

# Spektralanalytische Untersuchungen und Lumineszenzbeobachtungen an Fluoriten und Apatiten

Von

Herbert Haberlandt

(Mit 1 Tafel)

(Aus dem Institut für Radiumforschung und dem Mineralogischen Institut der  
Universität in Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. März 1938)

In systematischer Ergänzung früherer Arbeiten<sup>1</sup> wurde unter besonderer Berücksichtigung geochemischer Gesichtspunkte eine Reihe charakteristischer Fluorit- und Apatitvorkommen mit ausgeprägter Fluoreszenz, beziehungsweise Thermolumineszenz spektralanalytisch im Abreißbogen untersucht, um die bei der Lumineszenz wirklichen Verunreinigungen auch annähernd quantitativ erfassen zu können und auf diese Weise den Zusammenhang zwischen den Lumineszenzspektren und den Bogenspektren aufzuklären. Allerdings kann nur ein Teil der Verunreinigungen bei der Spektralanalyse erfaßt werden (Mn, Y, Yb, Eu), da bei anderen Elementen (Sm, Tb, Dy, U), die in kleinsten Mengen in den Lumineszenzspektren von Mineralien hervortreten, der spektralanalytische Nachweis nur wenig empfindlich ist.

Zunächst wurden außer den bereits bekanntgegebenen<sup>1</sup> Fluoritvorkommen mit deutlich erkennbaren Linien von Seltenen Erden im Fluoreszenzspektrum folgende Fluorite mit dieser Verhaltungsweise neu ausfindig gemacht, deren pegmatisch-pneumatolytische Bildungsweise in der Mehrzahl der Fälle feststeht. Zonargebaute Fluoritwürfel in Vergesellschaftung mit Rauchquarz, Phenakit, Siderit und Hyalit von der kleinen Spitzkoppe,<sup>2</sup> Südwestafrika; abgerollte und korrodierte hellgrüne, durchsichtige Stücke von Brandberg bei Swakopmund, Südwestafrika; derber, blaßgrüner Fluorit von

<sup>1</sup> H. Haberlandt, Lumineszenzuntersuchungen an Fluoriten und anderen Mineralien I—III. Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch., Nr. 350, 374, 391; Wiener Sitz.-Ber., IIa, 143 (591), 1934; 144 (663), 1935; 146 (1), 1937.

<sup>2</sup> Die vorliegenden eigenartigen südafrikanischen Fluoritvorkommen verdanke ich der Betriebsamkeit des Herrn A. Berger in Mödling, der diese schwer erhältlichen Mineralstufen verschaffen konnte. Bezüglich der Mineralien von der Spitzkoppe siehe: P. Ramdohr, Zentralbl. f. Mineral. 1936 (257).

Minas Geraes, Brasilien, und ebensolcher von Eitland, Farsund in Norwegen; endlich weißliche, trübe Bruchstücke von South Platte, Colorado, und rosavioletter derbkrystalliner Fluorit mit der Fundortangabe: Nertschinsk in Sibirien.

Insbesondere die braungelb gefärbten Kernschichten einiger<sup>3</sup> Fluoritkrystalle von der Spitzkoppe lassen ein prächtiges Linien-Fluoreszenzspektrum erkennen,<sup>4</sup> wie es in dieser Deutlichkeit bisher nur bei dem Yttrifluorit<sup>5</sup> von Hundholmen (Tysfjord) in Norwegen und bei dem ebenfalls yttriumhaltigen Fluorit von Shinden,<sup>5</sup> Präf. Gifu, Japan, festgestellt wurde, die beide auch eine ähnliche grünlichgelbe Leuchtfarbe zeigen wie der südafrikanische Fluorit.

Die Ausmessungen des von Frau Dozent Dr. B. Karlik in dankenswerter, mit einem Glasspektrographen der Firma Leiß auf einer Isopanplatte aufgenommenen Fluoreszenzspektrums der bräunlichen Kernpartie ergeben folgende Lage von schmalen Banden in  $m\mu$ ; 472·0 bis 490·0 (Intensität 7), 496·0 (4), 522·5 (1), 539·0 (10), 545·0, 550·0, 554·0<sup>6</sup> (8 bis 9), 568·0 (10), 575·0 (10), 583·0 (4), 590·0 (1), 596·0 (3), 607·0 (3). (Siehe Tafel 1, Fig. 1 a.) Außerdem finden sich noch undeutliche Banden bei 489·0, 484·0, 478·0, 474·0. Diese Werte zeigen eine sehr weitgehende Übereinstimmung mit den Ausmessungen<sup>5</sup> der Linien im Fluoreszenzspektrum des norwegischen Yttrifluorits und lassen sich wie bei letzterem durch Vergleich mit den an synthetischem Material ( $\text{CaF}_2$  zusätzlich Seltenen Erden) beobachteten Linien im Ultraviolettlicht den Seltenen Erden Sm, Tb, Dy, Er und vielleicht auch Eu zuordnen. Dagegen fluoresziert die grüngefärbte Hülle deutlich violblau, wobei spektroskopisch die Linien der Seltenen Erden bedeutend schwächer zu sehen sind, als im Kern. Eine ähnliche Erscheinung findet sich auch beim norwegischen Yttrifluorit, bei dem partienweise eine blaue Fluoreszenz mit weniger ausgeprägten Linien von Seltenen Erden auftritt.<sup>5</sup>

Auf Grund dieser Lumineszenzbeobachtungen erschien es nun von Interesse, durch spektrographische Aufnahmen im Abreißbogen festzustellen, ob sich bei dem Fluorit von der Spitzkoppe das Element Yttrium und bestimmte Seltene Erden, wie das Ytterbium, in ähnlicher Größenordnung angereichert vorfinden wie bei dem norwegischen Yttrifluorit oder bei dem Fluorit von Shinden, die G. Wild<sup>7</sup> kürzlich sehr eingehend spektralanalytisch untersucht hat. Die Aufnahmen wurden mit dem großen Quarzspektrographen der Firma Fueß gemacht, wobei als empfindliches Plattenmaterial die Marke

<sup>3</sup> Besonders die größeren Würfel zeigen bräunliche Kerne in größerer Mächtigkeit, während bei den kleineren Krystallen die grünen Außenzonen überwiegen.

<sup>4</sup> Visuell wurde mit einem Spektroskop nach Hauer-Kowalski beobachtet.

