

Die Bedeutung der Spurenelemente in der geochemischen Forschung.

Von
H. Haberlandt.

Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Wien.

(Eingelangt am 6. Mai 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Ein verhältnismäßig junger Wissenschaftszweig, die Geochemie, hat in den letzten 20 Jahren neues Licht über das Vorkommen und über die Bedeutung der selteneren Elemente gebracht. Die vielfach in ausländischen Fachzeitschriften erschienene, weit verstreute Literatur über diesen Gegenstand soll im folgenden in zusammenhängender Weise dargestellt werden, ohne daß eine Vollständigkeit erzielt werden kann, da uns leider das ausländische Schrifttum der letzten Jahre nur sehr unvollständig zugänglich ist. Trotzdem rechtfertigt die Wichtigkeit der bisher eingelaufenen Arbeiten eine vorläufige Zusammenfassung, wobei auch eigene Forschungen sinngemäß verwertet werden konnten.

Die moderne Entwicklung der physikalischen Analysenmethoden hat die qualitative und quantitative Erfassung der Spurenelemente in größtem Umfang ermöglicht. Insbesondere der Ausbau der Spektralanalyse für quantitative Bestimmungen führte zur Erkenntnis der Verteilung vieler Spurenelemente, wie seltene Erden, Gallium, Germanium, Indium, Edelmetalle und Alkalimetalle. Es ist vor allem das Verdienst des großen norwegischen Geochemikers *V. M. Goldschmidt*¹, auf diesem Gebiet Pionier-

¹ *V. M. Goldschmidt*, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, I bis IX. Norske Vid. Selsk. Skrift. Math.-Naturwiss. Kl. Oslo 1923 bis 1938. Im Band IX liegen die letzten Ergebnisse der quantitativen Nachweise vor. — *V. M. Goldschmidt* und Mitarbeiter, Verschiedene Arbeiten in den Nachrichten der Gesellschaft zu Göttingen in den Jahren 1930 bis 1937. — *V. M. Goldschmidt*, Drei Vorträge über Geochemie. Geol. Fören. Stockholm Förh. 56, 385 (1934). — Derselbe: The Principles of Distribution of Chemical Elements in Minerals and Rocks. J. chem. Soc. (London) 1937, 655. — Siehe auch: *V. M. Goldschmidt*, Spektralanalysens anvendelse i mineralogi geokjemi og metallurgi. Tidskrift f. Kjemi og Bergvesen 5, 3 (1939). — Ferner: Berücksichtigung „seltener“ Elemente bei Gesteins-Analysen. Naturwiss. 21, 363 (1933).

arbeit geleistet zu haben. So konnten er und seine Mitarbeiter unter anderem die Verbreitung und Verteilung von Europium in verschiedenen Mineralien bestimmen, wobei sich die überraschende Tatsache ergab, daß diese seltene Erde gar nicht so selten ist, wie man früher glaubte und *Goldschmidt* selbst seine ersten Angaben darüber korrigieren mußte. Die beste Ergänzung zu den optischen-spektralanalytischen Methoden bilden die röntgenspektrographischen Untersuchungen. Hier liegen die klassischen Arbeiten von *G. v. Hevesy*² vor, die bekanntlich zur Entdeckung des Hafniums im Zirkon geführt haben.

Während bei der qualitativen Spektralanalyse³ die sog. Analysenlinien, bei der Röntgenspektrographie die stärksten Linien der verschiedenen Röntgenserien für die Auswertung maßgebend sind, werden in der Fluoreszenzanalyse die im filtrierte ultravioletten Licht bei bestimmten Spurenelementen auftretenden schmalen Emissionsbanden in den Fluoreszenzspektren ausgemessen.⁴ So geben gewisse seltene Erden, wie Samarium, Europium, Dysprosium, Terbium und Erbium bei manchen Mineralien (Fluorit, Apatit, Scheelit, Zirkon, Kalkspat), sofern diese Elemente im Kristallgitter gesetzmäßig eingebaut sind, Spektren mit scharfen schmalen Banden, deren Lage im gleichen Grundmaterial für die betreffende seltene Erde kennzeichnend ist und bei verschiedenem Grundmaterial eine gesetzmäßige Verschiebung je nach dem Gittertypus und der kristalchemischen Zusammensetzung der Wirtsubstanz erfährt.⁵ Auch das Chromoxyd zeigt bei isomorphem Einbau in tonerdehaltigen Verbindungen scharfe, schmale Banden vorwiegend im roten Teil des Fluoreszenzspektrums (z. B. beim Rubin).⁶ Das Element Uran hat die Eigentümlichkeit, als Uranylkomplex bei zahlreichen Mineralien (z. B. beim Kalkuranglimmer) eine hellgrüne Fluoreszenz im filtrierte Ultraviolett zu erregen, wobei im Fluoreszenzspektrum zahlreiche Banden in regelmäßigen Abständen voneinander auftreten. Auf diese Weise lassen sich kleinste Mengen von bestimmten Uranmineralien mit Hilfe einer Analysenquarzlampe auffinden und nach ihrer Spektrart auch unterscheiden.⁷ Von organischen Stoffen weisen manche Porphyrin-komplexverbindungen ein charakteristisches Absorptionsspektrum im

² *G. v. Hevesy*, Chemical Analysis by X-Rays and its Applications. 1932.

³ *W. Gerlach*, Die chemische Emissionsspektralanalyse, 3 Teile. Leipzig. 1930 bis 1936. — Spektralanalytische Erfassung kleinster Mengen. Z. Angew. Chem. 46, 557 (1933). Ferner: *W. Seith* und *K. Ruthardt*, Chemische Spektralanalyse, 3. Aufl. Berlin. 1944.

⁴ Siehe die zusammenfassende Darstellung von *P. Pringsheim*, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, 3. Aufl. Berlin. 1928.

⁵ Vgl. z. B. *N. Chatterjee*, Über die Fluoreszenzspektren der seltenen Erden in künstlichen Fluoriten. Z. Physik 113, 96 (1939).

⁶ *O. Deutschbein*, Die linienhafte Emission und Absorption der Chromphosphore, 5. Folge, Bd. 14 (1932), Nr. 7, 712.

⁷ *H. Meirner*, Fluoreszenzanalytische, optische und chemische Beobachtungen an Uranmineralien. Chem. d. Erde 12, 433 (1940).

gewöhnlichen Licht und ein eigentümliches Fluoreszenzspektrum im ultravioletten Licht auf. So auch die Galliumkomplexverbindung, die merkwürdigerweise bei Kalkspatvorkommen gefunden wurde.⁸

Alle diese qualitativen Nachweise lassen sich prinzipiell durch Photometrierung der Spektren und durch Vergleich mit Eichaufnahmen bei synthetischen Präparaten unter Berücksichtigung der störenden Beimengungen, die aus den Mineralien auf analytischem Wege abgetrennt werden müssen, zu quantitativen Bestimmungsmethoden ausbauen.

Zu den allerempfindlichsten Methoden gehören die Nachweise radioaktiver Elemente. Während die Spektralanalyse Elementspuren bis 10^{-6} g/g, in besonderen Fällen bis 10^{-10} g⁹ und die Fluoreszenzanalyse solche bis 10^{-9} , bei Uran bis 10^{-11} g¹⁰ erfassen kann, läßt sich die Empfindlichkeit des Nachweises zur Erfassung radioaktiver Elemente bis 10^{-15} g und auch noch weiter erhöhen.¹¹ Moderne Verstärkeranordnungen ermöglichen mit Hilfe von *Geigerschen* Zählrohren die direkte Messung der Radioaktivität von Bodenschichten, Gesteinen und Mineralien im freien Gelände.¹² Auch durch Radiographien von Gesteins- und Mineralanschliffen kann die Radioaktivität auf einfache Weise festgestellt werden.¹³

Auch künstlich aktivierte Elemente können auf die gleiche Art in geringsten Spuren sichtbar gemacht (markiert) werden, wie z. B. Mangan nach Bestrahlung der zu untersuchenden Gesteinsschliffe mit langsamen Neutronen.¹⁴ Neben dieser hervorragenden Entwicklung physikalisch-optischer Analysenmethoden hat auch die Mikrochemie, insbesondere die österreichische Schule, in den letzten zwanzig Jahren große Fortschritte in bezug auf die qualitative und quantitative Spurensuche aufzuweisen.¹⁵ In glücklicher Verbindung mit der Fluoreszenzanalyse konnte

⁸ *H. Haberlandt*, Porphyrinkomplexverbindungen als färbende Einlagerungen in hydrothermalen Kalkspatkristallbildungen. *Wiener Chemiker-Ztg.* 47, 80 (1944).

⁹ *Van Calker*, *Z. analyt. Chem.* 105, 405 (1936). (Nachweis von Quecksilber unter besonderen Bedingungen bis 10^{-10} g/g.)

¹⁰ *Fr. Harnegger*, *Anz. Akad. Wiss. Wien* vom 19. 1. 1933.

¹¹ Nach *Paneth* beim natürlichen radioaktiven Blei.

¹² *R. v. Zwinger*, Erdölgeologische und technische Auswertungsmöglichkeiten von radioaktiven Bohrlochuntersuchungen. *Oel u. Kohle* 39, 333 (1943).

¹³ *H. Yagoda*, The localization of uranium and thorium minerals in polished section. Part. I. *The American Mineralogist* Vol. 31, 87 (1946).

¹⁴ *Godman* und *Picten*, *Phys. Rev.* 60 (1941).

¹⁵ Siehe unter anderem: *Emich-Festschrift*, *Mikrochem. E. Haim*, Wien. 1930. — *F. Emich*, Über Mikrochemie. *Z. angew. Chem.* 44, 725 (1931). — *G. Klein* und *R. Strebinger*, Fortschritte der Mikrochemie. Wien. 1928. — *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Leipzig. 1938. — *Böttger*, *Feigl* und *Nieuwenburg*, Tabellen der Reagenzien für anorganische

vor allem *M. Haitinger*¹⁶ in Wien neue Ergebnisse in bezug auf den Nachweis von seltenen Erden und anderen Elementen erzielen. Zu den Kabinettsstücken moderner Analysenkunst gehören die Goldbestimmungen von *F. Haber* und seiner Mitarbeiter¹⁷ im Meerwasser. Die spektralanalytischen Bestimmungsmethoden, die zunächst nur für die qualitative Erfassung seltener Elemente brauchbar waren, wurden in letzter Zeit in bezug auf die quantitative Erfassung weitgehend entwickelt.¹⁸ Die meisten Ergebnisse der quantitativen Bestimmung von seltenen Elementen in Mineralien wurden mit dieser Methode erzielt. Es ist interessant zu verfolgen, wie verhältnismäßig frühzeitig moderne Erkenntnisse von manchen Forschern vorweggenommen wurden. So haben *W. N. Hartley* und *H. Ramage* schon im Jahre 1897 Spurenelemente wie Gallium spektralanalytisch nachgewiesen und ihre Assoziation als gesetzmäßige Erscheinung aufgezeigt.¹⁹

Analyse. Leipzig. 1938. — *I. Th. Rosenqvist*, Determination of lead in silicate rocks. Arch. Math. Naturvidensk. **44** 183 bis 194 (1941). — *F. Hecht* und *J. Donau*, Anorganische Mikrogewichtsanalyse. Wien. 1940. — *G. Beck*, Mikrochemischer Nachweis von Europium in Gemischen seltener Erden. Mikrochem. **3**, 141 (1938).

¹⁶ *M. Haitinger*, Die Fluoreszenzanalyse in der Mikrochemie. Wien. 1937. — Derselbe, Fluoreszenzanalyse. Aus *D'Ans* Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 1. Teil. Berlin. 1939. — Die Fluoreszenzerscheinungen des Cers und anderer seltener Erden. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **142**, 339 (1933). — Vgl. auch die wichtigen Arbeiten von *K. Pržibram*, Über die Fluoreszenz des Europiumdichlorids und über Alkalihalogenid-Europiumphosphore. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **144**, 141 (1935). — *B. Karlík* und *K. Pržibram*, Über die Fluoreszenz der zweiwertigen seltenen Erden. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **146**, 209 (1937). — Betreffend den Nachweis von seltenen Erden siehe auch: Handbuch der analytischen Chemie, Bd. 3, 2. und 3. Teil. Berlin. 1942, 1944. — Bezüglich fluoreszenzanalytischer Uranbestimmung siehe *F. Hernegger*, Methoden für einen empfindlichen Urannachweis in Quellwässern und Quellsedimenten. Anz. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl. vom 19. 1. 1933.

¹⁷ *F. Haber*, Das Gold im Meerwasser. Z. angew. Chem. **40**, 303 (1927). — *F. Haber* und *O. Jaennicke*, Gold im Meerwasser. Z. anorg. allg. Chem. **147**, 156 (1925).

¹⁸ Siehe unter anderem: *R. Mannkopff* und *Cl. Peters*, Über quantitative Spektralanalyse mit Hilfe der negativen Glimmschicht im Lichtbogen. Z. Physik **70**, 444 (1931). — *E. Preuss*, Beiträge zur spektralanalytischen Methodik. Z. angew. Mineral. **I**, 167 (1938). — *A. Gatterer* und *J. Junkes*, Die quantitative Bestimmung kleinster Mengen von Europium in Samarium. Spektrochim. Acta (Berlin) **I**, 31 (1939). — *A. Gatterer* und *V. Frodl*, Spektrochemischer Nachweis und Bestimmung der Halogene und anderer Nichtmetalle durch Anregung mit Ultrakurzwellen. Ric. spettroscop. Vol. **I**, Nr. 7. Vatikan. 1946.

¹⁹ The wide Dissemination of some of the Rarer Elements and the Mode of their Association in Common Ores and Minerals. J. chem. Soc. (London) **71**, 533 (1897).

Im folgenden soll nun über einige besondere Untersuchungsergebnisse der geochemischen und der biochemischen Forschung berichtet werden.

