerrklüften der Schweizer Alpen. Habil.-Schrift, Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich.

BROWN, C. S. and THOMAS, L. A. (1960): The Effect of Impurities on the Growth of Synthetic Quartz. J. Phys. Chem. Solids *13*, 337—343.

BRUNNER, G. O., WONDRATSCHEK, H. und LAVES, F. (1959): Über die Ultrarotabsorption des Quarzes im 3-μ-Gebiet. Naturwiss. *24*, 664.

— (1961): Ultrarotuntersuchungen über das Auftreten von H in Quarz. Z. Elektrochem (im Druck).

BUERGER, M. J. (1954): The Stuffed Derivatives of the Silica Structures. Am. Min. *39*, 600—614.

COHEN, A. J. (1956): Color Centers in the α-Quartz called Amethyst. Am. Min. *41*, 874.

— (1956): Anisotropic Color Centers in α-Quartz, Part. I. Smoky Quartz. J. Chem. Phys. 25/5, 908—914.

COHEN, A. J. and HODGE, E. S. (1958): Zonal specificity and nonspecificity of certain impurities during growth of synthetic α-quartz. J. Phys. Chem. Solids *7*/4, 361—362.

COHEN, A. J. and SMITH, A. L. (1958): Anisotropic color centers in α-Quartz. II. Germanium-doped synthetic quartz. J. Chem. Phys. *28*/3, 401—405.

COHEN, A. J. and SUMNER, G. G. (1958): Relationships among impurity contents, color centers and lattice constants in quartz. Am. Min. *34*, 1—2.

COHEN, A. J. (1960): Substitutional and interstitial Aluminium Impurity in Quartz, Structure and Color Center Interrelationships. J. Phys. Chem. Solids *13*, 321—325.

DITCHBURN, R. W., MITCHELL, E. W. J., PAIGE, E. G. S., CUSTERS, J. F., DYER, H. B. and CLARK, C. D. (1955): The Optical Effects of Radiation Damage in Diamond and Quartz. "Defects in Crystalline Solids — Report of 1954 Bristol Conference", Phys. Soc., London, 92—107.

DOELTER, C. (1914): Handbuch der Mineralchemie II, 1. Verlag Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig.

FRONDEL, C. (1945): Effect of radiation on the elasticity of quartz. Am. Min. *30*, 432—446.

GRIFITTH, J. H. E., OWEN, J. and WARD, I. M. (1955): Magnetic Resonance in Irradiated Diamond and Quartz. "Defects in Crystalline Solids — Report of 1954 Bristol Conference", Phys. Soc., London, 81—87.

HARDER, H. (1959): Beitrag zur Geochemie des Bors. Nachr. Akad. Wiss. Göttingen. III. Math.-Phys. Kl. *5*, 67—122.

HENGLEIN, E. (1956): Zur Kenntnis der Hochtemperatur-Modifikationen von Lithium-Aluminium-Silikaten. Fortschr. Min. *34*/1, 40—43.

HINTZE, C. (1915): Handbuch der Mineralogie I, 2. Verlag Veit & Co., Leipzig.

HODGE, E. S. and MILAN, B. L.: The Determination of Trace Elements in High Purity Silica. Vortragsmanuskript. (Briefliche Mitteilung von Prof. Dr. E. S. Hodge, Mellon Inst., Pittsburgh, USA.)

HOLDEN, E. F. (1925): The cause of color in smoky quartz and amethyst. Am. Min. *10*, 203—252.

HURLBUT, C. S. jr. (1946): Influence of twinning on the usability of quartz from various localities. Am. Min. *31*, 443—447.

KATS, A. and HAVEN, Y. (1960): Infrared Absorption Bands in α-Quartz in the 3-μ-Region, Phys. and Chem. of Glass, *1*, 99.

KEITH, M. L. and TUTTLE, O. F. (1952): Significance of Variation in the High-Low Inversion of Quartz. Am. J. Sci., Bowen Vol., 203—280.

KEITH, H. D. (1955): Lattice spacings in clear crystalline quartz and their variability. Am. Min. *40*, 530—534.

KLEMM, R. und WILD, G. O. (1925): Über Färbung und Bildung des Quarzes. Centr. Bl. Min. A, 270.

KOENIGSBERGER, J. (1900): Über die färbende Substanz im Rauchquarz. Tscherm. Mitt. *19*, 150—154.

KONTA, J. (1954): Ein Beitrag zur Kenntnis der Entstehung des Rauchquarzes aus Zinnwald. Ref. Zentr. Bl. Min. 1956, I, 151.

LIETZ, J. und HÄNISCH, M. R. (1959): Über die Bildung von Farbzentren im Quarz durch Elektrolyse. Naturwiss. *46*, 67.