<sup>5</sup> Vgl. H. Haberlandt, B. Karlik u. K. Przißbram, Zur Fluoreszenz des Fluorits, III (Linienfluoreszenzspektrum), Mitt. d. Ra-Inst. Nr. 352, Wiener Ber., II a, 144 (77), 1935.

<sup>6</sup> Diese drei Linien fließen auf der Aufnahme ineinander.

<sup>7</sup> G. Wild, Spektralanalytische Untersuchungen von Fluoriten, Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 405; Wiener Ber., II a, 146 (479), 1937.

Perutz-Persenso mit Vorteil verwendet wurde. Als Elektroden wurden Spektralkohlen aus dem Elektroschaltwerk Göttingen genommen, die als zu berücksichtigende Verunreinigungen nur Ca, B, Ti und V in Spuren enthalten. Bezüglich Einzelheiten der Apparatur und Aufnahmetechnik sei auf die Arbeit von G. Wild<sup>7</sup> verwiesen. Bei dem Linienintensitätsvergleich der Aufnahmen des gepulverten bräunlichen Kernes des südafrikanischen Fluorits (Dauer der Aufnahme 6 Minuten, siehe Tafel 1, Fig. 2 e, f) mit denen des norwegischen Yttrifluorits, die von G. Wild in gleicher Weise vorgenommen wurden (siehe Tafel I, Fig. 2 c und d), kann nun festgestellt werden, daß Yttrium und Ytterbium in ähnlicher Konzentration in beiden Fluoritproben enthalten sind. Das ist nach den quantitativen Schätzungen, die von G. Wild auf Grund des Vergleiches mit Eichaufnahmen von synthetischem Calciumfluorid zusätzlich einer bestimmten Menge an Y und Yb vorgenommen wurden, mindestens 10% Y und 0·1% Yb.<sup>8</sup> Da die Ytterbiumlinien beim Fluorit von der Spitzkoppe stärker entwickelt sind, ist der Gehalt an Yb hier eher noch höher anzusetzen, vielleicht bis 1%. Das Auftreten von schwachen Analysenlinien bei 3906 und 3373 Å ist in gleicher Weise wie beim norwegischen Yttrifluorit ein Hinweis auf einen Gehalt an Erbium.

Nach allen diesen Übereinstimmungen muß die Kernschicht des Fluorits von der Spitzkoppe als regelrechter Yttrifluorit \*) angesprochen werden, wobei besonders hervorzuheben ist, daß hier das erste in Würfeln frei krystallisierte Vorkommen vorliegt, da der norwegische Yttrifluorit und auch der Fluorit von Shinden nur derbkrystallin bekannt sind. Dagegen ergab die Auswertung der Aufnahme der grünen Hülle, welche die Y- und Yb-Linien im Bogenspektrum in bedeutend schwächerer Intensität zeigt (vgl. Tafel 1, Fig. 2 g), eine geringere Konzentration von Y (0·1 bis 1%) und Yb (0·01 bis 0·1%).

Auf einigen Stufen von der Spitzkoppe kommt der Fluorit auch in einheitlich grüngefärbten Würfeln zusammen mit Paradoxit (Orthoklas) auf Glimmerschiefer vor, die schön blau fluoreszieren und spektroskopisch keine Linien von Seltenen Erden erkennen lassen. Auf der Aufnahme sind undeutliche Linien zu sehen (vgl. Tafel 1, Fig. 1 b). In bester Übereinstimmung damit steht auch hier der Befund des entsprechenden Bogenspektrums<sup>9</sup> (vgl. Tafel 1, Fig. 2 h), wonach

<sup>8</sup> Vgl. auch die Angaben von Th. Vogt über den norwegischen Yttrifluorit: Zentralbl. f. Mineralogie, 1911 (373) und 1923 (673). Siehe ferner: V. M. Goldschmidt u. L. Thomassen, Röntgenographische Untersuchungen über die Verteilung der seltenen Erdmetalle in Mineralien, Kristiania, Videnskaps. Skrift. I. Math.-naturw. Kl. No. 5, 1924 (40).

\*) Zusatz bei der Korrektur:

Röntgenographische Präzisionsaufnahmen dieses Fluorits, die von Herrn Prof. F. Halla und Mitarbeitern gemacht wurden, ergaben:  $a = 5 \cdot 482 \pm 0 \cdot 005 \text{ \AA}$ , das ist ebenso wie beim norwegischen Yttrifluorit ein höherer Wert, als beim normalen Fluorit:  $a = 5 \cdot 465 \pm 0 \cdot 005 \text{ \AA}$ . Vgl. Z. Krystallogr. (A), 95 (470), 1936.

<sup>9</sup> Obzwar die einzelnen Aufnahmen trotz sehr ähnlicher Aufnahmebedingungen nicht gleichwertig sind, wie das aus der wechselnden Intensität der Ca-

der Gehalt an Y unter 0.1% und an Yb in der Nähe von 0.01% anzusetzen ist. Erbium konnte nicht nachgewiesen werden. Außerdem haben visuelle Untersuchungen des Absorptionsspektrums ergeben, daß die charakteristischen Absorptionsbanden des Neodyms mit einem Maximum in der Gegend von 572 bis 578  $m\mu$ .<sup>10</sup> nur beim bräunlichen Kern feststellbar sind, während dieselben bei den grünen Fluoritpartien nicht nachgewiesen werden können.

Diese starken Schwankungen im Gehalt bestimmter Seltenen Erden in verschiedenen Zonen desselben Fluoritvorkommens ist geochemisch von Interesse.<sup>11</sup>

Man wird in dem besprochenen Falle wohl annehmen müssen, daß die bräunlichen Ytthrofluoritkernschichten die magmanächsten älteren Bildungen darstellen, während die grünen Außenschichten und die rein grünen Würfel auf dem Nebengestein der Pegmatite zu einem späteren Zeitpunkt entstanden sind, als die bei der Fluoritbildung beteiligten Lösungen bereits ärmer an Seltenen Erden waren.<sup>12</sup> Übrigens läßt sich das sicher nur von den nachgewiesenen Seltenen Erden aussagen, während die Konzentrationsänderungen für die anderen Seltenen Erden nicht sichergestellt sind. Die blaue Fluoreszenz der grünen Fluoritpartien, welche bekanntlich durch einen Gehalt an zweiwertigem Europium bewirkt wird,<sup>13</sup> läßt allein keinen eindeutigen Schluß auf die relative Konzentration dieses Elementes zu, da die blaue Bande im Ytthrofluoritkern möglicherweise durch andere Seltene Erden (Tb) zurückgedrängt werden kann. Spektralanalytisch konnte Eu weder im Kern noch in der Hülle nachgewiesen werden.