Die Verteilung der Spurenelemente vollzieht sich innerhalb der Erde in großen Zügen nach *V. M. Goldschmidt* gemäß ihrer geochemischen Verwandtschaft ähnlich wie beim Metallhüttenprozeß. In einer Untersuchung von *A. Cissarz* und *H. Moritz*²⁰ wurde diese Elementverteilung in Schlacke, Stein und „Metallsau“ bei der Verhüttung der Mansfelder Kupferschiefer aufgezeigt. Außerdem ist das Verhalten der selteneren chemischen Elemente vor allem durch die Beziehung des Kristallbaues zu den Größenverhältnissen der beteiligten Atom- oder Ionenarten geregelt. Bei der Abtrennung kristallisierter Phasen aus dem Silikatschmelzfluß werden in den Mutterlaugen und Restlösungen vor allem solche Atomarten angereichert, die entweder zu klein oder zu groß sind, um in die gewöhnlichen Minerale der Hauptkristallisation einzugehen. Es sind das einerseits kleine Atom- bzw. Ionenarten, wie Beryllium und Bor, andererseits große, wie z. B. Lanthan, Thorium oder Uran. Wie *Goldschmidt* ausdrückt, wird „durch den Kunstgriff des Eintretens schwerer Atomarten in leichte Restmagmen und Restlösungen die Schwerkraft, die sonst zur Anreicherung schwerer Stoffe im Erdinneren hinwirkt, um ihren Erfolg betrogen“. Diese Vorgänge sind für den Menschen von großer praktischer Bedeutung, da wertvolle seltene Elemente auf diese Weise in Zonen nahe der Erdoberfläche gewonnen werden können, wie Uran und seltene Erden im Bereich der pegmatitischen und pneumatolytischen Lagerstätten. So stammt der Hauptanteil der in der Technik verwendeten seltenen Erden aus Monazitvorkommen, die in Pegmatiten gebildet wurden.

Die Verteilung der Spurenelemente innerhalb der verschiedenen Mineralien wird auf Grund kristallchemischer Gesetzmäßigkeiten vor allem gemäß Größe und Raumbedarf der Ionen bzw. der Atome geregelt. Bei ähnlichem Ionenradius ist nach *Goldschmidt* ein Einbau von Spurenelementen bei gleicher Valenz in Form der „Tarnung“ möglich, während bei verschiedener Valenz der Ionen des Grundmaterials und des einzubauenden Elementes von einem „Abfangen“ gesprochen werden kann.

Sowohl die Tarnung als auch das Abfangen kann zu einer gewissen Anreicherung der seltenen Elemente führen. Als klassisches Beispiel ist hier das Vorkommen von Hafnium in Zirkonen, ferner von Gallium in aluminium- und von Germanium in siliciumhaltigen Mineralien anzuführen.

Ein besonderer Fall liegt beim zweiwertigen Europium vor, das auf Grund der Ähnlichkeit seines Ionenradius in blei- bzw. strontiumhaltigen Mineralien (Pyromorphit, Uranpechblende, Feldspate mit Strontiumgehalt) getarnt ist. Abgefangen werden z. B. Scandium und Lithium in

²⁰ Untersuchungen über die Metallverteilung in Mansfelder Hochofenprodukten und ihre geochemische Bedeutung. *Metallwirtsch.*, **12**, 131 (1933).

magnesiumreichen Mineralien, Niob in Titanmineralien, Thorium in Cerverbindungen und das Yttrium sowie eine Reihe von seltenen Erdmetallen, ferner das Uran in verschiedenen Calciummineralien. Abgesehen von diesen kristallchemisch bedingten Gesetzmäßigkeiten gibt es auch andere Bedingungen für den Einbau von Spurenelementen, die nach *H. Seifert*²¹ auf der Bildung anomaler Mischkristalle beruhen. *Seifert* zeigt in überzeugender Weise im Falle des Vorkommens eines in minimalen Mengen, aber in ziemlich gleichmäßiger Verteilung fast überall vorhandenen Elementes, des Jods, daß hiebei Jodverbindungen in Form submikroskopischer orientierter Verwachsungen auf Grund einer Struktur-analogie in einem „*Wirtgitter*“ eingebaut sind. So erklärt sich zwanglos das „*disperse*“ Vorkommen dieses Elementes. Auch findet die von *I. Noddack*²² postulierte „*Allgegenwart*“ der chemischen Elemente, wonach jedes Element in jedem Minerale vorhanden sein soll und durch genügend feine Analysenmethoden nachgewiesen werden kann, durch die vorhin erwähnten Untersuchungen eine besondere Beleuchtung. Wie schon *V. M. Goldschmidt*⁴ festgestellt hat, löst sich nämlich diese sogenannte Allgegenwart der Elemente, vom geochemischen Standpunkt gesehen, in bestimmte, gesetzmäßig geregelte Verteilungsweisen auf und der Begriff der Allgegenwart darf letzten Endes nur für ein technisches Produkt oder für ein Gestein, aber nicht für ein wohldefiniertes, kristallisiertes Mineral Anwendung finden, da in Kristallen eben nur jene Spurenelemente gefunden werden, deren Einbau kristallchemisch oder strukturell bedingt ist.

Bei nichtkristallisierten Mineralgelen, z. B. beim Psilomelan, liegen die Verhältnisse anders, da hiebei vorwiegend Adsorptionsvorgänge für die Anreicherung zahlreicher „Verunreinigungen“ wie Barium, Strontium, Lithium, Vanadin u. a. maßgebend sind. Inwiefern das disperse Auftreten von Gold²³ und von Rhenium,²⁴ das in keinem Mineral in größeren Mengen als 10^{-5} g vorkommt, durch besondere geochemische Gesetzmäßigkeiten bedingt ist, wäre interessant zu verfolgen. Beim Gold ist sicherlich seine Eigenschaft maßgebend, verhältnismäßig leicht in den kolloidalen Zustand überzugehen und sich dadurch dispers zu verteilen.²⁵

²¹ Geochemische Tarnung in anomalen Mischkristallen. *Tschermaks Mineral. u. Petrogr. Mitt.* **45**, 191—208 (1934).

²² Über die Allgegenwart der chemischen Elemente. *Z. angew. Chem.* **49**, 835 (1936).

²³ Bereits alchimistische Forscher des Mittelalters haben das disperse Auftreten des Goldes gekannt. So der Alchimist *Glauber*. Vgl. auch die interessanten Angaben in dem Buche von *W. J. Vernadsky*, *Geochemie*. Leipzig, 1930.

²⁴ *I. Noddack* und *W. Noddack*, Das Element Rhenium. *Metallforschung*, H. 15. Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft. Berlin, 1930.

²⁵ *J. Traube*, Alchimistische und kolloidchemische Betrachtungen über das Gold. *Köthener Chemiker-Ztg.* **52**, 3—4 (1928).

Auch für die weite Verbreitung von Uran und Radium sind neben kristallchemischen Gesetzmäßigkeiten (Ähnlichkeit der Ionenradiengröße von Uran und Calcium) Adsorption von beiden Elementen an Mineralgelen (Eisenhydroxyd-Manganhydroxyd-Kieselsäure-Gele) von Bedeutung.²⁶

In Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse geo- und kristallchemischer Forschung kann gesagt werden, daß eine bestimmte Vergesellschaftung von Spurenelementen in den meisten Mineralien vorhanden ist, die in gesetzmäßiger Weise von der geochemischen Stellung der Minerallagerstätte und vom kristallchemischen Bau der Wirtminerale abhängt. Diese Gesetzmäßigkeit erstreckt sich auch auf verschiedene Bildungen ein und desselben Minerals, sofern hier eine Differentiation der Spurenelemente entsprechend dem geochemischen Milieu möglich ist.

Einerseits zeigen röntgenspektrographische Untersuchungen von *V. M. Goldschmidt* beim Monazit und Xenotim fast die gleichen Bestände von seltenen Erdmetallen in verschiedenen Vorkommen.

Andererseits haben sowohl die Methoden der Fluoreszenzanalyse eine deutliche Differentiation, insbesondere der zweiwertigen seltenen Erden (Europium, Ytterbium, vielleicht auch Samarium) beim Fluorit und beim Feldspat je nach der Bildungsweise und Art des Vorkommens nachweisen lassen, als auch spektrographische Untersuchungen eine geochemisch bedingte Verteilung von seltenen Elementen in Abhängigkeit von der Lagerstätte, z. B. bei Zinkblenden mit Sicherheit festgestellt. Bei solchen Mineralen können wir von geochemischen „Leitelementen“ sprechen, die für bestimmte Bildungsbereiche sehr charakteristisch sind. Diese „*Mikroparagenese*“ der seltenen Elemente wird in zahlreichen wissenschaftlichen Arbeiten der jüngsten Zeit, besonders im Auslande, weitgehend erforscht und verdient besonders hervorgehoben zu werden, da sie von größter, auch praktischer Bedeutung für die Lagerstättenforschung zu werden verspricht, wie das vom Verfasser vorliegender Zusammenfassung, der selbst auch einige Beiträge zu diesem Fragenkomplex leisten konnte,²⁷ wiederholt betont wurde.

Durch eingehende lumineszenzanalytische Untersuchungen, die im Wiener Radiuminstitut und im Mineralogischen Institut der Wiener Universität vorgenommen wurden, konnte die Differentiation der zweiwertigen seltenen Erden: Europium und Ytterbium innerhalb verschiedener Fluoritvorkommen festgelegt werden. Eine helle, blauviolette Fluoreszenz im filtrierten ultravioletten Licht tritt vorwiegend bei hydrothermalen Fluoriten auf Erzlagerstätten in Verbindung mit intermedialen Eruptivgesteinen in Erscheinung, während eine gelb-

²⁶ Solche Gele kommen häufig als Quellabsätze vor (bei Thermalquellen), z. B. im Gebiet von Badgastein.

²⁷ Vgl. insbesondere: *H. Haberlandt*, Lumineszenzanalyse und Lagerstättenforschung. *Z. prakt. Geol.* 8, 99 (1942).

grüne Tieftemperaturfluoreszenz an Fluoritvorkommen aus Pegmatiten in Verbindung mit kieselsäurereichen Restlösungen gebunden ist.²⁸ Das violette Leuchten ist durch einen Gehalt an zweiwertigem Europium bedingt, wie das durch spektrographische Untersuchungen erhärtet wurde, das gelbgrüne beruht auf einem Gehalt an zweiwertigem Ytterbium. Quantitativ ausgewertete Aufnahmen des Spektrums im Abreißbogen²⁹ ergaben Gehalte bis zu 4×10^{-4} g Europium (pro Gramm Mineral) bei englischen Fluoriten und solche von 10^{-4} g Ytterbium bei alpinen rosa Fluoriten von Göschenen in der Schweiz. Die englischen Fluorite haben eine ganz andere Mineralvergesellschaftung als die alpinen, erstere kommen mit Bleiglanz und Zinkblende, letztere mit Rauchquarz vor. Außerdem gibt es vollkommen fluoreszenzlose Flußspate in Kalken, die keine besonderen Beimengungen enthalten. Eine gewisse Differentiation auch der dreiwertigen seltenen Erden konnte bei mineralogenetisch verschiedenen Vorkommen des Minerals Scheelit (Calciumwolfram) fluoreszenzspektroskopisch nachgewiesen werden.³⁰ Und zwar zeigten sich die Linien der Yttererden Terbium, Dysprosium, Erbium vorwiegend in Scheeliten aus sauren Granitpegmatiten und granitischen Restlösungen, während die Linien von Europium, sowie von Samarium vorwiegend in den Fluoreszenzspektren von Scheelitvorkommen auf Erzlagerstätten in Zusammenhang mit basischeren Gesteinen feststellbar waren.³¹

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *V. M. Goldschmidt*³² wurde in bestimmten Kalifeldspaten und Kalknatronfeldspaten ein Gehalt an zweiwertigem Europium auf Grund der blauen Fluoreszenz im filtrierten ultravioletten Licht aufgezeigt, wobei zum Vergleich die Fluoreszenz synthetischer Feldspate mit spurenweise eingebautem Europium unter-

²⁸ *H. Haberlandt, B. Karlik und K. Przißram*, Zur Fluoreszenz des Fluorits, IV. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa 144, 135 (1935).

²⁹ *G. Wild*, Spektralanalytische Untersuchungen von Fluoriten. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa 146, 479 (1937). Vgl. auch *S. Merkadier*, Quantitative Bestimmung von Europium und Samarium in Fluoriten. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa 149, 349 (1940).

³⁰ *H. Haberlandt*, Über den fluoreszenzanalytisch nachgewiesenen Gehalt an seltenen Erdmetallen und Uran in bestimmten Scheelitvorkommen. Chem. d. Erde 14, 107 (1941).

³¹ Nach freundlicher persönlicher Mitteilung von *A. Gatterer* wurden bei Scheelitproben aus Pegmatiten Ytterbium und Yttrium, bei solchen von einer Erzlagerstätte (Traversella) auch Europium, Samarium und wahrscheinlich Cer im Bogenspektrum festgestellt. — Vgl. auch *M. Servigne*, Sur la recherche de l'oxyde d'ytterbium par luminescence. C. R. hebd. Séances Acad. France 212, 540 (1941). — Ferner derselbe: Sur la photoluminescence des scheelites. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 210, 440 (1940).

³² Geochemische Verteilungsgesetze, IX. Oslo. 1937.

sucht wurde.³³ Besonders syenitische Kristallgranite erwiesen sich als europiumhaltig in Verbindung mit einem Strontiumgehalt. Der ähnliche Ionenradius von zweiwertigem Europium und Strontium ist für die „Tarnung“ des ersteren in strontiumhaltigen Feldspaten maßgebend. Dasselbe gilt für bleihaltige Feldspate und Bleimineralien, in denen das Europium ebenfalls infolge des ähnlichen Ionenradius von Eu^{2+} und Pb^{2+} getarnt sein kann.