LIETZ, J. and HÄNISCH, M. R. (1960): The colouring of smoky quartz. Cursillos y Conferencias. Fasc. VII, 83—90.

NIGGLI, P., (1940): In NIGGLI, KOENIGSBERGER und PARKER (1940), Bd. II.

NIGGLI, P, KOENIGSBERGER, J. und PARKER, R. L. (1940): Die Mineralien der Schweizer Alpen, Bd. I und II, Verlag Wepf & Co., Basel.

O'BRIEN, M. C. M. (1955): The structure of the Color Centers in Smoky Quartz. Proc. Roy. Soc. A 231, 404—414.

PARKER, R. L. (1960): The Fissure Deposits of the Swiss Alps. Cursillos y Conferencias Fasc. VII, 91—95.

PETRUNJ, V. F. (1955): Zur Bildung des Rosenquarzes auf den hydrothermalen Gängen. Ref. Zentr. Bl. Min. 1956, I, 152.

PFENNINGER, H. H. (1961): Diffusion von Kationen und Abscheidung von Metallen in Quarz unter elektrischer Feldeinwirkung. Bei der Universität Zürich eingereichte Dissertation.

ROY, R. (1959): Silica 0, a new common form of silica. Z. Krist. *111*, 185—189.

ROY, R. and OSBORN, E. F. (1949): The system lithium metasilicate-spodumene-silica. J. Am. Chem. Soc. *71*, 2086—2095.

SAALFELD, H. (1950): Struktur und Ausdehnungsverhalten von Li-Al-Silikaten. Vortragsreferat. Jahrestagung d. Deutsch. Keram. Ges. München.

— (1961): Zur thermischen Umwandlung und Kristallographie von Petalit und Spodumen. Z. Krist. (im Druck).

SABATIER, G. and WYART, J. (1954): Variations of the Cell Parameters and Crystallization Temperatures in the $\alpha \rightleftarrows \beta$ Transformation of Synthetic Quartz. Compt.-rend. *239*, 1053—1055.

SCHOLZE, H. (1960): Über die quantitative UR-spektroskopische Wasserbestimmung in Silikaten. Fortschr. Min. *38*, 122.

SCHREYER, W. and SCHAIRER, F. J. (1960): Metastable Quartz Solid Solutions in the System MgO-Al_2O_3-SiO_2. Annual Report, Geophys. Lab., Carnegie Inst. 1959—1960, und Z. Krist. (im Druck).

TROMMSDORF, W. E. (1937): Das Verhältnis der Anzahl der Linksquarze zu der Anzahl der Rechtsquarze in grösseren Mengen von Quarzkristallen. N. Jb. Min. Beil. Bd. 72A, 464—495.

VEDENEEVA, N. E. und CHENTZOVA, L. G. (1952): Über die Natur der Aktivatoren im Gitter des Quarzes. (Russ.) Doklady Akad. Nauk SSSR *87*, 197—200.

VULCHIN, Y. I. (1953): Contribution to research on quartz-forming systems. Übersetzung in Int. Geol. Rev. *1*, 11 (1959).

VULTÉE, J. v. (1955): Über die orientierten Verwachsungen von Rutil in Quarz. N. Jb. Min. Abh. *87*, 389—415.

WAHLER, W. (1956): Über die in Kristallen eingeschlossenen Flüssigkeiten und Gase. Geochim. et Cosmochim. Acta *9*, 105—135.

WEDEPOHL, K. H. (1953): Untersuchungen zur Geochemie des Zinks. Geochim. et Cosmochim. Acta *3*, 93—142.

— (1956): Untersuchungen zur Geochemie des Bleis. Geochim. et Cosmochim. Acta *10*, 69—148.

WEIBEL, M. (1958): Chemische Untersuchungen an Albiten aus den Schweizer Alpen. Schweiz. Min. Petr. Mitt. *38*/1, 61—75.

WEIL, M. R. (1931): Quelques observations concernant la structure du quartz. Compte Rend. 1er Réunion de l'Institut d'Optique, 2—11.

WILD, G. O. und LIESEGANG, R. (1923): Über die Farbe des Amethysts und die des Berylls. Centr. Bl. Min. A, 737.

WINKLER, H. G. F. (1948): Synthese und Kristallstruktur des Eukryptits. Acta Cryst. *1*, 27—34.

WONDRATSCHEK, H., BRUNNER, G. O. und LAVES, F. (1960): Ein Mechanismus bei der Elektrolyse von Quarz. Naturwiss. *47*, 275.

Institut für Kristallographie und Petrographie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

Manuskript eingegangen am 9. Juni 1961.