Die spektrographische Aufnahme (Tafel 1, Fig. 2 a und b) der blau fluoreszierenden Partien des norwegischen Ytthrofluorits (siehe

---

Linien ersehen werden kann, läßt sich doch unter Berücksichtigung ihrer relativen Stärke im Vergleich mit den Eichaufnahmen ein Schluß auf die Menge der Verunreinigungen ziehen. Eine besondere Genauigkeit kann dabei natürlich nicht erreicht werden; doch genügt für die Problemstellung dieser Arbeit die Grenzwertangabe.

<sup>10</sup> Die Nd-Banden sind sehr deutlich sichtbar. Außerdem tritt eine schwächere Bande ungefähr bei 537  $m\mu$  auf, die dem Holmium zukommen dürfte. Das Absorptionsspektrum des norwegischen Ytthrofluorits ist bei Beobachtung mit dem Spektroskop von derselben Struktur wie beim Ytthrofluorit der Spitzkoppe. Vgl. dazu die Angaben von W. Prandtl u. K. Scheiner, Über die Absorptionsspektren der Seltenen Erden. Ztschr. f. anorg. u. allg. Chemie, 220 (107), 1934.

<sup>11</sup> Auch die Zusammensetzung des norwegischen Ytthrofluorits ist starken Schwankungen unterworfen; vgl. dazu die Angaben von F. Zambonini, Riv. min. crist. ital. 1916 (3—185).

<sup>12</sup> P. Ramdohr hat an der Fundstelle des norwegischen Ytthrofluorits einen dunkelvioletten Fluorit entdeckt, der später gebildet ist als der normale gelbe Ytthrofluorit und auch ärmer an Seltenen Erden sein dürfte, wofür unter anderem auch das Fehlen von linienartigen Banden in seinem Fluoreszenzspektrum (auch nach dem Glühen) spricht. Siehe P. Ramdohr, N. Jahrb. f. Mineral. usw. Beil. Bd. 67, A (63 Anm. 7), 1933. Vgl. auch die unter <sup>13</sup> zitierte Arbeit, S. 158.

<sup>13</sup> H. Haberlandt, B. Karlik und K. Przißram, Zur Fluoreszenz des Fluorits II, Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 336, Wiener Ber., II a, 143 (151), 1934.

oben Anmerkung), wie sie von G. Wild vorgenommen wurde, zeigt in bezug auf Y und Yb keinen großen Unterschied im Vergleich zum normalen Yttrifluorit. Vielleicht ist die Konzentration etwas geringer als bei letzterem.

Der Fluorit von Brandberg, der wegen seiner schönen hellgrünen Färbung und seiner Durchsichtigkeit als Halbedelstein verschliffen wird, zeigt violblaue Fluoreszenz, wobei spektroskopisch neben einer breiten blauen Bande (Eu) schmale Banden, die wohl von Seltenen Erden herrühren dürften, im Gelb und Grün erkennbar sind. Die Ausmessung einer Aufnahme des Fluoreszenzspektrums ergab folgende Linien: 573·5 (Intensität 2), 568·0 (2), 553·5 (5), 545·5 (5), 539·0 (6), 495·0 (00)  $m\mu$ .

Diese treten aber in bedeutend geringerer Deutlichkeit in Erscheinung als beim Yttrifluorit der Spitzkoppe. Damit steht wieder der spektrographische Befund in guter Übereinstimmung, wonach ein Gehalt von etwa 0·1% Y und 0·01 bis 0·1% Yb vorliegt (vgl. Tafel 1, Fig. 2 i und j). Außerdem ist ein nicht beträchtlicher Gehalt an Mangan, schätzungsweise etwa 0·01 bis 0·1%, nachweisbar.

Im Thermolumineszenzspektrum dieses Fluorits tritt nun, wie nach früheren Untersuchungen<sup>14</sup> zu erwarten war, eine helle blaugrüne Bande<sup>15</sup> neben verschiedenen Linien von Seltenen Erden (im Rot, Gelb, Grün und Blau) in Erscheinung, die durch den Mangangehalt bedingt ist. Die gleiche Bande findet sich auch bei der Thermolumineszenz der Fluoritvorkommen von Nertschinsk in Sibirien, von Eitland und von Colorado, die früher erwähnt wurden. Alle diese Vorkommen zeigen auch eine kräftige grünliche Radiophosphoreszenz, die ebenfalls durch einen Mangangehalt bedingt sein dürfte.

Dagegen fehlt die blaugrüne Bande beim Fluorit der Spitzkoppe sowohl im Kern, der nur sehr schwache Thermolumineszenz zeigt, als auch in der grünen Hülle, die beim Erhitzen zunächst gelblichlila, später orange aufleuchtet und zahlreiche Linien von Seltenen Erden spektroskopisch erkennen läßt. Bei diesem Fluorit ist spektrographisch auch nur ein ganz geringer Mangangehalt, unter 0·001%, nachweisbar.<sup>16</sup>

Ein von den besprochenen Vorkommen stark abweichender Fluorit stammt aus Okarundu bei Omaruru, Südwestafrika. Er kommt in oktaedrischen Krystallen in Kombination mit dem Würfel vor und zeigt eine zonare Färbung: innen blaugrün, außen violett,

<sup>14</sup> H. Haberlandt, Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 391; Wiener Sitz.-Ber. II a 146 (1), 1937. Vergl. auch H. Steinmetz, Fortschr. d. Mineral. 21 (107), 1937.

<sup>15</sup> Diese Bande kann nach vorsichtigem Ausheizen durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht wieder regeneriert werden.

<sup>16</sup> G. Wild hat den Mangangehalt des norwegischen Yttrifluorits in der gleichen Größenordnung zu  $10^{-5}$  gr pro Gramm Substanz angegeben. Auch bei diesem Fluorit ist die Thermolumineszenz sehr schwach bei Fehlen der blaugrünen Bande.

welche sich auch bei gewissen erzgebirgischen Fluoriten von Zinnwald vorfindet. Sein Fluoreszenzspektrum weist nur eine schwache Bande im Blau auf, ohne daß Linien von Seltenen Erden kenntlich wären. Dagegen ist die Thermolumineszenz hellila bis orange mit zahlreichen spektroskopisch deutlich erkennbaren Linien im Rot, Grün, Blau und Violett. Das Bogenspektrum zeigt keinerlei Andeutung von Yttrium oder Ytterbiumlinien und nur Andeutungen von Manganlinien (unter 0'001% Mn) entsprechend dem Fehlen der blaugrünen Bande im Thermolumineszenzspektrum dieses Fluorits. Es ist anzunehmen, daß dieser Fluorit eine andere Bildungsweise hat, als die früher besprochenen Vorkommen, oder vielleicht auch mit Restmagmen von anderem Chemismus in Verbindung steht, worüber aber nichts Näheres aus dem Schrifttum<sup>16b</sup> bekannt ist.