Durch zahlreiche spektrographische Untersuchungen konnte *G. Carobbi*³⁴ besonders im Pyromorphit, Rotbleierz und Wulfenit, diese seltene Erde feststellen. Im Pyromorphit von Ems wurde die beachtliche Menge von 0,1% Eu_2O_3 von *V. M. Goldschmidt* und seinen Mitarbeitern³² mit Hilfe des Bogenspektrums nachgewiesen. Außerdem konnte von den gleichen Forschern in norwegischen Ytrotitaniten bis 0,0173% Eu, in Feldspaten bis 0,0006% Eu und in Kalkspaten aus dem Fengebiet bis 0,001% Eu nachgewiesen werden.³⁵ Sehr europiumreich erwies sich auch ein Strontianit von Strontian in Schottland.

Sehr bedeutende Europiumanreicherungen sollen sich nach *J. K. Marsh*³⁶ in Uranpechblenden von Katanga und Joachimstal — auf hydrothermalen Lagerstätten — zusammen mit sulfidischen Erzen vorfinden, während die untersuchten Pechblenden und Bröggerite aus Pegmatiten arm an Europium sind. Es fällt auf, daß hier die gleiche geochemische Gesetzmäßigkeit zu finden ist wie beim Fluorit, wo ebenfalls die hydrothermalen Fluorite das Europium in zweiwertiger Form angereichert haben, während die pegmatitischen Flußspate kein oder nur wenig Europium enthalten. Dieses Element verrät sich auch bei bestimmten hydrothermalen rosa Apatiten durch ihre hellviolette Fluoreszenz im filtrierten ultra-violetten Licht und konnte durch noch unveröffentlichte spektrographische Untersuchungen von *A. Gatterer*³⁷ bei einem Apatit von Prinzenstein und bei einem japanischen Apatit (Ashio) sichergestellt werden. Apatite verschiedenster Bildungsart wurden in bezug auf ihren Gehalt an

³³ *H. Haberlandt* und *A. Koehler*, Lumineszenzuntersuchungen an Feldspaten und anderen Mineralien mit seltenen Erden. Chem. d. Erde **13**, 363 (1940). — *J. Hoffmann* und *G. Matschak*, Über europiumführende Mineralien in granitischen Gesteinen des westlichen Sudetengaus. Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A **1940**, 78.

³⁴ *G. Carobbi*, Ricerche sui Minerali del Gruppo Apatite. Atti II. Congr. naz. Chim., Palermo, p. 1156. Rom. 1926. — Derselbe: Ricerche spettrografiche sulla crocoite di Tasmania e sulla wulfenite di Bleiberg. Annal. Chim. appl. **18**, Fasc. 11, 485 (1928).

³⁵ *V. M. Goldschmidt*, Spektralanalysens anvendelse i Mineralogi, Geokjemi og Metallurgi. Tidsskr. Kjemi Bergves. **5**, 6 (1939).

³⁶ *J. K. Marsh*, Phil. Mag. J. Sci. **7**, 1005 (1929). — Vgl. auch zu diesen und den folgenden Arbeiten: *R. J. Meyer*, Seltene Erden. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie Syst. Nr. **39**. Berlin. 1938.

³⁷ Nach einer persönlichen Mitteilung von *A. Gatterer*.

dreiwertigen seltenen Erden von zahlreichen Forschern geprüft. Röntgenographische Bestimmungen von *V. M. Goldschmidt* und *Thomassen*³⁸ ergaben sowohl bei frühmagmatischen, als auch bei gabbropneumatolytischen und granitpegmatitischen Apatiten einen „kompletten“ Bestand an seltenen Erden mit Vorherrschen der Ceriterden, wobei der Gesamtgehalt bei dem gabbropneumatolytischen Apatit von *Oedegarden* am höchsten (1,25 % seltene Erden) ist. Noch höhere Gehalte weisen Apatitbildungen in Nephelinsyeniten (Langesundfjord, Halbinsel Kola bis 5%) mit reichlich Cer auf.^{38a} Interessant ist das Auftreten von ausgesprochenen Cerapatiten mit einem mehr oder minder großen Siliciumgehalt, wodurch der Valenzausgleich im Gitter erfolgt (sogenannter Britholith mit 60,54% Cererden von Südgrönland).³⁹ Während diese cerreiche Art in Nephelinsyenitpegmatiten vorkommt, findet sich eine yttriumreiche Varietät in granitsyenitischen Pegmatiten Südgrönlands. Aus Japan liegt ein ausgesprochener Yttriumapatit (sog. Abukumalit) vor. Untersuchungen über die Menge der seltenen Erden in gesteinsbildenden magmatischen Apatiten wurden von *A. Kind*⁴⁰ veröffentlicht. Er findet in Apatiten aus Monzoniten, Nephelinsyenit und Foyaitpegmatiten größere Beträge an seltenen Erden, in Apatiten aus Granitpegmatiten nur Spuren von seltenen Erden, in Apatiten aus Gabbros kleinere Gehalte als in solchen aus Granit. *H. Bjoerlykke*⁴¹ untersuchte Apatite norwegischer Granitpegmatite aus dem Gebiet von Iveland, Setesdal, Norwegen, röntgenspektrographisch und fand bei solchen aus magmatischen Pegmatitadern seltene Erden mit vorwiegend Yttrium neben reichlich Mangan, bei Apatiten aus Quarzadern, die pneumatolytischer bis hydrothermaler Entstehung sind, kein Yttrium und wenig Mangan. Eine Differentiation von seltenen Erden in Apatiten verschiedenartiger Gesteine aus dem Seilandgebiet in Norwegen wurde von *Th. Barth*⁴² in dem Sinne beobachtet, daß Apatite aus Nephelinsyenitpegmatiten mit 2,3% seltenen Erden relativ reicher an Cererden sind, während Apatite aus Plumasitpegmatiten mit nur 0,01% seltenen Erden relativ mehr Yttrium und Yttererden enthalten. Eigene Untersuchungen⁴³

³⁸ *V. M. Goldschmidt* und *L. Thomassen*, Geochemische Verteilungsgesetze III.

^{38a} *A. Fersmann*, Sur la présence des terres rares dans les apatites des gisement divers. C. R. Acad. Sci. de Russie 39, 42 (1924).

³⁹ *F. Machatschki* und *G. Högele*, Der Britholith ist ein Cererden-Silikatapatit. Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A 1939, 165.

⁴⁰ *A. Kind*, Der magmatische Apatit. Chem. d. Erde 12, 50 (1939/40).

⁴¹ *H. Bjoerlykke*, The mineral Paragenesis of the Granite Pegmatites of Iveland, Setesdal, Southern Norway. Norsk. geol. Tidsskr. XIV, 211 (1935).

⁴² *Th. Barth*, Die Pegmatitgänge der kaledonischen Intrusivgesteine im Seilandgebiete. Vidensk. Akad. Oslo, Kl. I, 8, 34 (1927).

⁴³ *H. Haberlandt*, Spektralanalytische Untersuchungen an Fluoriten und Apatiten. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa 147, 137 (1938).

ergaben ebenfalls einen größeren Gehalt an seltenen Erden in Apatitvorkommen, die an nicht ganz saure Gesteine geknüpft sind, wobei sowohl Yttererden als auch Cererden in sogenannten gabbropneumatolytischen Vorkommen festgestellt wurden. In Apatiten aus Granitpegmatiten des Fichtelgebirges und Erzgebirges waren keine seltenen Erden nachweisbar. Von *F. Schroeder*⁴⁴ wurden Apatite der Frühkristallisation und solche der Restkristallisation aus atlantischen Gesteinen des Katzenbuckels im Odenwald spektrographisch untersucht und in letzteren höhere Gehalte an seltenen Erden neben einem reichlicheren Vanadinhalt gefunden. Eigene Untersuchungen zeigten einen Vanadin- und Arsengehalt bei einem Apatit von Jumilla in Spanien auf, der eine typisch pneumatolytische Bildung mit Eisenglanz in einem Leuzit führenden Eruptivgestein darstellt.

Auch bei den Mineralien Titanit und Orthit ist eine Verteilung der seltenen Erden in Abhängigkeit vom Chemismus des Muttergesteines feststellbar. Häufig sind yttriumreiche Titanite (Yttrotitanite) in Granitpegmatiten, während in Nephelinsyenitpegmatiten auch cerreiche Arten vorkommen, wie ein sogenannter Eukolittitanit mit 2,57% Ce_2O_3 und nur 0,59% Yttererden, ferner nach neuen Analysen von *Th. Sahama*⁴⁵ cerhaltige Titanite von der Halbinsel Kola. Beim Orthit überwiegen die cerreichen Arten bei weitem, doch kommen in Granitpegmatiten (z. B. in Ytterby) solche mit einem relativ größeren Yttererdengehalt vor. Es sieht so aus, als ob hier eine durchgehende Gesetzmäßigkeit in dem Sinne vorliegen würde, daß die basischeren seltenen Erden an basischere, die saureren seltenen Erden an saurere Eruptivgesteine geknüpft wären. Diese Differentiation wirkt sich aber nicht bei allen Mineralien aus. So konnte *V. M. Goldschmidt* in verschiedenen Vorkommen der Minerale Monazit und Xenotim den gleichen Bestand an seltenen Erden, beim Monazit mit beträchtlichem Vorherrschen der Cererden, beim Xenotim mit vorwiegend Yttererden nachweisen. Ebenso scheinen Zirkone verschiedenster Bildungsweise vorherrschend Yttererden zu enthalten, auf Grund der Einbaumöglichkeit von Yttriumphosphat im Zirkongitter. Durch Beobachtung der Fluoreszenzspektren verschiedener Zirkone im filtrierten Ultraviolett konnte ich ebenfalls immer die gleichen seltenen Erdlinien (und zwar von Dysprosium) feststellen.⁴⁶ Naegit, Hagatelit und Oyamalit sind japanische Zirkone, reich an seltenen Erden (bis 17,7%),

⁴⁴ *F. Schroeder*, Spektrographische Untersuchungen von Gesteinen und Mineralien des Katzenbuckels im Odenwald. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Beil.-Bd. (Abh.) A 63, 215 (1932).

⁴⁵ *Th. G. Sahama*, On the Chemistry of the Mineral Titanite. C. R. Soc. geol. de Finl. XIX, 88 (1946). — Vgl. auch von demselben Verfasser: The Rare Earth content of *Wikkite*. Ebenda XIII, 1 (1939).

⁴⁶ Nach eigenen unveröffentlichten Beobachtungen.

zum Teil mit Niob, Thorium, Uran und Phosphorsäure. *Björlykke* fand bei Zirkonen aus magmatischen Granitpegmatiten höhere Gehalte an seltenen Erden als bei solchen aus hydrothermalen quarzreichen Pegmatiten.

Bezüglich der Verteilung der seltenen Erden in Gesteinen und gesteinsbildenden Mineralien liegen bedeutungsvolle Untersuchungen von *Th. G. Sahama*⁴⁷ vor. Er findet charakteristische Differentiationen der seltenen Erden in verschiedenen finnischen Eruptivgesteinen, z. B. eine merkwürdige Anreicherung von Europium in ophitischen Diabasen und der schwächer basischen seltenen Erden in den pegmatitischen Restkristallisationen. Auch diese Befunde stehen in schönstem Einklang mit den oben angeführten Ergebnissen. Ferner findet *Sahama* bemerkenswerte Gehalte an seltenen Erden in Feldspaten der Granulite und von Yttrium in verschiedenen Granatvorkommen.

Sogar für Erzlagerstätten kann der Bestand an seltenen Erden kennzeichnend sein, wie das aus Untersuchungen von *St. Landergren* hervorgeht.⁴⁸ So findet er bei den Magnetitvorkommen von Blotberget eine Verteilung von seltenen Erden, wie sie der in einem undifferenziertem Silikatmagma, z. B. in Silikatmeteoriten, bei dem Erzvorkommen von Gellivaare aber eine solche, wie sie dem Bestand der seltenen Erden in Tonen nach den Daten von *Minami* entspricht.

Die Verteilung anderer seltener Elemente in Mineralien und Gesteinen wurden durch die klassischen, größtenteils spektrographischen Untersuchungen *V. M. Goldschmidts* und seiner Mitarbeiter in Göttingen erforscht.⁴⁹ Ergänzt wurden diese Forschungen in letzter Zeit insbesondere durch Arbeiten finnischer Geochemiker. Es wurden von Spurenelementen unter anderen das Lithium, Rubidium, Strontium, Gallium, Germanium, die Edelmetalle, das Bor, Beryllium, Scandium und das Selen erfaßt. Um aus der Fülle der Resultate die für unsere Fragestellung wichtigsten herauszugreifen, sei kurz auf folgende geochemische Eigentümlichkeiten im Verhalten dieser Spurenelemente hingewiesen.

⁴⁷ *Th. G. Sahama*, Akzessorische Elemente in den Granuliten von Finnisch-Lappland. C. R. Soc. geol. de Finlande IX, 267 (1936). — Derselbe und *K. Rankama*, Preliminary Notes on the Geochemical Properties of the Maarianvaara Granite. Ebenda XIII, 1 (1938). — Derselbe und *Veikko Vaehaetalo*, X-Ray Spectrographic Study of the Rare-Earth in some Finnish Eruptive Rocks and Minerals. Ebenda XIV, 50 (1939).

⁴⁸ *St. Landergren*, En orienterande undersökning över elementfördelningen i några svenska järnmalmstyper. Jernkontorets Annaler. 1936, 711.

⁴⁹ Diese Arbeiten sind in den Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen erschienen. — Vgl. auch die zusammenfassende Arbeit: *Fr. E. Wickmann*, Some Aspects of the Geochemistry. Geol. Fören. Stockholm Förh. 65, 371 (1943). — Vgl. auch: *E. Tröger*, Der Gehalt an selteneren Elementen bei Eruptivgesteinen. Chem. d. Erde 9, 286 (1935).