Da die Emission der Linien von Seltenen Erden und der Manganbande in den Lumineszenzspektren außer von der Konzentration der wirksamen Verunreinigungen von vielen anderen Faktoren abhängen dürfte, muß man sich eigentlich über die bisher aufgezeigten engen Beziehungen zwischen der Intensität und der Konzentration wundern. Eine Verallgemeinerung dieser Beziehung wäre aber unrichtig, da es auch Fluoritvorkommen gibt, wo diese Zusammenhänge nicht ersichtlich sind. So ist bei einem zonargefärbten Fluorit aus Turkestan,<sup>17</sup> dessen grüne Kernschichten spektroskopisch im Ultraviolettlicht keine Linien von Seltenen Erden erkennen lassen, während das Fluoreszenzspektrum der Hülle solche deutlich zeigt, kein merklicher Unterschied in bezug auf den Gehalt an Yttrium festzustellen. Ferner ist bei visueller Beobachtung des Fluoreszenzspektrums eines bräunlichen Fluorits von Ivigtut in Grönland, der einige Prozent Seltene Erdoxyde<sup>18</sup> enthalten soll, außer einer hellen blauen Bande keine Spur von Linien der Seltenen Erden zu erkennen. Unter der Voraussetzung, daß dieses Fluoritvorkommen vorwiegend Seltene Erden der Cergruppe<sup>18</sup> enthält, könnte man sich das Fehlen von Linien im Fluoreszenzspektrum auch so erklären, daß die schwächer basischen, wie das Dysprosium und das Terbium, nicht in gleichem Maße angereichert werden wie die Cererden.

In Anschluß an frühere Lumineszenzbeobachtungen<sup>19</sup> wurde eine Reihe von Apatitvorkommen im Abreißbogen spektralanalytisch untersucht, wobei insbesondere auf einen Gehalt an Seltenen Erden und Mangan geachtet wurde. Außerdem wurde das Fluoreszenzspektrum sowohl im Naturzustande als auch nach dem Glühen,

<sup>16b</sup> Die Alkaligranite der Spitzkoppe und des Brandberges wurden von H. Cloos und K. Chudoba beschrieben: N. Jahrb. f. Mineral. usw. Beil. Bd. 66, B (1 und 83), 1931.

<sup>17</sup> H. Haberlandt, B. Karlik und K. Prizibram, Zur Fluoreszenz des Fluorits III, loc. cit., p. 81.

<sup>18</sup> Nach Angaben von J. Thomsen, Zeitschr. f. phys. Chemie 25 (111), 1898.

<sup>19</sup> A. Köhler u. H. Haberlandt, Lumineszenzanalyse von Apatit Pyromorphit und einigen anderen Phosphaten, Chemie d. Erde, 9 (88), 1934 Mit älterem Schrifttumverzeichnis.

weitere das Absorptionsspektrum mit einem Lumineszenzspektroskop nach Hauer-Kowalski beobachtet.

Folgende Stufen wurden dabei verwendet: Probe Nr. 1. Rosa-farbene, tafelige Krystalle mit Bergkrystall von Prinzenstein bei St. Goar am Rhein;<sup>20</sup> 2. grünlichgelbe, prismatisch-tafelige Krystalle von den Totenköpfen<sup>21</sup> im Stubachtal, Salzburg; 3. gelblichgrüne, runde Knollen (Spargelstein) vom Greiner, Zillertal, Tirol; 4. farblose, kurzsäulige Krystalle mit der Fundortangabe Zillertal; 5. hellbläulichgrüner, säulenförmiger Krystall aus dem Pegmatit von Epprechtstein im Fichtelgebirge;<sup>22</sup> 6. rötlichbraune, tafelige Krystalle von Schlaggenwald in Böhmen; 7. dicksäulenförmiger, honigbrauner Krystall von Oedegarden,<sup>23</sup> Norwegen; 8. kurzsäulige, blaßgrüne Krystalle auf Magnetit von Gellivaare,<sup>24</sup> Schweden; 9. kurzsäuliger Krystall mit bräunlichem Kern und weißer Hülle aus Hohlräumen eines Gabbrogesteines von Mt. Kurokura, Kanagawa Pref., Japan;<sup>25</sup> 10. grünlichgelbe, säulenförmige Krystalle mit Eisenglanz aus einem Leucit führenden Eruptivgestein von Jumilla in Spanien.<sup>26</sup>

Die Ergebnisse der spektroskopischen Beobachtungen und der spektralanalytischen Auswertungen sind in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt. Außerdem wurden darin die Ausmessungen von den linienartigen Banden der Seltenen Erden (S. E.-Linien) aufgenommen, welche in dankenswerter Weise Frau Dozent Dr. B. Karlik auf Grund von Aufnahmen des Fluoreszenzspektrums mit einem Glasspektrographen der Firma Leiß vorgenommen hat. Die quantitativen Schätzungen des Gehaltes an Verunreinigungen, wurden wie bei den Fluoriten auf Grund der Eichaufnahmen von G. Wild vorgenommen, wobei das Intensitätsverhältnis zwischen den Ca-Linien und den Linien der Verunreinigungen (Y, Yb, Mn usw.) besonders berücksichtigt werden mußte, da die Stärke der Ca-Linien der Eichaufnahmen von denen der Proben verschieden ist,<sup>27</sup> wie auch die einzelnen Aufnahmen der Apatitproben trotz gleicher Aufnahmebedingungen nicht gleichwertig sind. Eine besondere Genauigkeit ist daher nicht zu erreichen, doch genügt sie für den Vergleich im großen vollauf.

In analoger Weise, wie bei den vorhin besprochenen Fluoriten, ist auch bei den vorliegenden Apatitvorkommen ein Zusammenhang

<sup>20</sup> Vgl. die Beschreibung dieses Vorkommens bei A. Sachs, Centralbl. f. Mineral. (420), 1903.

<sup>21</sup> E. Dittler u. H. Hueber, Der Chemismus der Mineralien von den Totenköpfen. Annal. d. Naturhist. Museums, Wien, 45. (185), 1931.

<sup>22</sup> Vgl. die Analysen bei K. Walther, Neues Jahrb. f. Mineral. Beil. Bd. A 23 (581), 1907.

<sup>23</sup> V. M. Goldschmidt u. L. Thomassen, loc. cit.

<sup>24</sup> Über dieses Vorkommen siehe K. Zimanyi, Ztschr. f. Kryst. 39 (505), 1904.

<sup>25</sup> Vgl. E. Iwase, loc. cit.

<sup>26</sup> Über die Bildungsweise dieses Vorkommens siehe: H. Gallwitz, Ztschr. f. prakt. Geol. 41 (175), 1933.

<sup>27</sup> Die Eichaufnahmen wurden von G. Wild mit  $\text{CaF}_2$  als Grundmaterial vorgenommen.

Probe Nr.	Fluoreszenz im Naturzustand, Leuchtfarbe und Struktur des Spektrums	Fluoreszenz nach dem Glühen, Leuchtfarbe und Struktur des Spektrums	Thermolumineszenz, Leuchtfarbe u. Struktur des Spektrums	Auf Grund des Bogenspektrums geschätzter Gehalt in Gewichtsprozenten					Stärke der Neodymbande bei 575 $m\mu$ im Absorptionsspektrum
				Y	Yb	Mn	Sonstiges*		
1	Helllila bis blau, keine Linien von Seltenen Erden, Banden über das ganze Spektrum	helllila, S. E.-Linien bei etwa 600 und 575 $m\mu$ , außerdem blaue Bande	hellorange mit S. E.-Linien im Rot, Orange und Grün	Spuren	—	0·001 bis 0·01 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	—	
2	Schwach bläulich, keine S. E.-Linien	hellblau, S. E.-Linien angedeutet	gelbgrüne Bande, <sup>3</sup> nur schwach	unter 0·1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	unter 0·001 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	undeutlich	
3	Negativ	rötlichviolett mit S. E.-Linien bei etwa 600 und 575 $m\mu$ .	gelbgrüne Bande, <sup>3</sup> 2. Maximum, orange mit undeutlichen S. E.-Linien	unter 0·1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	0·01 bis 0·1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	deutlich	
4	Gelblichlila, S. E.-Linien: 647·0, 601·0, 582·0 576·5 $m\mu$ ; Bande: 650—530 $m\mu$ , 490—430 $m\mu$	S. E.-Linien noch deutlicher	<sup>3</sup> helles Leuchten: drei Maxima: 1. gelbgrüne Bande, 2. orangefarbene, 3. S. E.-Linien im Rot und Gelb	0·1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0·01 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0·1—1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	Fe	deutlich	
5	Gelb, breite Bande, keine S. E.-Linien	hellgelb, keine S. E.-Linien	helle gelbgrüne Bande	—	—	über 1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	Fe	—	
6	Schwach rötlichgelb, keine S. E.-Linien	hellgelb	bereits im Naturzustand, gelbgrüne Bande, sehr hell	—	—	über 1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	Fe	—	



7	Sehrschwach rötlichbraun, S. E.-Linien undeutlich	hellviolett, S. E.-Linien deutlich: 646·0, 601·0, 580·0, 576·0, 574·0; Banden: 608·0—600·0 $m\mu$ , 487·5—432·5 $m\mu$ .	$0 \cdot 1^0/0$	$0 \cdot 01^0/0$	unter $0 \cdot 001^0/0$	Fe Ce?	schwach
8	Schwach rötlichorange, S. E.-Linien undeutlich, Bande diffus	heller orange, S. E.-Linien deutlich: 648·0, 601·5 (576·0) $m\mu$ ; diffuse Bande: 583·0—575·0 $m\mu$ .	unter $0 \cdot 1^0/0$	?	$0 \cdot 001^0/0$	angedeutet As	etwas stärker als bei Nr. 7
9	Schwach rötlichorange, S. E.-Linien <sup>1</sup> 640·0, 578·0 $m\mu$ ; Bande: 620·0—598·0 $m\mu$ .	—	$0 \cdot 1—1^0/0$	$0 \cdot 01$ bis $0 \cdot 1^0/0$	$0 \cdot 1—1^0/0$	Fe Ce?	sehr deutlich
10	Rötlich, S. E.-Linien un- deutlich, Absorptions- bande	heller rötlich, S. E.-Linien deutlicher: 606·0, 596·0, 562·0 $m\mu$ , <sup>2</sup> 546·0 $m\mu$ ; Bande: 488·0—435·0 $m\mu$ .	unter $0 \cdot 1^0/0$	unter $0 \cdot 01^0/0$	$0 \cdot 001$ bis $0 \cdot 01^0/0$	As! V Fe	sehr kräftig entwickelt

\* Mg, Sr, Si sind bei allen Proben in wechselnder Menge nachweisbar.

<sup>1</sup> Mikrophotometrische Messungen von Iwase ergaben folgende Seltene Erden-Linien: 647, 607, 577 (531, 482), 427  $m\mu$ .

<sup>2</sup> Als Maximum schmaler Banden: 607·0—595·0 und 566·0—560·0  $m\mu$ .

<sup>3</sup> Nach mehrträger Radiumbestrahlung.

zwischen ihrer Bildungsweise, ihren Lumineszenz-, beziehungsweise Absorptionsspektren und den entsprechenden Bogenspektren festzustellen, wenn auch hier die Verhältnisse etwas verwickelter zu sein scheinen. So läßt sich insbesondere bei den Apatiten von Japan (Nr. 9) und von Oedegarden (Nr. 7), die gabbropneumatolytische Bildungen sind, spektralanalytisch der relativ größte Gehalt an Y und Yb nachweisen und in ihrem Fluoreszenzspektrum nach dem Glühen der Proben das besonders deutliche Auftreten von Linien verschiedener Seltener Erden feststellen. In geringerem Grade finden sich dieselben Beziehungen bei den Apatiten von Jumilla (Nr. 10), Gellivare (Nr. 8) und vom Zillertal (Nr. 4). Frühere Untersuchungen von E. I w a s e<sup>28</sup> über das Fluoreszenzspektrum desselben japanischen Apatites und anderer Apatitvorkommen stehen in bester Übereinstimmung mit den vorliegenden Beobachtungen. So ergaben seine mikrophotometrischen Messungen das Auftreten von schmalen Banden im Fluoreszenzspektrum des Apatits vom Mt. Kurokura fast in der gleichen Lage, wie bei den Angaben von B. K a r l i k.