Das Lithium kann nach Untersuchungen von *L. Strock*⁵⁰ das Magnesium infolge des fast identischen Ionenradius vertreten und ist in Glimmern, aber auch in dunklen Gemengteilen (Aegirin und im monoklinen Pyroxen) angereichert. Das Lithium-Magnesiumverhältnis nimmt nach den sauren Gliedern der Differentiationsreihe in den Tiefen- und Ergußgesteinen zugunsten des Lithiums zu, wobei die syenitischen Gesteine eine gewisse Ausnahmstellung innehaben. Ebenso kann das Strontium nach Untersuchungen von *W. Noll*⁵¹ als geochemisches Leitelement dienen. Es ist ein typisches Element syenitischer bzw. alkalisyenitischer Gesteine und im Kalifeldspat, sowie im Apatit vorzugsweise enthalten. Während das Scandium vorzugsweise in basischen Gesteinen vorkommt und in manchen Mineralien, wie im Thortveitit und Wolframit, sich anreichert, folgt das Beryllium sauren granitischen Restlösungen, kann aber auch in Nephelinsyeniten und syenitischen Gesteinen (z. B. in Westlappland⁵²) in relativ größerer Menge vorhanden sein. Von großem Interesse ist ein Berylliumgehalt in bestimmten Orthiten⁵³ und im Vesuvian.

Bemerkenswerte Berylliumanreicherungen finden sich in einem Biotit-trachyt vom Monte Catini sw. Volterra, Toskana, dem sogenannten „Selagit“. *Pieruccini*⁵⁴ stellt spektrographisch 0,0022% BeO im Selagit und 0,0030% BeO im Sanidin des Selagits fest.

Auch im Granit von San Pietro auf Elba wurde von *Pieruccini* ein beachtlicher Berylliumgehalt von 0,0021% BeO festgestellt. Finnische Granite haben einen bedeutend kleineren Berylliumgehalt. So bestimmte *Sahama* in Syeniten des westlichen Lappland einen Gehalt von 0,0006% BeO, während finnische Granite im Durchschnitt nur 0,0003% BeO enthalten.⁵⁵

Besonders reich an seltenen Elementen sind die sogenannten Greisengesteine — das sind die durch Pneumatolyse veränderten Erzgebirgsgranite — und die Mineralien der erzgebirgischen Zinnsteinpneumatolyse. Und zwar ist im Greisen das Gallium, im Zinnkies, Wolframit und Zinnstein das Indium, im Zinnstein und im Topas das Germanium

⁵⁰ *L. W. Strock*, Zur Geochemie des Lithiums. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 15, 171 (1936).

⁵¹ *W. Noll*, Geochemie des Strontiums. Chem. d. Erde 8, 507 (1934). — Vgl. auch: *R. Dworzak* und *E. Kiselý*, Zur Bestimmung kleiner Mengen von Barium und Strontium. Mikrochem. 30, 154 (1942).

⁵² *Th. G. Sahama*, Spurenelemente der Gesteine im südlichen Lappland. Bull. Commiss. geol. Finlande 135. Helsinki. 1945.

⁵³ *P. Quensel*, Berylliumorthit. Ark. Kem., Mineral. K. Svensk. Vetensk. Ser. A 18, Nr. 22, 1 (1944).

⁵⁴ *F. Rodolico* und *R. Pieruccini*, Il berillio nella differenziazione del magma selagitico. Rend. della Soc. Mineralog. Italiana. N. 1, 42 (1942).

⁵⁵ *Th. G. Sahama*, Spurenelemente der Gesteine im südlichen Finnisch-Lappland. Bull. Commiss. geol. Finlande. No. 135. Helsinki. 1945.

und im Lithiumglimmer das Thallium angereichert. Scandium findet sich vorzugsweise im Wolframit. Im Scheelit konnte Uran von mir nachgewiesen werden, das *Fr. Hernegger* quantitativ bestimmt hat.

Rubidium ist in manchen pegmatitischen Kalifeldspäten, besonders in den schön blaugrünen Amazonensteinen in beachtlicher Menge feststellbar, so in einem Amazonenstein von *Utoe* 2,54% Rb_2O .⁵⁶ Über das spurenweise Vorkommen von Zinn in pegmatitischen Mineralien und Erzen aus Norwegen liegt eine Arbeit von *I. Oftedal*⁵⁷ vor. Er weist dieses Element spektrographisch vor allem in Bleiglanz, Kupferkies und Zinkblende, ferner in Niobat-Tantalat- und Titanmineralien (Yttrotitanit, Ilmenorutil) sowie in beträchtlicher Menge (mehr als 1%) im Thortveitit nach. Der ähnliche Ionenradius von Zinn und Niob-Tantal einerseits, von Zinn, Scandium und Titan andererseits soll für den Einbau von Zinn in diesen Mineralien maßgebend sein. Der Zinngehalt von Silikatmineralien und verschiedenen Tiefengesteinen aus dem Gebiet des Harzes wird von *J. Ottemann*⁵⁸ ebenfalls spektralanalytisch untersucht und besonders in fluor- und indiumhaltigen Silikaten eine Zinnanreicherung gefunden. Biotit, Turmalin und besonders Wolframit erwiesen sich als stark zinnhaltig. Für den Einbau im Plagioklas soll die Ähnlichkeit der Ionenradien von Ca^{++} und Zinn^{++} bestimmend sein.

Von Wichtigkeit ist die Feststellung, daß das Mengenverhältnis der Spurenelemente, welche in den gesteinsbildenden Silikaten der Hauptkristallisation enthalten sind, in geochemischer Beziehung zu der Zusammensetzung der vom gleichen Magma abstammenden Erzgänge stehen soll.

Auch in Amerika wurden eine Reihe von Eruptivgesteinen in bezug auf das Vorkommen seltener Elemente untersucht, so von *J. M. Bray*⁵⁹. Eruptivgesteine von Colorado und ihre Mineralien, wobei ein Vergleich des Gehaltes an bestimmten „Indexelementen“ zwischen den tertiären Ganggesteinen und den älteren Eruptivgesteinen gezogen wird. Die Plagioklase der Ganggesteine erwiesen sich reicher an Sr, Ba, Ti, V und

⁵⁶ *V. M. Goldschmidt, H. Bauer und H. Witte*, Geochemie der Alkalimetalle II. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math. physik. Kl. N. F. 1, 39 (1934).

⁵⁷ *I. Oftedal*, On the occurrence of Tin in Norwegian Minerals. Norsk. geol. Tidsskr. 19, 314 (1939).

⁵⁸ *J. Ottemann*, Untersuchungen zur Verteilung von Spurenelementen, insbesondere Zinn, in Tiefengesteinen und einigen gesteinsbildenden Mineralien des Harzes. Z. angew. Mineral. 3, 142 (1941).

⁵⁹ *J. M. Bray*, Spectroscopic distribution of minor elements in igneous rocks from Jamestown, Colorado: Geol. Soc. Am. Bull. 53 (Nr. 5), 765—814 (1942). — Ferner: *J. M. Bray*, Distribution of Minor Chemical Elements in Tertiary Dike Rocks of the Front Range, Colorado. Amer. Mineralogist 27, 425 (1942). — Vgl. auch: *G. O. Freeman*, Spectrographic data concerning less common elements in rocks. Amer. Mineralogist 27, 776 (1942).

Mangan als die Feldspate präkambrischer Gesteine, während die Biotite der letzteren Gesteine reicher an Sc, La und Mangan waren als die der Ganggesteine. Dagegen war der Bariumgehalt der Biotite aus den tertiären Ganggesteinen höher.

Besonders schön läßt sich eine Abhängigkeit von der Bildungstemperatur bzw. von der Differentiation des Magmas und von der Mineralvergesellschaftung bei verschiedenen Gesteinsbiotiten in bezug auf ihren Scandiumgehalt aufzeigen, wie das eingehend von *I. Oftedal*⁶⁰ in einer vorbildlich durchgeführten Arbeit diskutiert wird. Er findet auf Grund spektrographischer quantitativer Scandiumbestimmungen eine regelmäßige Zunahme des Scandiumgehaltes von hochtemperierten Biotiten in basischen Eruptivgesteinen bis zu Biotiten in jüngeren Graniten in der Größenordnung von 10 g/t bis ungefähr 30 g/t. Im Magnesiumglimmer eines Thortveitit führenden Granitpegmatites kann der Scandiumgehalt bis 1000 g/t steigen.

Zwei Faktoren sind nach *Oftedal* vor allem für die Scandiumkonzentration maßgebend. Das Eintreten von Scandium in eisen- und magnesiumhaltige Mineralien auf Grund des ähnlichen Ionenradius von Fe^{2+} , Mg^{2+} und Sc^{3+} gemäß den Vorstellungen von *V. M. Goldschmidt*. Dabei wird das Scandium in basischen Gesteinen hauptsächlich vom Pyroxen und der Hornblende abgefangen, so daß für den Biotit nicht viel Scandium mehr übrig bleibt, während in sauren granitischen Gesteinen hauptsächlich der bei niedrigerer Temperatur auskristallisierte Biotit das Scandium aufnimmt. Der Scandiumreichtum der norwegischen granitpegmatitischen Restlösungen wird durch Aufnahme des Scandiumgehalts durch das granitpegmatitische Restmagma im Kontakt mit Amphiboliten erklärt. In der hydrothermal pneumatolytischen Phase der granitpegmatitischen Restlösungen tritt Scandium auch in eisenreiche Muskovite und Zinnwaldite ein, während eisenfreie Muskovite und Lepidolithe (Lithiumglimmer) sehr arm an Scandium sind.

Die geochemische Verbreitung von Niob und Tantal wird von *K. Rankama* in einer umfassenden Arbeit⁶¹ aufgezeigt. Tantal kann vierwertiges Titan, Zirkonium, Zinn oder Wolfram ersetzen, manchmal auch dreiwertiges Chrom oder Mangan und konzentriert sich in späteren Stadien der magmatischen Kristallisationsdifferentiation vor allem in Granit- und Nephelinsyenitpegmatiten, wobei charakteristische lokale Verschiedenheiten gefunden werden. Es findet sich vor allem auch in pegmatitischen und pneumatolytischen Bildungen alkalireicher Eruptiv-

⁶⁰ *I. Oftedal*, Scandium in Biotite as a Geologic Thermometer. Norsk. geol. Tidsskr. **23**, 202 (1943).

⁶¹ *K. Rankama*, The Niobium and Tantalum content of three Finnish Archaean Granites. C. R. Soc. geol. Finl. **XV**, 34 (1941). — Vor allem: *K. Rankama*, On the Geochemistry of Tantalum. Dissertation Helsinki. 1944.

gesteine, so auch im Bereich der Zinnsteinpneumatolyse von Zinnwald, Schlaggenwald und Cornwall.

Über die Häufigkeit des Molybdäns und des Wolframs in den Eruptivgesteinen besitzen wir die Daten von *G. v. Hevesy* und *R. Hobby*.⁶² In sauren Graniten finden sich größere Gehalte an diesen beiden Elementen als in basischen Eruptivgesteinen. *E. Sandell* findet eine durchgehende Abhängigkeit des Wolframgehaltes vom SiO_2 -Gehalt bei Graniten.⁶³ Von besonderer Bedeutung ist das Vorkommen von Radium und Uran in verschiedenen Mineralien und Gesteinen. Während zahlreiche genaue Bestimmungen nach physikalischen Verfahren über die Stärke der Radioaktivität vorliegen und der Urangehalt auf Grund des Radium-Uran-Gleichgewichtes indirekt berechnet wird, wurden bisher fast keine direkten Uranbestimmungen gemacht.⁶⁴ Bei der indirekten Bestimmung ist eine gewisse Fehlerquelle bei kaliumreichen Gesteinen in der Aktivität des Kaliums⁶⁵ gelegen, außerdem kann bei Mineralien (z. B. bei „Radiobaryten“) Uran weggeführt worden sein, wodurch das Gleichgewicht U/Ra gestört ist. Auf Grund der Aktivitätsbestimmungen wurde der mittlere Urangehalt der Eruptivgesteine zu ungefähr 4×10^{-6} g Uran pro Gramm Gestein gerechnet. Die höchsten Radiumgehalte bei Gesteinen wurden bisher bei Graniten bzw. Granit- und Syenitgneisen aus dem Gebiete der Zentralalpen (Bergeller Granit, Aaremassiv bis 22×10^{-12} g Ra/g,⁶⁶ Hohe Tauern bis 70×10^{-12} g Ra/g Gestein) gefunden. Auch die Vesuvlaven haben höhere Radiumgehalte (bis 16×10^{-12} g/g Gestein).⁶⁷

Merkwürdigerweise ist der Radiumgehalt bei rezenten Laven ungefähr sechsmal so hoch wie bei älteren vom Vesuv. Aus einer Zusammenstellung von *K. Rankama*⁶⁸ geht hervor, daß zwischen alten und jungen Graniten kein allgemein geltender Unterschied im Radiumgehalt feststellbar ist.

⁶² *G. v. Hevesy* und *R. Hobby*, Über die Häufigkeit des Molybdäns und des Wolframs in Eruptivgesteinen. *Z. anorg. allg. Chem.* **212**, 134 (1933).

⁶³ *E. B. Sandell*, Abundance of Tungsten in Igneous Rocks. *Amer. J. Sci.* vol. 244, **9**, 643 (1946).

⁶⁴ Mit Hilfe der von *Fr. Harnegger* angegebenen fluoreszenzanalytischen Methode ist eine direkte Bestimmung von kleinsten Urangehalten möglich geworden.

⁶⁵ Gerade die radioaktivsten Gesteine sind vielfach sehr reich an Kalium.

⁶⁶ *H. Hirsch*, Radioaktivität der Intrusivgesteine des Aaremassivs. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* **7**, 98 (1927); **4**, 81 (1924); **5**, 173 (1925). Radioaktivität der wichtigsten Granitmassen des Gotthardmassivs. *Ebenda* **8**, 318 (1928). — Derselbe: Radioaktivität einiger Schweizer Gesteine (2). *Zschr. naturforsch. Ges. Zürich* **LXV**, 545 (1920).

⁶⁷ *J. Joly*, Die Radioaktivität der Gesteine. *Philos. Mag. J. Sci.* (6) **24**, 694 (1912); (6) **18**, 577 (1909).

⁶⁸ *K. Rankama*, On the Geochemical Differentiation in the Earth Crust. *Bull. Commiss. geol. Finlande* Nr. 137. Helsinki. 1946.