Die Schlüsse, die I w a s e auf Grund der Untersuchung des Fluoreszenzspektrums von sechs verschiedenen Apatitvorkommen zieht, daß die säulenförmigen Apatite aus basischen Eruptivgesteinen im Gegensatz zu den Vorkommen in Metallerzadern ziemlich schmale, getrennte Fluoreszenzbanden von geringer Helligkeit aufweisen, wurden bereits im Jahre 1934 in einer gemeinsamen Arbeit mit A. K ö h l e r<sup>29</sup> in einer genaueren Fassung an Hand eines größeren Untersuchungsmateriales gezogen, wobei auch die kontaktmetamorphen Vorkommen und die Veränderung der Fluoreszenzspektren nach dem Glühen berücksichtigt wurden. Die linienartigen Banden führten wir schon damals auf Seltene Erden zurück (Sm, Eu, Tb, Dy), während die hellen, breiten Fluoreszenzbanden mit einem Maximum im Gelb (bei etwa 570  $m\mu$ ), die vorwiegend bei tafeligen Apatitkrystallen pegmatitischer oder pneumatolytischer Bildung in Verbindung mit sauren Graniten<sup>30</sup> auftreten, mit einem Mangangehalt dieser Vorkommen in Beziehung gebracht wurden. Diese Feststellungen werden durch die vorliegende Untersuchung im allgemeinen bestätigt, da die Apatite mit dem größten, spektralanalytisch nachgewiesenen Mangangehalt in ihrem Fluoreszenzspektrum tatsächlich die gelbe Bande aufweisen. (Deutlich bei Nr. 5 und Nr. 4; bei Nr. 6 ist die gelbe Fluoreszenz im Naturzustand schwächer, vielleicht infolge der Beimengung von Eisenoxyd.) Es be-

<sup>28</sup> E. I w a s e, Über das Fluoreszenzspektrum des Apatits im ultravioletten Licht, Scient. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Nr. 567, Vol. 26 (1—9), 1935,

<sup>29</sup> A. K ö h l e r u. H. H a b e r l a n d t l. c., a. o., p. 94. Die Angabe in dieser Arbeit, daß der Apatit von Jumilla nach dem Erhitzen violette Fluoreszenz zeigt, muß hier richtiggestellt werden. Es gelangte damals ein Material zur Untersuchung, bei dem scheinbar der Fundort nicht richtig angegeben war.

<sup>30</sup> Auf den Zusammenhang zwischen Fluoreszenzhelligkeit und Bildungsbedingungen beim Apatit hat unabhängig von uns auch H. A w a z u hingewiesen. Zitat bei E. I w a s e.

sitzt aber auch der gabbropneumatolytische japanische Apatit einen beträchtlichen Mangangehalt, der sich wahrscheinlich auch im Fluoreszenzspektrum durch das Auftreten einer allerdings schmälere Bande kundgibt.

Im allgemeinen gilt aber die geochemische Regel,<sup>31</sup> daß die Apatite aus basischeren Gesteinen, wie Gabbropegmatiten und Nephelinsyeniten reicher an Seltenen Erden sind, während die pegmatitischen und pneumatolytischen Apatite der granitischen Restkrystallisation ärmer an Seltenen Erden und reicher an Mangan sind, das sich in einem granit-pegmatitischen Apatit von Buckfield, Maine, U. S. A. besonders angereichert vorfindet. (8'670% MnO!)<sup>32</sup>

Der Apatit von Oedegarden und die untersuchten alpinen Apatite, besonders die gelbgrünen „Spargelsteine“, zeigen nach dem Glühen eine breite blaue Bande neben den Linien der Seltenen Erden in ihrem Fluoreszenzspektrum. Dieselbe findet sich auch bei dem unbehandelten hydrothermalen(?) Apatit von Prinzenstein. Es wäre nun nach einem mündlichen Hinweis von Prof. K. Pr z i b r a m die Annahme verlockend, diese Bande mit einem Gehalt an zweiwertigem Europium in Beziehung zu bringen, wie das für den Fluorit bereits feststeht.<sup>33</sup> Die Verschiebung der Bande beim Apatit nach längeren Wellen hin wäre durch die Verschiedenheit des Grundmaterials erklärlich. Da sich spektrographisch in keinem der fraglichen Apatite Europium nachweisen ließ, kann diese Vermutung erst nach Versuchen an synthetischen Apatiten mit Europiumzusatz entschieden werden. Bezüglich eines Zusammenhanges zwischen der gelbgrünen Thermolumineszenzbande, die bei den untersuchten Apatitvorkommen in verschiedener Stärke auftritt, und dem Mangangehalt, ergibt sich aus dem Vergleich der Spektren an Hand der Tabelle ebenfalls keine eindeutige Feststellung, obzwar ein solcher wahrscheinlich ist, da die Proben mit geringem Mangangehalt die gelbgrüne Band gar nicht oder erst nach Ra-Bestrahlung zeigen, während sie bei den manganreichen Apatiten mit Ausnahme des japanischen bereits ohne Bestrahlung in großer Intensität<sup>34</sup> beim Erhitzen auftritt.<sup>35</sup>

In analoger Weise, wie früher beim Fluorit ausgeführt wurde, ist bei den Ce-reichen Apatiten der Zusammenhang zwischen Fluor-

<sup>31</sup> Vgl. die Zusammenstellung bei H. Otto, Die Rolle des Mangans in den Mineralien, Tscherm. Mineral. u. petrograph. Mitt., 47 (89), 1936. Ferner: S t a r y n k e v i c - B o r n e m a n n, Sur la presence des terres rares dans les apatites Referat Neues Jahrb. f. Mineral. usw. 1926, I. (26),

<sup>32</sup> K. K. L a n d e s, The paragenesis of the granite pegmatites of central Maine: Amer. Mineralogist, Vol. 10 (368), 1925.

<sup>33</sup> Vgl. etwa die zusammenfassende Arbeit von K. Pr z i b r a m, Zeitschr. f. Phys., 102, 331, 1936.

<sup>34</sup> Die größere Helligkeit der natürlichen Thermolumineszenz der manganreichen pegmatitisch-pneumatolytischen Apatite dürfte durch eine stärkere Radioaktivität (Uran) bedingt sein.

<sup>35</sup> Nach einer Mitteilung von Prof. J. H o f f m a n n zeigten die von ihm hergestellten Apatite mit Mn- neben Fe-Zusatz im ultravioletten Licht gelbe Fluoreszenz und nach Ra-Bestrahlung hellgrüne Thermolumineszenz.

reszenzspektrum und dem Gehalt an Seltenen Erden nicht ersichtlich. So zeigt ein derber, grüner Apatit von Chibine, Rußland, der nach Untersuchungen von F e r s m a n n<sup>36</sup> über ein halbes Prozent an Seltenen Erden (vorwiegend Ce-Erden) enthält, auch nach dem Glühen nur Andeutungen von S. E.-Linien im Fluoreszenzspektrum. Diese Tatsache kann, abgesehen von einem ungünstigeren Einbau der Seltenen Erden vielleicht dadurch erklärt werden, daß die als Linien im Fluoreszenzspektrum hervortretenden Erden (Sm, Eu, Tb, Dy) nicht im gleichen Mengenverhältnis angereichert sind, wie beispielsweise das Cer. Übrigens weist die untersuchte Apatitprobe von Chibine im Absorptionsspektrum nur eine schwache Neodymbande auf. Die Intensität dieser Bande ist bei den spektrographisch untersuchten Apatiten nicht immer proportional dem Gehalt an Y, beziehungsweise Yb, wie das aus der Tabelle ersichtlich ist. So zeigt der Apatit von Jumilla, bei dem die Nd-Bande am deutlichsten in Erscheinung tritt, nicht den größten Yttriumgehalt und umgekehrt zeigt der Apatit von Oedegarden die Absorptionsbande schwächer, als andere Vorkommen mit einem geringeren Yttriumgehalt. Da bei Neodymgläsern die Absorptionsbande bei wachsendem Alkaligehalt schärfer wird,<sup>37</sup> könnte ein solcher Gehalt im Apatit, der sowohl Na als auch K enthalten kann, ebenso die Struktur der Bande beeinflussen, so daß bei der quantitativen Ausdeutung in bezug auf den Neodymgehalt Vorsicht am Platze erscheint.

Beim Apatit von Jumilla muß noch der spektrographisch nachgewiesene Arsen- und Vanadinegehalt besonders hervorgehoben werden. Arsen ist durch das Auftreten einer kräftigen Analyselinie bei 2860 Å einwandfrei festgestellt und wurde von Prof. Dr. J. H o f f m a n n in dankenswerter Weise auch chemisch durch das Auftreten des Arsenspiegels (Marshes Verfahren) nachgewiesen. Herr Prof. H o f f m a n n hatte die große Freundlichkeit, eine quantitative Analyse durchzuführen. Zwei Bestimmungen ergaben im Mittel die beträchtliche Menge von 0'22% As. Das Arsen dürfte, ebenso wie das Vanadin, die Phosphorsäure im Apatit ersetzen<sup>38</sup> und scheint für das pneumatolytische Vorkommen von Jumilla, das in Verbindung mit einem jungen Ergußgestein steht, geochemisch bezeichnend zu sein.

Zusatz bei der Korrektur: Vanadin wurde im Apatit von Jumilla durch Herrn Prof. Hoffmann chemisch mit Kakothelin einwandfrei nachgewiesen und somit der spektrographische Befund bestätigt.

<sup>36</sup> A. F e r s m a n n, Die Mineralien der Chibina- und Lujavr-Tundren auf der Halbinsel Kola, Neues Jahrb. f. Mineral. Beil. Bd. A, 55 (36), 1927.

<sup>37</sup> W. W e y l, Zeitschr. f. angewandte Chem., 48, 573, 1935. Siehe auch das Autoreferat von K. R o s e n h a u e r, ebenda. 50, 265, 1937.

<sup>38</sup> Siehe D. M c C o n n e l, A structural Investigation of the isomorphism of the Apatite Group, The Americ. Mineralog. Vol. 23, 1938, p. 1. Bezüglich Vanadinegehalt von Apatiten vgl. Fr. S c h r ö d e r, Neues Jahrb. f. Mineral., Beil. Bd. A, 63 (215), 1932.

Diese und weitere Fragen, inwiefern ein Zusammenhang des Arsengehalts mit der gelblichen Färbung<sup>39</sup> des Apatits von Jumilla vorliegt, soll gelegentlich an anderer Stelle erörtert werden. Bei den übrigen untersuchten Apatiten finden sich nur beim Apatit von Gellivara Andeutungen von Arsenlinien im Bogenspektrum. Die Anregung zu den spektrographischen Untersuchungen erfolgte von mineralogischer Seite durch die Herren Professoren V. M. Goldschmidt in Oslo und E. Dittler in Wien.

Für Überlassung von Arbeitsmaterial bin ich folgenden Herren zu Dank verpflichtet: A. Berger in Mödling, Prof. Fr. Brandstätter, Prof. Dr. E. Dittler, I. Gabriel, Frau Prof. Dr. E. Gleditsch in Oslo, Oberdirektor C. Reidl und Prof. Dr. St. Meyer.

Für die Durchführung der Aufnahmen der Fluoreszenzspektren und ihre Ausmessung sei Frau Dozent Dr. Karlik hier besonders gedankt, ebenso Herrn Prof. Hoffmann für die Ausführung der chemischen Analysen und Herrn Prof. Halla für die röntgenographischen Messungen.

### Zusammenfassung.

Bei verschiedenen Fluorit- und Apatitvorkommen wurden die Lumineszenz-, die Absorptions- und die Bogenspektren untersucht, wobei besonders auf bestimmte, in diesen Mineralien enthaltene Verunreinigungen (Mangan und Seltene Erden) geachtet wurde.

Durch Vergleich der Spektrogramme der natürlichen Fluorit- und Apatitproben mit Aufnahmen von synthetischen Eichpräparaten mit Beimengungen von Yttrium, Ytterbium und Mangan, die von G. Wild<sup>40</sup> gemacht worden waren, konnte die Konzentration dieser Elemente in den verschiedenen Vorkommen schätzungsweise ermittelt werden. Auf diese Weise wurde in den Kernschichten eines südafrikanischen Yttrifluorits von der Spitzkoppe ein bemerkenswert hoher Gehalt an Yttrium (über 10%) und an Ytterbium (0.1 bis 1%) festgestellt. Auf Grund der guten Übereinstimmung dieses Gehaltes und des Linienfluoreszenzspektrums bei diesem Fluorit und einem bekannten Yttrifluorit aus Norwegen, ist der Fluorit der Spitzkoppe in seinen Kernpartien als neues Yttrifluoritvorkommen anzusprechen; dessen Einzigartigkeit darin besteht, daß es in gut ausgebildeten Würfeln kristallisiert. Bei der Mehrzahl der untersuchten Fluorit- und Apatitvorkommen ergibt sich ein enger Zusammenhang zwischen der Intensität des Linienfluoreszenzspektrums und dem durch das Bogenspektrum erfassbaren Gehalt an bestimmten Seltenen Erden.