Nach *F. Ippolito*⁶⁹ sollen junge Granite einen höheren Gehalt an radioaktiven Substanzen besitzen als alte. Tatsächlich haben einzelne Granit-, Syenit- und Dioritvorkommen höhere Radiumwerte infolge ihres Reichtums an radioaktiven Mineralien, die sich durch Verfärbungshöfe in eisenhaltigen Glimmern und Hornblenden verraten. Gewöhnlich sind die Zirkone, Orthite, zum Teil auch Titanite und Apatite von solchen „pleochroitischen“ Höfen umgeben.

Bei einzelnen Gesteinen, wie bei Erzgebirgsgraniten, sind diese radioaktiven Höfe in großer Anzahl von *M. Stark*⁷⁰ festgestellt worden. Auf Grund seiner eingehenden Studien an einem sehr großen Dünnschliffmaterial ergibt sich die größte Hofverbreitung in der Reihe der Kalkalkaligesteine gegen das SiO_2 -reiche Ende zu, wobei das Maximum vor den sauersten Endgliedern liegt. Auffällig ist das Fehlen oder Zurücktreten radioaktiver Höfe in basischen Gesteinen und in Ergußgesteinen (sauren Quarzporphyren). Unter Berücksichtigung der Schwächung der Verfärbung in metamorphen Gesteinen, nachträglicher Entfärbung und unter Ausschaltung jüngerer Gesteine, in denen die Hofbildung nicht genügend Zeit zur Entwicklung hatte, könnte man auf Grund von Dünnschliffbeobachtungen durch quantitative Erfassung der Höfe (bei gleicher Schliffdicke durch Zählung) auch die Menge der radioaktiven Substanzen bis zu einem gewissen Grad erfassen. Auch zu Altersbestimmungen versuchte man die Untersuchung der Verfärbungshöfe in Gesteinen heranzuziehen.⁷¹ Eine ganz neue Methode zur Altersbestimmung von Mineralien wurde in letzter Zeit insbesondere von *O. Hahn* und Mitarbeitern⁷² entwickelt. Wenn nämlich in Mineralien Isotope rein vorhanden sind, die aus radioaktiven Isotopen durch Zerfall gebildet wurden und das Verhältnis beider bekannt ist, läßt sich das Alter der betreffenden Mineralien bestimmen. So ist es *Hahn* und seinen Mitarbeitern gelungen, aus einem geologisch sehr alten, Rubidium führenden Glimmer ein Strontiumsulfat zu isolieren, das nach *Mattauch* fast ausschließlich aus dem Isotop 87 bestand. Das Verhältnis von Rubidium, das im Mineral in der Größenordnung von mindestens einigen Zehntelprozent vorhanden sein muß,

⁶⁹ *F. Ippolito*, Rend. R. Acc. Sc. Napoli, Ser. 4 XIII, 45 (1942).

⁷⁰ *M. Stark*, Radioaktive Höfe, ihre Verbreitung in den Gesteinen und ihre Veränderlichkeit. Chem. d. Erde 10, 566 (1936). — Siehe auch: *H. Hirschi*, Radiohalos im Chlorit der Erzlagerstätte von Kaltenberg (Wallis). Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 19 (1939). Ferner: 18, 12 (1938).

⁷¹ Siehe z. B. *H. Hirschi*, Anregung zu absoluten Altersbestimmungen radioaktiver Gesteine der Schweiz. Heim-Festschrift. Naturforsch. Ges. Zürich. LXIV, 65 (1919).

⁷² *O. Hahn*, Geologische Altersbestimmungen nach der Strontiummethode. Forsch. u. Fortschr. 18, 353 (1942). — Vgl. auch: *O. Hahn*, *F. Straßmann*, *J. Mattauch* und *H. Ewald*, Hat in früheren Erdperioden ein radioaktives Cäsium existiert? Naturwiss. 36, 541 (1942); ferner Z. Physik 120, 598 (1943).

zu Strontium (87) kann dann zur Altersbestimmung benützt werden. Nach *Wahl*⁷³ wäre eine solche Bestimmung auch bei Mineralien mit einem Neodymgehalt möglich, also bei Orthiten, Titaniten und Apatiten, wobei das Verhältnis des Neodym-Isotops 144, das aus dem Samarium-Isotop 148 bei Abgabe eines Alphateilchens entstehen kann, zu den Neodym-Isotopen 143, 145 oder 146 festgestellt werden müßte.

Im zentralalpinen Gebiet gibt es eine Reihe von radiumreichen Gesteinen, insbesondere kalireiche syenitische Granite und Syenite. Im Gebiet des Aaremassivs ist nach *H. Hirschi* die Aktivität bei den kaliumreichen Syeniten am größten. Auch bei Granitgneisen liegt der Radiumgehalt weit über dem Durchschnittswert in Graniten, der nach *Ch. Sn. Piggot* $2,5 \times 10^{-12}$ g Ra pro Gramm Gestein⁷⁴) beträgt. So haben die Granitgneise vom St. Gotthard-Tunnel (17 Proben) einen durchschnittlichen Gehalt von $6,9 \times 10^{-12}$ g Ra/g,⁷⁵ die Granitgneise des Tauern-tunnels (27 Proben) 4×10^{-12} g Ra/g im Durchschnitt.⁷⁶

Offenbar hängt der höhere Radiumgehalt mit einem Gehalt der betreffenden Gesteine an radioaktivem Zirkon und Orthit zusammen, letzterer ist häufig in syenitischen Gesteinen angereichert. So erklärt sich auch der abnorm hohe Radiumwert bei einem von *Weber*⁷⁷ bestimmten Flasersyenit aus dem Gebiet der Hohen Tauern im Gebiete des Ankogels mit 7×10^{-11} g Ra pro Gramm Gestein. Nach *Th. Barth*⁷⁸ soll der Radiumgehalt parallel mit dem Biotitgehalt bei finnischen Graniten gehen, dagegen nicht mit dem Kaliumgehalt in Beziehung stehen. Letzten Endes muß aber auch hier die Menge der radioaktiven Mineralien, vor allem Zirkon und Orthit für den Radiumgehalt maßgebend sein.

Sehr verschiedenartige Angaben finden sich auch über den Radiumgehalt von Graniten hinsichtlich ihres Alters. In einer Zusammenstellung von *A. Holmes*⁷⁹ über die Radioaktivität finnischer Granite wird

⁷³ *W. Wahl*, Die Bedeutung der Isotopenforschung für die Geologie. Geol. Rundschau **32**, 550 (1941).

⁷⁴ *Ch. Sn. Piggot*, Amer. J. Sci. **25**, 229 (1933).

⁷⁵ *J. Joly*, The Radioactivity of the Rocks of the Gotthard Tunnel. Philos. Mag. J. Sci. **XXIII**, 201 (1912).

⁷⁶ *H. Mache* und *M. Bamberger*, Radioaktivität der Quellen des Tauern-tunnels. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **123**, 325 (1914).

⁷⁷ *A. Weber*, Der Radiumgehalt der Gesteine aus der Hochalm-Ankogel-Gruppe. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **145**, 163 (1936). — Vgl. auch *H. Roessner*, Über den Radiumgehalt der Gesteine des Gleinalpenkerns. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. **44**, 495 (1933). In dieser Arbeit wurde das Ansteigen der Aktivität mit steigendem Gehalt an Alkalien, insbesondere Kalium, abgesehen von steigendem SiO_2 -Gehalt, festgestellt.

⁷⁸ *Tom. F. W. Barth*, Radium and the Petrology of certain granites of Finland. Amer. J. Sci. (5) A, **35** 231 (1938).

⁷⁹ *A. Holmes*, Contributions to the Theory of Magmatic Cycles. Geol. Mag. **63**, 318 (1926).

eine Zunahme des Radiumgehaltes von älteren zu jüngeren Intrusionen festgestellt. Nach neuen Bestimmungen von *Piggot*⁸⁰ sind jedoch die von *Holmes* verwerteten Bestimmungen von *Poole* und *Joly*⁸¹ offenbar als zu hoch anzusehen. Bei Berücksichtigung beider Bestimmungsergebnisse ergibt sich der durchschnittliche Radiumgehalt des Rapakiwi-granites zu $3,03 \times 10^{-12}$ g Ra/g (9 Proben) gegenüber dem von *Holmes* angegebenen von $6,21 \times 10^{-12}$ g Ra/pro Gramm Gestein. Vor allem wären bei Überlegungen über die Beziehungen des Radiumgehaltes von Eruptivgesteinen zu ihrem Alter neue Gesichtspunkte, wie sie in einer Arbeit von *W. Wahl*⁸² vorliegen, zu berücksichtigen.

Es sollen möglichst viele, verschiedene Granite gleicher Orogenese petrographisch und geochemisch miteinander verglichen werden, wenn man zu weitgehenden Schlüssen, wie die vorhin erwähnten (bezüglich eines Zusammenhanges zwischen Alter und Radioaktivität von Eruptivgesteinen) eindeutiger Natur gelangen will. Es wird festgestellt, daß die älteren Gneisgranite Finnlands von granodioritischer Tendenz, die während der Periode beginnender Faltung eingedrungen sind, nur wenige radioaktive Mineralien enthalten, während die zur Zeit der Faltenkulmination und der Überschiebungen intrudierten palingenen Granite mit ihrer Gefolgschaft von Migmatiten und Pegmatiten reich an radioaktiven und an anderen Mineralien mit seltenen Erden sind. Diese Gesetzmäßigkeit scheint auch für andere Gebiete, z. B. im Bereich der Alpen Geltung zu haben, da nach *Cornelius*⁸³ posttektonische, wahrscheinlich tertiäre Pegmatitgänge im Gebiete des Veltlin und Bergell reich an seltenen Erden, Beryllium, Molybdän und uranföhrenden Mineralien sind, während die älteren (Karbon oder älter) in Form von Lagergängen auftretenden Pegmatite sehr mineralarm sind.

Direkte Uranbestimmungen von Gesteinen liegen nur in einer unzureichenden Arbeit von *J. Hoffmann*⁸⁴ vor, der viel zu geringe Einwaagen verwendete, um im Falle grobkörniger Granite einen einwandfreien Durchschnittswert festzulegen. Bei verschiedenen Mineralien wurden Uranbestimmungen durchgeführt. So wurde dieses Element in Zirkonvorkommen mit Hilfe des Absorptionsspektrums nachgewiesen.⁸⁵

⁸⁰ *Ch. Sn. Piggot*, Radium in Rocks V. Amer. J. Sci. **35** A, 227 (1938).

⁸¹ *J. H. L. Poole* und *J. Joly*, The Radioactivity of Basalts and other Rocks. Philos. Mag. J. Sci. **XLVIII**, 819 (1924). — Vgl. auch: *H. Graeven* und *G. Kirsch*, Über die Radioaktivität der Granite Südfinnlands. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **141**, 521 (1932).

⁸² *W. Wahl*, Altersvergleich der Orogenesen. Geol. Rdsch. **34**, 209 (1943).

⁸³ *H. P. Cornelius*, Über Auftreten und Mineralführung der Pegmatite im Veltlin und seinen Nachbartälern. Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A **1928**, 281.

⁸⁴ *J. Hoffmann*, Uran in Gesteinen des Erzgebirgsbruches. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **148**, 189 (1939).

⁸⁵ *O. Weigel*, Zirkone von Ceylon. Leipzig: R. Noske. 1938.

Auf Grund des Fluoreszenzspektrums konnte bei Fluoriten⁸⁶ ein Uran-gehalt bis zu $7,5 \times 10^{-6}$ g/g (Vorkommen: Wölsendorf) und bei einem blauen Baryt von Teplitz⁸⁷ ungefähr 1×10^{-5} g U/g festgestellt werden. Mit Hilfe der fluoreszenzanalytischen Methode von *Fr. Hernegger* wurde bei Scheeliten von Zinnwald⁸⁸ 3×10^{-5} g U, bei einem Apatit von Jumilla⁸⁸ (Spanien) 1×10^{-5} g Uran/g, bei Glasopalen⁸⁹ aus Pegmatiten (Spitzkopje, Südwestafrika) bis 6×10^{-4} g Uran/g und bei Steinsalz⁹⁰ bis 1×10^{-9} g Uran pro Gramm Mineral bestimmt.

In Orthiten (Allaniten) und in Monaziten ist das Uran in der Größenordnung von 10^{-3} bis 10^{-4} g/g enthalten und kann gerade noch durch mikroanalytische Methoden erfaßt werden.

Über das Vorkommen von *Thorium* in Gesteinen sind wir durch Untersuchungen von *Joly*⁹¹ und *Hevesy*⁹² orientiert. Eruptivgesteine haben im Durchschnitt $1,3 \times 10^{-5}$ g Thorium, tonige Sedimente $1,14 \times 10^{-5}$ g Thorium pro Gramm Gestein. Als besonders interessant erwies sich das Auftreten von Helium in Mineralien und Gesteinen. *H. J. Born*⁹³ glaubt auf Grund der Heliumgehalte in Sylvin und im blauen Steinsalz einen Zusammenhang zwischen dem Helium-Blei- und Radiumgehalt in dem Sinne annehmen zu können, daß Sylvin und blaues Steinsalz unter Mitwirkung radiumreicher Tiefenwässer umkristallisiert sind und bei dieser Bildungsweise Ra D eingebaut haben. Das Ra D soll die Heliumbildung und die Verfärbung bewirkt haben. Von *Fr. Koczi*⁹⁴ wurde aber im blauen Steinsalz kein größerer Heliumgehalt als im farb-

⁸⁶ *H. Haberlandt, B. Karlik und K. Przibram, Zur Fluoreszenz des Fluorits, IV. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa 144, 135 (1935).*

⁸⁷ *H. Haberlandt, Über die sogenannten Radiobaryte von Teplitz und Karlsbad. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa 147, 415 (1938). — Vgl. dazu: J. Hoffmann, Uran im nördlichen Teil des Erzgebirgsbruches. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb 150, 16 (1941).*

⁸⁸ Siehe die von *Fr. Hernegger* durchgeführten Uranbestimmungen in der Arbeit von *H. Haberlandt, Lumineszenzanalyse und Lagerstättenforschung. Z. prakt. Geol. 1942, 101.*

⁸⁹ *H. Haberlandt und Fr. Hernegger, Uranbestimmungen bei Glasopalen. Erscheint in S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa 1947.*

⁹⁰ *E. Kemény, Uran und Radiumgehalt von Steinsalz und Sylvin. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa 150, 193 (1941).*

⁹¹ *J. Joly, On the Distribution of Thorium in the Earths Surface Materials. Philos. Mag. J. Sci. (6) 18 (1909). — J. Joly, The Amount of Thorium in Sedimentary Rocks, II. Philos. Mag. J. Sci. (6) 20, 353 (1910).*

⁹² *G. v. Hevesy, Chemical Analysis by X-Rays and its Applications 1932.*

⁹³ *H. J. Born, Geochemische Zusammenhänge zwischen Helium-, Blei- und Radiumvorkommen in deutschen Salzlagerstätten. Kali 30, 41 (1936).*

⁹⁴ *Fr. Koczi, Heliumbestimmungen an Steinsalz und Sylvin. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa 148, 89 (1939). — Paneth und Mitarbeiter, Z. physik. Chem., Abt. A 1, 188 (1928). — R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. (London) 81, 278 (1908).*

losen Steinsalz gefunden. Von großer wissenschaftlicher Bedeutung ist der Heliumgehalt des Minerals Beryll, der im allgemeinen mit dem Bildungsalter zunimmt, ohne daß sich eine direkte Beziehung zu der radioaktiven Zerfallszeit aufstellen läßt.⁹⁵ Da sich beim Beryll keine Alphastrahlung nachweisen läßt,⁹⁶ muß angenommen werden, daß die Ursache der Heliumbildung in einer von außen kommenden Strahlung (Höhenstrahlung oder Gammastrahlung radioaktiver Nebengesteine oder Mineralien) zu suchen ist. Nach *Goldschmidt*⁹⁷ zeigt sich ein auffallend tiefes Häufigkeitsminimum beim Lithium, Beryllium und beim Bor, das für das ganze Universum Geltung haben soll und als Phänomen der Kernphysik gedeutet wird.

Das *Cadmium* und das *Quecksilber* gehören zu den Spurenelementen, die sich in Sedimenten in erheblich größerer Menge finden als in den Eruptivgesteinen. Während das Cadmium in Phosphoriten bis zu einer Menge von 10^{-4} g pro Gramm angereichert ist und das Quecksilber in tonig-sandigen Sedimenten bis zu einer Menge von $1,4 \times 10^{-6}$ g pro Gramm vorkommt,^{98, 99} konzentriert sich das Cadmium in magmatischen Silikatgesteinen nur selten (in Labradorgesteinen des westlichen Norwegens bis 5×10^{-6} g/g) und der durchschnittliche Quecksilbergehalt der Eruptivgesteine liegt nach *Goldschmidt* unter 1×10^{-7} g/g. Dieser relative Reichtum der Sedimente an Quecksilber könnte nach *Goldschmidt* „darin begründet sein, daß der Quecksilbergehalt der Sedimentgesteine nicht allein aus Verwitterungsprodukten der Eruptivgesteine stammt, sondern größtenteils auch aus Entgasungsprodukten des Erdballs, wie vulkanische Exhalationen, Thermalquellen, Verwitterungsprodukte von Erzgängen. Es wäre dies sehr wohl vereinbar mit den geologischen Erfahrungen über die Verknüpfung von Quecksilber-Lagerstätten mit Thermalquellen“. Bemerkenswert ist auch das verhältnismäßig junge Alter der Quecksilberlagerstätten.

So wie es geochemische Leitelemente, z. B. seltene Erden, gibt, deren Verteilung in einer bestimmten Abhängigkeit von der Bildungsweise

⁹⁵ *Lord Rayleigh*, Beryllium and Helium, I. The Helium contained in Beryls of varied Geological Age. Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 142, 370 (1933).

⁹⁶ *H. J. Born*, Der Heliumgehalt nicht alpha-strahlender Mineralien und seine Deutung. Naturwiss. 24, 73 (1935). — *H. J. Walke*, The helium content of beryls. Physiologic. Rev. 47, 969 (1935). — *E. S. Burkser*, *N. P. Kapustin* und *V. Kondogury*, Helium, Radium and Thorium in Beryllium minerals of the USSR. C. R. (Doklady) Acad. Sci. USSR. 4, 193 (1937).

⁹⁷ *V. M. Goldschmidt*, Probleme und Methoden der Geochemie. Gerlands Beiträge zur Geophysik. 15, 38, 44 (1926).

⁹⁸ *V. M. Goldschmidt*, Geochemische Verteilungsgesetze, IX. Oslo. 1938.

⁹⁹ *A. Stock* und *F. Cucuel*, Die Verbreitung des Quecksilbers. Naturwiss. 22, 390 (1934).

der Mineralien steht, in denen diese Leitelemente vorkommen, so gibt es auch in Erzen eine Reihe von bestimmten Spurenelementen, die einen wichtigen Hinweis auf die Entstehung der betreffenden Erz-lagerstätten geben können.

So untersucht *P. E. Auger*¹⁰⁰ die Verteilung seltener Elemente in den Pyriten der kanadischen Goldlagerstätten und findet eine Abhängigkeit vom Lagerstättentypus und von der Bildungstemperatur, dagegen nicht vom Nebengestein. Außerdem zeigt sich eine lokal bedingte Vorherrschaft bestimmter Spurenelemente über andere. *C. W. Carstens*¹⁰¹ stellt folgende Gesetzmäßigkeiten in der Verteilung von Schwermetallen und Phosphor in norwegischen Schwefelkiesen fest. Hydrothermale Vorkommen haben durchschnittlich weniger als 0,1% Mangan, sedimentäre Pyrite mehr als 0,1% Mn. Dagegen ist in hydrothermalen Vorkommen mehr Silber, Kupfer und Zink zu finden als in sedimentären Schwefelkiesen, während letztere mehr Phosphor enthalten. *Fr. Hegemann*¹⁰² versucht den Kobalt- und Nickelgehalt der verschiedensten Pyritvorkommen zur Bestimmung der Bildungsweise heranzuziehen. Geringe Nickelgehalte und höhere an Kobalt sollen für hochtemperierte Lagerstätten kennzeichnend sein. Eine „Niveaubeständigkeit“ der Co- und Ni-Gehalte soll auf sedimentäre Entstehung der Pyritlagerstätten hinweisen. Die Ergebnisse *Hegemanns* sind leider nicht überzeugend, da sich bei Lagerstätten in metamorphen Gesteinen die Verhältnisse sehr komplizieren und die Bestimmung des Nickel- und Kobaltgehaltes allein nicht ausreicht, um zu eindeutigen Schlüssen zu kommen. Die Resultate von *Carstens* haben den Vorteil der Berücksichtigung einer größeren Zahl von Spurenelementen.

Sowohl von russischen¹⁰³ als auch von amerikanischen¹⁰⁴ und norwegischen Geochemikern wurden die seltenen Leitelemente in verschiedenen Zinkblendevorkommen in guter Übereinstimmung der Ergebnisse festgelegt. Hochthermal gebildete Zinkblenden sind durch einen Mangan-, Kobalt- und Indiumgehalt charakterisiert, während der Gallium-

¹⁰⁰ *P. E. Auger*, Zoning and district variations of the minor elements in pyrite of Canadian Gold Deposits. *Econ. Geol.* **36**, 401 (1941).

¹⁰¹ *C. W. Carstens*, Ein neuer Beitrag zur geochemischen Charakteristik norwegischer Schwefelkiese. *Kong. norske Vidensk. Selsk., Forh.* **15**, 1 (1941).

¹⁰² *Fr. Hegemann*, Die geochemische Bedeutung von Kobalt und Nickel im Pyrit. *Z. angew. Mineral.* **4**, 121 (1943). — Vgl. auch *Fr. Rost*, ebenda **2**, 1 (1939).

¹⁰³ Siehe vor allem die Arbeiten von *N. M. Prokopenko* und Mitarbeitern über das Vorkommen von Indium in verschiedenen metallogenetischen Zyklen auf russischen Lagerstätten. *C. R. (Doklady) Acad. Sci. USSR* **31**, 16, 19, 22 (1941). *Bull. Acad. Sci. URSS., Ser. geol.* Nr. 2, 335, 341 (1938).

¹⁰⁴ *L. C. Graton* and *G. A. Harcourt*, Spectroscopic evidence on origin of ores of Mississippi Valley type. *Econ. Geol.* **30**, 800 (1935). — *R. E. Stoiber*, Minor elements in sphalerite. *Econ. Geol.* **35**, 501 (1940).

und Germaniumgehalt klein ist und Quecksilber sowie Thallium bei diesen Vorkommen nicht nachgewiesen werden kann. Niedrige Bildungstemperatur bildet die Voraussetzung für das Auftreten der zuletzt genannten Elemente. Diese Gesetzmäßigkeit ist bei ganz verschiedenen Fundorten feststellbar, wobei lokale Eigentümlichkeiten vorkommen können.

So ist bei norwegischen und amerikanischen Zinkblenden ein Indiumgehalt für mesothermale, bei russischen für hypothermale Bildung kennzeichnend. Alpine perimagnetische, auch apomagnetisch entstandene Vorkommen enthalten nach *Tornquist*¹⁰⁵ Arsen. Nach *Prokopenko* ist bei russischen Zinkblenden ein Indiumgehalt besonders bei dunklen, eisenreichen Varietäten zu finden, die arm an Germanium sind. Außerdem konnte *Prokopenko* Beziehungen des Indiumgehaltes zu granitischen bzw. granodioritischen Eruptivgesteinen feststellen. Norwegische Vorkommen enthalten nach *Oftedal*¹⁰⁶ Galliumgehalte in der Größenordnung von 0,1%, sofern sie nicht bei zu hoher Temperatur gebildet wurden. Manche Zinkblenden erwiesen sich als wismut- und kobalthaltig (norwegische Kontaktvorkommen).

Das Element Wismut kann sich im Bleiglanz außerordentlich anreichern, der dann nicht die gewöhnliche Spaltbarkeit nach dem Würfel, sondern eine solche nach dem Oktaeder erkennen läßt. Nach *Goldschmidt* kann Wismut auch in den Apatit eingehen infolge des ähnlichen Ionenradius von dreiwertigem Wismut und zweiwertigem Calcium.

Merkwürdige Gesetzmäßigkeiten wurden von *Borovik*¹⁰⁷ bezüglich des Gallium- und Vanadiningehaltes bei verschiedenen Zinnsteinvorkommen aufgezeigt. Er findet in pegmatitischen Bildungen Gallium, aber kein Vanadin, in solchen auf Quarzgängen Vanadin und nur selten Gallium.

Die Verteilung der Spurenelemente in marinen Sedimenten wird durch den Stoffhaushalt des Meeres geregelt.¹⁰⁸ Sehr wichtig ist die Frage der Uran- bzw. der Radiumanreicherung in bestimmten Tonsedimenten. Nach *Vernadsky*¹⁰⁹ ist die Stabilität von Uranylvanadaten bei Gegenwart von organischen Substanzen für die Urananreicherung maßgebend. Die

¹⁰⁵ A. *Tornquist*, Der Arsengehalt in ostalpinen apomagnetischen Blenden und Bleiglanzen. Verh. geol. Bundesanst. Nr. 9, 197 (1930).

¹⁰⁶ I. *Oftedal*, Untersuchungen über die Nebenbestandteile von Erzmineralein norwegischer Zinkblende führender Vorkommen. Skrift. Norske Vidensk. Akad. Oslo I. Math.-naturw. Kl. Nr. 8, 103 (1940).

¹⁰⁷ S. A. *Borovik* and J. D. *Gotman*, Content of rare and other elements in the casiterites of different genesis from USSR. C. R. (Doklady) Acad. Sci. USSR 23, Nr. 4, 351 (1939).

¹⁰⁸ K. *Kalle*, Der Stoffhaushalt des Meeres. Leipzig, 1943.

¹⁰⁹ W. J. *Vernadsky*, Geochemie. Leipzig, 1930. — Derselbe: Les problèmes de la Radiogéologie. Paris, 1935.

organischen Stoffe adsorbieren ebenso wie Kieselsäure- und Tonerdegele Uranverbindungen, wie sie in Form von Vanadaten in Sandsteinen verschiedener Fundorte festgestellt wurden.¹¹⁰

In den letzten Jahren wurden im Meerwasser genaue Bestimmungen des Uran-, Radium- und Thoriumgehaltes durchgeführt. Es ergab sich ein durchschnittlicher Gehalt von $1,5 \times 10^{-9}$ g Uran pro Gramm oder 1,5 mg Uran pro Kubikzentimeter Meerwasser.¹¹¹ Der Gehalt an Thorium¹¹² wurde zu weniger als 5×10^{-10} g, der von Radium¹¹³ im Durchschnitt zu 1×10^{-16} g pro Gramm Meerwasser festgelegt.

Dabei ist der Gehalt an Radium im Meerwasser 7mal geringer als dem Gleichgewicht Uran/Radium auf Grund des Urangehaltes des Meeres entspricht. Der Grund für diese Radiumarmut ist wahrscheinlich in der gleichzeitigen Ausfällung des Mutterelementes des Radiums, des Ioniums zusammen mit dem Eisenhydroxyd zu suchen. Durch eine ähnliche Ausfällung ist die Verarmung des Meeres an Thorium bewirkt, da das Thorium-Uran-Verhältnis im Meerwasser kleiner als 1 ist, während dasselbe in Sedimenten etwa 2,8 beträgt. Auf Ausfällungs- und Adsorptionserscheinungen beruhen wohl auch verhältnismäßig große Radiumkonzentrationen in Proben vom Meeresboden und in Oberflächenschichten von Mangankonkretionen in Tiefseesedimenten^{113 114}. Diese hohe Radiumkonzentration am Meeresboden ist für die Anreicherung des Tiefseewassers mit Radium-Emanation (Radon) verantwortlich. Dieser Radon-Gehalt ist im Meerwasser annähernd 10mal größer als seinem Gleichgewicht auf Grund des Radiumgehaltes des Meeres entspricht.¹¹⁵

Einige Elemente, wie das Jod, das Bor, das Quecksilber und wahrscheinlich auch das Fluor und Beryllium, sind nach der Zusammenstellung von *V. M. Goldschmidt* in Sedimenten häufiger als in Eruptivgesteinen. Beim Bor, Fluor und beim Quecksilber ist die Anreicherung in Sedimenten offenbar auf Entgasungsprodukte und Hydrothermalwassertätigkeit zurückzuführen.