<sup>39</sup> Die Farbe kann ebenso wie beim Apatit von Gellivara durch Glühen zerstört und durch längere Ra-Bestrahlung wieder hergestellt werden, wobei der Farbton etwas bräunlicher wird, als der natürliche.

<sup>40</sup> G. Wild, loc. cit.

Auch ist eine Beziehung zwischen dem Mangengehalt dieser Mineralien und einer blaugrünen Thermolumineszenzbande beim Fluorit, beziehungsweise einer gelben Fluoreszenzbande beim Apatit feststellbar. Es werden auch einige Fälle angeführt, wo die erwähnten Zusammenhänge nicht ersichtlich sind, und dafür eine Erklärung versucht.

Bei einem japanischen Apatit vom Mt. Kurokura konnte ein nicht unbedeutender Gehalt an Yttrium (0·1 bis 1%) und an Ytterbium (0·01 bis 0·1%), bei einem spanischen von Jumilla ein geochemisch bemerkenswerter Arsengehalt spektrographisch ermittelt werden.

Aus dem gesamten Beobachtungsmaterial geht hervor, daß die Untersuchung der Lumineszenzspektren von Mineralien durchaus geeignet ist, einen Überblick über die Verteilung bestimmter Verunreinigungen in den verschiedenen Vorkommen zu geben, wobei mit Vorteil spektrographische Analysen zur Ergänzung herangezogen werden.

Die qualitative und quantitative Feststellung der Verunreinigungen auf diesem Wege der Spurensuche kann einen wesentlichen Beitrag zur Klärung geochemischer Fragen liefern, sofern die Menge der Beimengungen ihre Allgegenwartskonzentration im Sinne von W. N o d d a c k übersteigt.

## Tafelerklärung.

Fig. 1. Fluoreszenzspektren, aufgenommen von B. Karlik.

- a* Ytthrofluorit von der Spitzkoppe, brauner Kern. Exp. 45 Minuten.  
*b* Fluorit „ „ „ grüner Würfel. „ 45 „

Fig. 2. Abreißbogenspektren, *a* bis *d* und *h* aufgenommen von G. Wild, *e* bis *g*, *i* und *j* aufgenommen von H. Haberlandt.

- a* und *b* Ytthrofluorit von Hundholmen, blau fluoreszierende Partie.  
 Exp. 6 Minuten.  
*c* und *d* Ytthrofluorit von Hundholmen, gelb fluoreszierende Partie.  
 Exp. 6 Minuten.  
*e* und *f* Ytthrofluorit von der Spitzkoppe, gelb fluoreszierende Kernschicht.  
 Exp. 5 und 6 Minuten.  
*g* Fluorit von der Spitzkoppe, blau fluoreszierende Hülle.  
 Exp. 5 Minuten.  
*h* Fluorit von der Spitzkoppe, grüner Würfel. Exp. 6 Minuten.  
*i* „ „ Brandberg. Exp. 5 Minuten.  
*j* „ „ „ „ 6 „

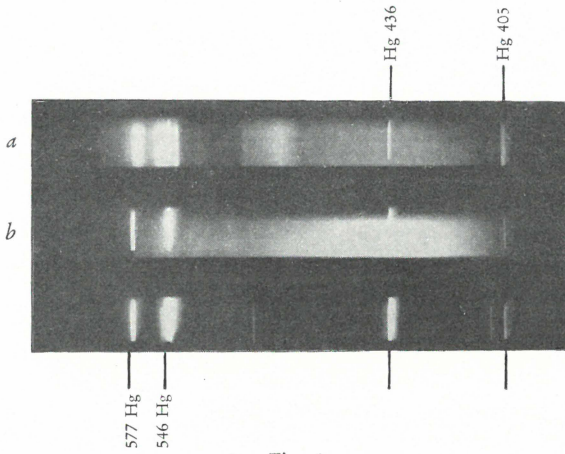


Fig. 1.

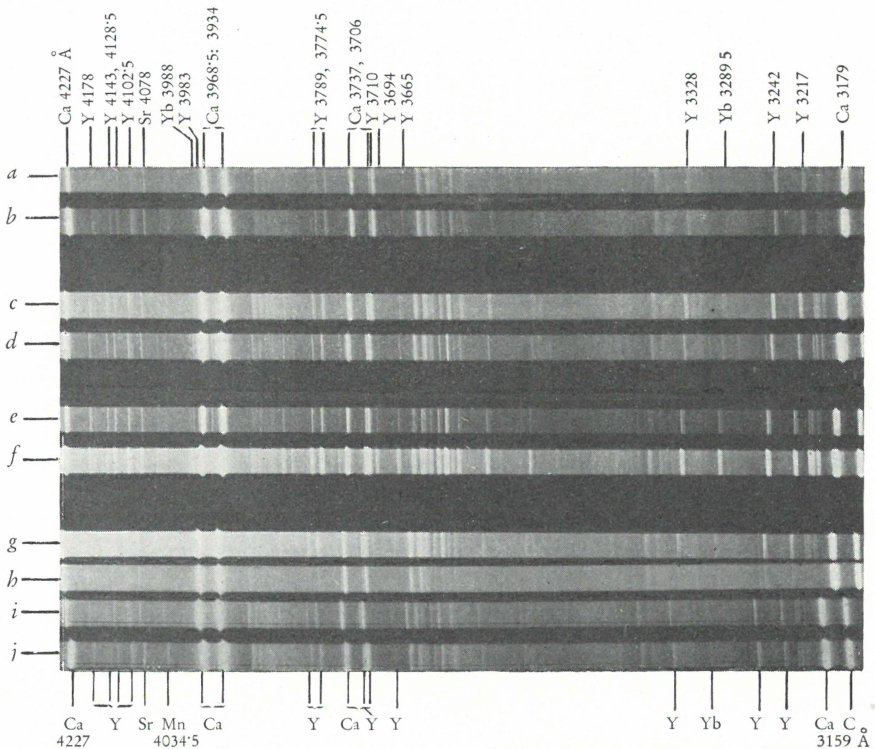


Fig. 2.