¹¹⁰ Vgl. die Bildung der nordamerikanischen Uran-Vanadiumerze, der Carnotite. — *M. Perutz*, Radioactive Nodules from Devonshire, England. Z. Kristallogr., Mineral. Petrogr. **51**, 141 (1939). — *W. Schreiter*, V-haltige Kerne im Rotliegenden. Z. dtsh. geol. Ges. **1930**, 41.

¹¹¹ *F. Hermegeer* und *B. Karlik*, Die quantitative Bestimmung sehr kleiner Uranmengen und der Urangehalt des Meerwassers. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **144**, 217 (1934).

¹¹² *E. Foeyn*, *B. Karlik*, *H. Pettersson* and *E. Rona*, The Radioactivity of Seawater. Göteborgs Vetensk. Handl. **6**, Nr. 12, 1 (1939).

¹¹³ *H. Pettersson*, Manganese nodules and the chronology of the ocean floor. Göteborgs Vetensk. Handl. **6**, Nr. 8, 43 (1943).

¹¹⁴ *C. S. Piggot*, Radium content of ocean bottom sediments. Amer. J. Sci. **225**, 229 (1933).

¹¹⁵ *R. D. Evans*, *A. F. Kip* and *E. G. Moberg*, The Radium an Radon content of Pacific water, life and sediments. Amer. J. Sci. **36**, 192 (1938).

Im Sedimentzyklus folgt das Beryllium den tonigen Substanzen und reichert sich im Rückstand von Graniten und Syeniten an.¹¹⁶

Zirkonium findet sich vorwiegend in klastischen Sandsedimenten wegen der Widerstandsfähigkeit des wichtigsten, zirkoniumhaltigen Minerals Zirkon.

Eine Reihe von neuen Arbeiten über seltene Elemente in Sedimenten liegt von *G. Carobbi* und Mitarbeitern vor.¹¹⁷ Hervorgehoben seien die Kupferanreicherungen in tonigen Sedimenten des toskanischen Apennin, die vielleicht auf Adsorptionswirkungen des Tones beruhen. In bauxitischen Roterden aus Istrien konnte *C. Minguzzi*¹¹⁸ neben sehr hohen Titangehalten auch hohe Konzentrationen von Vanadin (0,15% V_2O_5) und Chrom (0,37 g Cr_2O_3) neben Gallium, Germanium, seltenen Erdmetallen, Zirkonium, Hafnium, Molybdän, Wolfram, Platinmetallen, Arsen und Antimon feststellen.

Für den Vorgang der Stoffsonderung bei der Sedimentation ist vor allem der Grad der Wasserstoffionenkonzentration und die Höhe des herrschenden Oxydo-Reduktionspotentials maßgebend. Auf die einfachste Formel gebracht, wird als Ausdruck hierfür das sog. Ionenpotential als Verhältnis zwischen Ionisierungszustand und Ionenradius radius (*Cartledge* 1928)¹¹⁹ mit Erfolg von *Goldschmidt* in der geochemischen Erforschung der Sedimentation angewendet. Stoffe mit mittlerem Ionenpotential lagern in wäßriger Lösung Hydroxylradikale an und werden infolge Hydrolyse als Hydroxyde niedergeschlagen (beispielsweise Cer und Titan). Außerdem ist beim Sedimentationsvorgang das ausgeprägte Sorptionsvermögen toniger Sedimente gegenüber den Alkalimetallen: Kalium, Lithium, Rubidium, Cäsium, sowie das Mitreißvermögen der Hydroxyde von Eisen und von Mangan für Schwermetalle (Pb, Zn, Cu) und für Komplexionen (As, Se, Mo) wesentlich. Besondere Anreicherungen von Selen, Arsen und Blei finden sich in sedimentären Eisenmineralien, von Molybdän in Mangansedimenten, von Zink, Cadmium, Indium und Wismut in Meeresphosphatablagerungen (eine besondere Indiumkonzentration in Eisenspat) und von Vanadin,

¹¹⁶ *R. Pieruccini*, Determinazione spettrografica del berillio in alcune rocce sedimentarie dell' appennino tosco-emiliano. *Spectrochim. Acta* (Berlin) **2**, 269 (1943).

¹¹⁷ *G. Carobbi* e. *R. Pieruccini*, Dosatura spettrografica del rame in alcune rocce sedimentarie dell' Appennino toscano ed emiliano. *Atti R. Accad. d'Italia, Cl. Fis. Mat.* **14**, 161 (1943).

¹¹⁸ *C. Minguzzi*, Geochemica applicata: sopra i costituenti minori dei „fanghi rossi“ provenienti dalla lavorazione delle bauxiti istriane. *La Chimica* **19** (1943), **21**, Nr. 2, 1.

¹¹⁹ *G. H. Cartledge*, The Ionic Potential and related Properties. *J. Amer. chem. Soc.* **50**, 176 (1928).

Uran, Molybdän und Kupfer in bituminösen Substanzen (Faulschlamm-bildungen).¹²⁰

Ein Gebiet von ganz besonderem Reiz ist das Studium der geochemischen Verhältnisse in Mineralquellen und Thermen unter dem Gesichtspunkt der Spurensuche. Bedeutungsvolle Beziehungen ergeben sich zwischen dem Gehalt der seltenen Elemente bei den Thermen und bei den Mineral- bzw. Erzlagerstätten eines bestimmten Gebietes.

Es besteht die Frage, ob alle Spurenelemente, die in den Mineral- und Erzvorkommen enthalten sind, in ähnlicher Verteilung auch bei den Thermalquellen desselben Gebietes nachgewiesen werden können oder nicht. Klassische Ansätze zu einer zusammenhängenden Darstellung der Beziehungen zwischen der Entstehung von Erzlagerstätten und der Tätigkeit von unterirdischen Thermalwässern wurden schon frühzeitig von *A. Daubree*¹²¹, *De Launay*¹²² und *Posepny*¹²³ aufgestellt. In Österreich ist im Gebiet von Badgastein eine dankbare Erforschungsmöglichkeit der Beziehungen von Thermalquellen zu den mineral- und erzführenden Klüften der benachbarten Goldlagerstätten im Radhausberg gegeben. Bisherige Untersuchungen ergaben bereits bestimmte Zusammenhänge, wie das Vorkommen von Fluorit auf den Erzgängen und in den Thermalspalten und das Auftreten von anderen charakteristischen hydrothermalen seltenen Mineralien im Gebiete des Radhausberges.^{124 125}

Von größtem Interesse sind auch Untersuchungen, die an verschiedenen deutschen radioaktiven Mineralwässern durchgeführt wurden und einen erheblichen, zum Teil unerwarteten Radiumgehalt nachweisen konnten.^{126 127} Insbesondere die Ergebnisse über den Radiumgehalt von

¹²⁰ Siehe über Vanadin: *K. Jost*, Über den Vanadiumgehalt der Sedimentgesteine und sedimentären Lagerstätten. *Chem. d. Erde* **7**, 177 (1932). — *A. Archangelsk* und *E. W. Kopcenova*, Über die organische Substanz, den Phosphor und das Vanadium in den Ablagerungen des Schwarzen Meeres. *Bull. Acad. Sci. URSS* **1930**, 205.

¹²¹ *A. Daubree*, *Les eaux souterraines à l'époque actuelle*. Paris. 1887.

¹²² Die Forschungen von *L. de Launay*, *Traité de gites minéraux métallifères* (Paris 1913), sind noch immer grundlegend für weitere Forschungen.

¹²³ *F. Posepny*, Über die Genesis der Erzlagerstätten. *Berg- u. hüttenmänn. Jb. Montan. Hochschule Leoben* **43**, 1 (1895).

¹²⁴ *A. Tornquist*, Mineralquellen und Minerallagerstätten in den Ostalpen. *Mitt. Geolog. Ges. Wien* **21**, 1 (1928).

¹²⁵ Gegenwärtig ist eine größere Untersuchung im Arbeitsprogramm des neuerstandenen Forschungsinstitutes von Badgastein unter der Leitung von Prof. Dr. *F. Scheminzyk* im Gange.

¹²⁶ *C. Genser*, Radioaktive Heilquellen in Deutschland. *Z. dtsch. geol. Ges.* **1933**, 482. — Derselbe: Über die Entstehung und die Natur radioaktiver Quellen. *Geol. Rdsch.* **23**, 188 (1932).

¹²⁷ *J. H. Born*, Das Vorkommen von Radium in nord- und mitteldeutschen Tiefenwässern. *Naturwiss.* **43**, 739 (1935).

Tiefenwässern *H. J. Borns*¹²⁷ sind für den Gehalt von Steinsalz an Radium bzw. Blei und Helium und für die Frage der Blaufärbung des Steinsalzes von Bedeutung.

Auch vom Gesichtspunkt der Heilwirkung der Thermen ist eine quantitative Erfassung der darin enthaltenen Spurenelemente erstrebenswert und das um so mehr, da vielfach nur veraltete Analysen vorhanden sind. Das Konzentrationsverhältnis der seltenen Elemente der Mineralquellen und ihrer mineralischen Absätze kann ein Maßstab für die geochemischen Verhältnisse ausklingender magmatischer Tätigkeit sein und in diesem Fall auch den Differenzierungszustand der letzten Ausläufer magmatischer Restlösungen kennzeichnen.¹²⁸ In dieser Hinsicht liegt vor allem eine wichtige Arbeit von *L. Strock*¹²⁹ vor, welcher das Konzentrationsverhältnis seltener Elemente im Vergleich zu ihrer durchschnittlichen Konzentration in der Lithosphäre spektralanalytisch bestimmt. Bemerkenswert sind Strontium- und Lithiumanreicherungen¹³⁰ in Heilquellen, ein Berylliumnachweis¹³¹ in Quellabsätzen und zahlreiche Bestimmungen von Gallium in Thermen.¹³² Durch die Feststellung dieser Elemente läßt sich vielleicht auch entscheiden, ob das betreffende Thermalwasser als juveniles Wasser angesprochen werden kann oder nicht. In dieser Beziehung ist auch der Nachweis von Schwermetallen im Mineralwasser von Bedeutung.¹³³

Im Anschluß an Forschungen des bedeutenden russischen Geochemikers *Vernadsky*¹³⁴ wurde die Bedeutung der lebenden Organismen in der Biosphäre für den Kreislauf der chemischen Elemente und auch für eigenartige Anreicherungen seltener Elemente erkannt. Durch die Tätig-

¹²⁸ *P. Keßler*, Die Beziehungen von Erzgängen, Tektonik und Vulkanismus zu den bekannten Heilbädern in Süddeutschland. *Z. prakt. Geol.* **35**, 33, 55 (1927). — *R. Delkeskamp*, Fortschritte auf dem Gebiete der Erforschung von Mineralquellen. *Z. prakt. Geol.* **16**, 401 (1908).

¹²⁹ *L. W. Strock*, Geochemical Data on Saratoga Mineral Waters—Applied in deducing a new Theory of their Origin. Saratoga Spa Nr. 14 (1944). — *L. W. Strock* and *S. Drexler*, Geochemical study of Saratoga mineral water. *J. opt. Soc. America* **31**, 167 (1941).

¹³⁰ *J. Knett*, Die strontiumreichste Heilquelle der Welt? Bad Einöd in Steiermark. Österreichs Kurorte und Heilquellen **1923**, H. 12, 1. — *L. Fresenius* und *R. Fresenius*, Untersuchungen einiger Wiesbadener Quellen. *Jb. Nass. Ver. Naturk.* **83**, 27 (1936).

¹³¹ *A. Rezek* und *K. Tomić*, Beryllium im Sediment des Mineralwassers der Tempel-Quelle in Rohitsch-Sauerbrunn. *Der Balneologe* **9**, 9 (1942).

¹³² *J. Bardet*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **157**, 224 (1913). — *K. Kuroda*, Das Vorkommen von Gallium in den Mineralquellen von Japan. **15**, 234 (1940).

¹³³ *E. Abrahamczik*, Zur Bestimmung geringer Mengen von Schwermetallen in Wässern. *Mikrochem.* **25**, 228 (1938).

¹³⁴ *W. J. Vernadsky*, Geochemie. Leipzig. 1930. — *G. Berg*, Das Leben im Stoffhaushalt der Erde. Leipzig. 1936. — *H. G. Backlund*, Zum Werden-gang der Erze. *Geol. Rdsch.* **32**, 60 (1941).

keit von Lebewesen werden solche Konzentrationen im Erdöl, in Ölschiefern und besonders in Kohlen bewirkt. Im Erdöl sind vor allem Kobalt, Nickel und Vanadin¹³⁵, ferner Uran und Radium¹³⁶ angereichert, ebenso in Ölschiefern Vanadium¹³⁷ und in bituminösen Schiefern Uran und Radium.¹³⁸ In Steinkohlen sind zahlreiche seltene Elemente in einer Menge enthalten, die weit über ihrem durchschnittlichen Gehalt in der Erdrinde liegt. *V. M. Goldschmidt*¹³⁹ hat vor allem beim Germanium (in englischen Steinkohlen bis zum 1600fachen Gehalt gegenüber dem in Gesteinen), ferner beim Arsen, Wismut, Gold, Silber, Rhenium und Beryllium auffallend hohe Anreicherungen gefunden. Für diese Konzentrationen sind sowohl primäre Anreicherungsvorgänge in den Pflanzen als auch sekundäre, wie Auslaugung der leichtlöslichen Stoffe bei der Vermoderung pflanzlicher Substanzen in Humusböden und Adsorptions- bzw. Reduktionswirkungen der Kohle auf die in den zirkulierenden Lösungen enthaltenen Elemente maßgebend.

Das Jod, welches ein typisch disperses Element ist¹⁴⁰, zeigt auffällige Konzentrationen in den Salpeterlagerstätten arider Gebiete und kommt auch in Salzlagern und erdölführenden Horizonten zusammen mit Salz in beachtlichen Mengen vor.¹⁴¹

¹³⁵ *F. Heide*, Naturwiss. **26**, 693 (1938). — *A. Treibs*, Chlorophyll und Häminderivate in organischen Mineralstoffen. Z. angew. Chem. **49**, 682 (1936).

¹³⁶ *W. Salomon-Calvi*, Radiumreiche Erdölsohlen. S.-B. Heidelberger Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. **1931**. — *K. G. Bell*, *C. Goodman* and *W. L. Whitehead*, Radioactivity of sedimentary rocks and associated petroleum. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists **24**, 1529 (1940). — Bezüglich Uran: *V. Unkovskaja*, Détermination de faibles quantités d'uranium par le procédé de fluorescence. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS **29**, 380 (1940).

¹³⁷ *G. G. Bergmann*, Vanadium in Ölprodukten und bituminösen Gesteinen. C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS **29**, 108 (1940). — *G. Assarsson*, Vanadiumgehalt der schwedischen Ölschiefer und das Auftreten des Vanadiums. Geol. Fören. Stockholm Förh. **63**, 182 (1941).

¹³⁸ *L. M. Kurbatow*, Die Radioaktivität der Dictyonemaschiefer. 17. Int. Geol. Kongr. (1937) Moskau **4**, 549 (1940).

¹³⁹ *V. M. Goldschmidt* und *Cl. Peters*, Über die Anreicherung seltener Elemente in Steinkohlen. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-naturwiss. Kl. **3**, 371 (1933). — *V. M. Goldschmidt*, Über das Vorkommen des Germaniums in Steinkohlen und Steinkohlenprodukten. Ebenda Fachgr. IV **1**, 398 (1930). — *V. M. Goldschmidt*, Rare Elements in Coal Ashes. Ind. Eng. Chem., analyt. Edit. **27**, 1000 (1935).

¹⁴⁰ *Vernadsky*, Geochemie a. a. O.

¹⁴¹ *J. Roeber*, Der Jodgehalt der deutschen Salzlagerstätten. Jb Halleschen Verbandes f. d. Erforsch. d. mitteldtsch. Bodenschätze **16**, 129. N. F. 1938. — Vgl. zu Jod: *Th. v. Fellenberg* et *G. Lunde*, Contribution à la géochimie de l'iode. Norsk. geol. Tidsskr. **9**, 48 (1926). — *K. Krejci-Graf*, Fortschritte der Ölgeologie. Geol. Rdsch. **26**, 1 (1935). — *H. Seifert*, Geochemische Tarnung in anomalen Mischkristallen. Z. Kristallogr., Mineral. Petrogr., Abt. B **45**, 191, (1934).

Eine merkwürdige asphaltartige Substanz, der sog. Thucholith, ist ein kohlenstoffreiches Gemenge mit Titan, Uran, Thorium, Vanadin, seltenen Erdmetallen und flüchtigen Bestandteilen (CO, CO₂, CH₄, H, N, Edelgase), das merkwürdigerweise in geologisch alten Pegmatitgängen (Kanada)¹⁴² und auf Erzlagerstätten (Boliden)¹⁴³ vorkommt.

Die Entstehungsweise dieser sonderbaren Substanz ist umstritten. Während einige Forscher (*H. V. Ellsworth* und *A. H. Labunzoff*)¹⁴⁴ eine anorganische Entstehung annehmen, bringt *H. S. Spence*¹⁴⁵ die Bildung des Thucholiths in Zusammenhang mit dem Auftreten von ölhaltigen Bruchzonen in den kanadischen Pegmatiten. Durch Zersetzung des Erdöls im Kontakt mit Uranpecherz soll sich das vorliegende Produkt gebildet haben. Jedenfalls spricht der bedeutende Vanadinegehalt für organische Herkunft, und *H. Backlund* glaubt daher, die Vorkommen in Nordschweden nach seiner Granitisationstheorie auf Umwandlung kohligler Alaunschiefer zurückführen zu können.¹⁴⁶

Von Wichtigkeit für das „Abfangen“ von Vanadium, vielleicht auch von anderen seltenen Elementen, ist die Komplexbildung mit hochmolekularen organischen Stoffen, unter denen vor allem die Porphyrine zu nennen sind, die sowohl aus Chlorophyll als auch aus tierischen Derivaten entstehen können und als Komplexverbindungen eine große Beständigkeit und Widerstandsfähigkeit aufweisen.

Die Anreicherung des Vanadiums im Erdöl und in Ölschiefen ist nach *A. Treibs*¹⁴⁷ und *E. Bader*¹⁴⁸ auf eine Komplexbildung dieses Elements mit Porphyrinen zurückzuführen. In ähnlicher Weise kann auch das Gallium als Porphyrinkomplexsalz angereichert werden, wie das bei einem bestimmten hydrothermalen Kalkspatvorkommen von Deutsch-Altenburg an der Donau bei Wien von mir festgestellt wurde.¹⁴⁹ Hierbei ist eine schön karminrote Komplexverbindung in bestimmten Zonen

¹⁴² *H. V. Ellsworth*, Titano-thucholite, a remarkable primary carbon mineral from the vicinity of Parry Sound. Ontario. Amer. Mineralogist **13**, 419 (1928).

¹⁴³ *G. Aminoff*, A Titano-Thucholite from the Boliden mine. Geol. Fören. Stockholm Förh. **65**, 31 (1943).

¹⁴⁴ *A. H. Labunzoff*, Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol. **1927**, 617.

¹⁴⁵ *H. S. Spence*, remarkable occurrence of thucholite and oil in a pegmatite dyke, parry sound district. Ontario. Amer. Mineralogist **15**, 499 (1930).

¹⁴⁶ Nach persönlichen Mitteilungen von Prof. *H. Backlund*.

¹⁴⁷ *A. Treibs*, l. c. — Vgl. auch: *W. A. Usspenski* und *A. J. Gorskaja*, Natur (Priroda) **27**, Nr. 7/8, 15 (1938).

¹⁴⁸ *E. Bader*, Vanadin in organogenen Sedimenten. Zb. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A **1937**, 164.

¹⁴⁹ *H. Haberlandt*, Porphyrinkomplexverbindungen als färbende Einlagerungen in hydrothermalen Kalkspatkristallbildungen. Wiener Chemikerztg. **47**, 80 (1944).

von Kalkspatkristallen eingelagert, die sich durch charakteristische Banden im Absorptionsspektrum und durch Emissionsbanden im Fluoreszenzspektrum (im filtrierte ultravioletten Licht) zu erkennen gibt. Das Gallium wurde mit Hilfe des Bogenspektrums sowohl durch Herrn Dr. *Rollwagen* in München als auch unabhängig davon in Wien einwandfrei nachgewiesen. Eine besondere Bedeutung kommt der Anreicherung seltener Stoffe durch Mikroorganismen zu. Solche Vorgänge spielen auch bei der Ausscheidung mineralchemischer Bildungen in Thermalquellen eine Rolle. So wahrscheinlich bei dem manganhaltigen „Reissacherit“-Sediment in den Thermalquellen von Badgastein, in dem zahlreiche seltenere Elemente festgestellt wurden.¹⁵⁰ Besonders in Faulschlammbildungen finden sich interessante Elementanreicherungen, wie im Mansfelder Kupferschiefer Konzentrationen von Molybdän und Rhenium. Da nach *H. Schneiderhoehn*¹⁵¹ bei der Entstehung dieser Schiefer Schwefelbakterien maßgebend beteiligt waren, müßten diese Spurenelement-Konzentrationen unter diesem Gesichtspunkt untersucht werden. Jedenfalls können die erwähnten Metalle durch den reichlich sich bildenden Schwefelwasserstoff als Sulfide niedergeschlagen werden.

Die neueste praktische Anwendung des Vorkommens von Spurenelementen in Pflanzen ist eine geochemische Aufsuchmethode von Erzlagerstätten mit Hilfe „*bodenanzeigender*“ Pflanzen auf Grund des Gehaltes der Pflanzenaschen an Metallen.¹⁵² Schon frühzeitig wurde das Galmeiveilchen (*Viola calaminaria*) mit einem Zinkgehalt bis über 4% in der Asche als Anzeiger von Zinklagerstätten erkannt. Eine weitere Zinkpflanze ist *Thlaspi calaminare* mit einem Zinkgehalt bis zu 21% ZnO in der Asche. Kupferanzeigend sind einige Laubmoose, und zwar *Mielichhoferia nitida* und *Scopeliphila ligulata*. In Pflanzen, welche auf Beryllium führenden Böden der Insel Elba vorkommen, zeigt sich ein deutlicher Berylliumgehalt. Molybdän wurde in Pflanzen im Bereiche des Ottawa-Flusses in der Nähe von Molybdänlagerstätten gefunden, während Pflanzen außerhalb dieser Vorkommen frei von Molybdän waren. Diese

¹⁵⁰ *E. Dittler* und *E. Abrahamczik*, Über die mineralischen Absätze der Gasteiner Thermen. Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A 1938, 201. — *H. Haberlandt*, Über die Anreicherung seltener Elemente in mineralchemischen Bildungen durch Beimengungen organischer Herkunft. Forsch. u. Fortschr. 20, 154 (1944).

¹⁵¹ *H. Schneiderhoehn*, Erzführung und Gefüge des Mansfelder Kupferschiefers. Metall u. Erz 23, 143 (1926).

¹⁵² *O. v. Linstow*, Bodenanzeigende Pflanzen. Abh. preuß. Geol. Land.-Anst. N. F. H. 114, 1—246 (1929). — *St. v. Thyssen*, Geochemische und pflanzenphysiologische Zusammenhänge im Lichte der angewandten Geophysik. Beitr. angew. Geophysik 10, 35 (1942). — *Fr. W. Freise*, Pflanzen als Anzeichen für Erzlagerstätten. Z. prakt. Geol. 43, 109 (1935).

Tatsachen wurden von schwedischen Forschern aufgegriffen und geochemische Prospektionsmethoden ausgearbeitet.¹⁵³

In Finnland wurde von *K. Rankama*¹⁵⁴ der Nickelgehalt von Pflanzaschen aus dem Bereich einiger finnischer Nickellagerstätten untersucht, wobei der Gehalt von Pflanzen auf Böden mit und ohne Glazialmoränenschutt als Zwischenunterlage verglichen wurde. Dabei ergab sich einwandfrei eine größere Konzentration an Ni in Pflanzen auf moränenfreien Böden über den Nickellagerstätten. Auf Grund einer umfangreichen Untersuchung konnte *J. Babicka*¹⁵⁵ eine bedeutende Anreicherung von Gold in Schachtelhalmen aus dem Bereiche böhmischer Goldvorkommen feststellen, und zwar bis zu 610 g in der Tonne, während Schachtelhalme außerhalb der Lagerstätten kein Gold enthielten. Zwischen Geochemie und Biochemie liegt hier ein merkwürdiges Grenzgebiet vor, dessen nähere Erforschung der Zukunft vorbehalten bleibt.

Nachtrag bei der Korrektur:

Eine Reihe von eingelaufenen Arbeiten ausländischer Forscher, die im Text nicht mehr berücksichtigt werden konnten, sollen hier noch genannt werden.

Asl. Kvalheim und *L. W. Strock*, Spectrochemical Determination of Scandium in Silicate Rocks. *Spectrochim. Acta* **1**, 221 (1939).

L. W. Strock, Quantitative spectrographic Determination of minor Elements in Zinc Sulphide Ores. *Americ. Inst. Min. Metallurg. Eng. Techn. Publ. No. 1866*. New York. April 1945.

E. S. Larsen und *N. B. Keevil*, The Distribution of Helium and Radioactivity in Rocks III. *Amer. J. Sc.* **240**, 204 (1942).

N. B. Keevil, *A. R. Keevil*, *N. W. Ingham* und *G. P. Crombie*, Causes of Variations in Radioactivity Data. *Amer. J. Sc.* **241**, 345 (1943).

C. Osborne Hutton, The nuclei of pleochroic Haloes. *Amer. J. Sc.* **245**, 154 (1947).

V. Fr. Hess, Über die von den Gammastrahlen des Quincy-Granites hervorgerufene Ionisation. *Act. Phys. Austr.* **1**, 7 (1947).

L. H. Ahrens, Quantitative spectrochemical Examination of the minor Constituents in Pollucite. *Amer. Mineralog.* **30**, 616 (1945).

Geochemical Studies on the Rarer Elements (Lithium, Thallium, Rubidium) in South African Minerals and Rocks. *Transact. Geol. Soc. S. Africa XLVIII*, 75, 207 (1945).

¹⁵³ *St. Landergren*, Om spektralanalytiska metoder och deras användning vid malmundersökningar och malmprospektering. *Tekn. Tidsskr. Bergvetenskap* **1939**, 65. — *H. Lundberg*, New Techniques in Geoeploration. *Mining and Metallurgy* **22**, 257 (1941). — *Th. Vogt*, Verschiedene Arbeiten in Kong. norske Vidensk. Selsk., *Forh.* **16** (1943). — *St. v. Thyssen*, Geochemische und pflanzenphysiologische Zusammenhänge im Lichte der angewandten Geophysik. *Beitr. angew. Geophysik* **10**, 35 (1942).

¹⁵⁴ *K. Rankama*, On the Use of trace Elements in some Problems of practical Geology. *C. R. Soc. geol. de Finlande* **14**, 90 (1940). — Derselbe: Über eine neue Prospektionsmethode. *Geol. Rdsch.* **32**, 575 (1942).

¹⁵⁵ *J. Babicka*, Gold in Lebewesen. *Mikrochem.* **31**, 201 (1943).