



HARALD G. DILL  
BERTHOLD WEBER

# Die Oberpfälzer Flussspat-Anthologie

„Bunte Steine“ prägen die Region  
und ihre Menschen um den Wölsenberg



Verlag  
Heinz Späthling



**Deutschland  
(Germany)**

**Wölsendorf**

München



Geographische Lage der Oberpfälzer Flußspatreviere und Absatzgebiete des Flußspates nach Böhmen

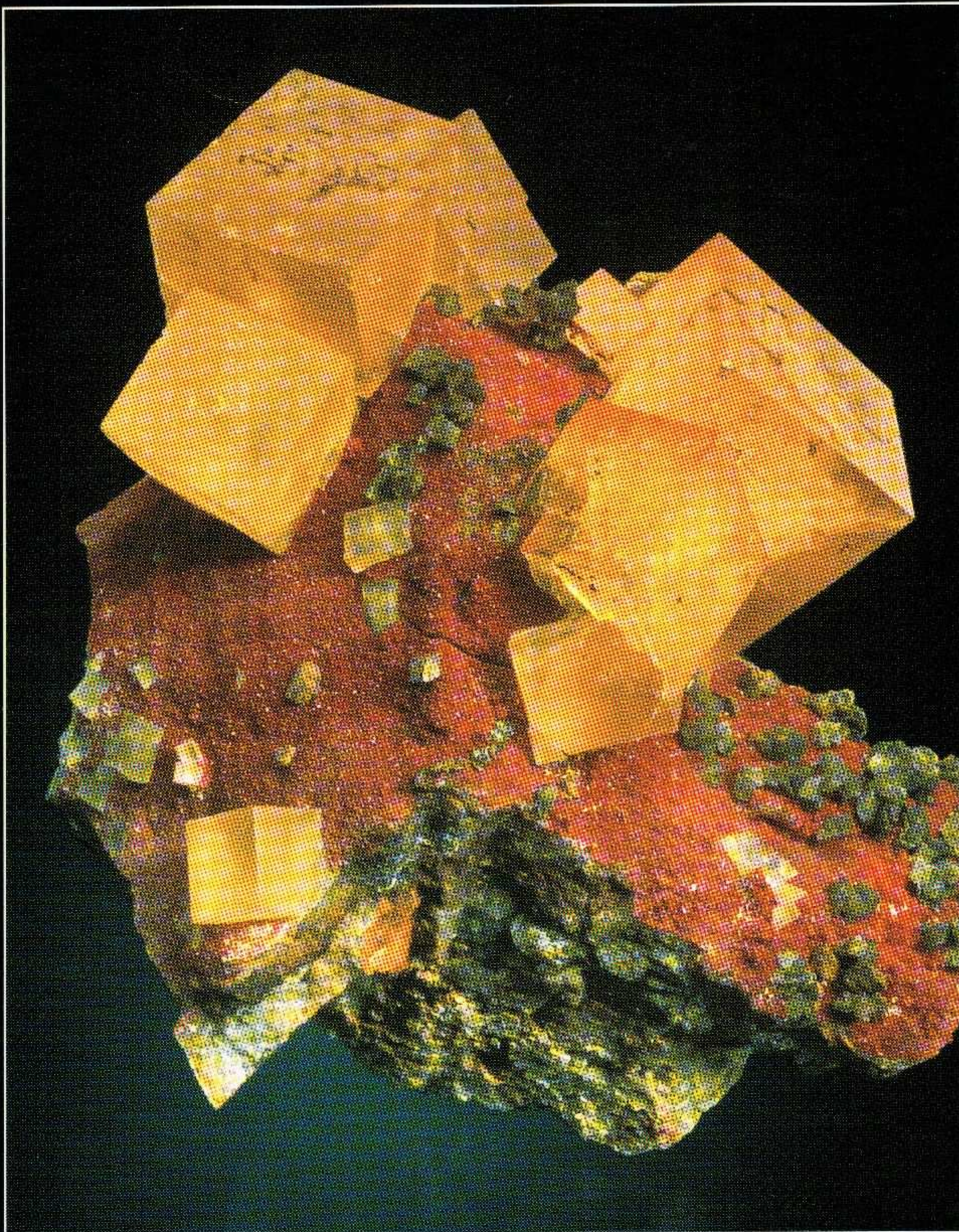
# Fluorite

Afrika  
Amerika

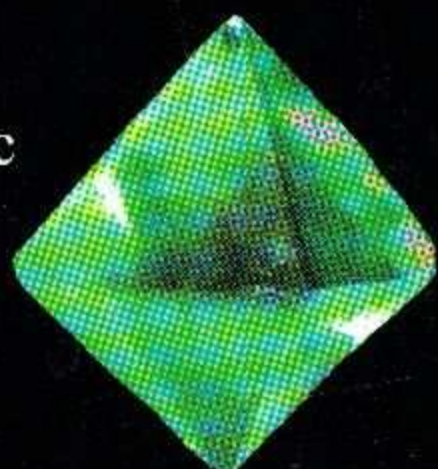
der Welt

Asien  
Europa

extraLapis No. 35



Spektakulär: Neufunde am Mt. Blanc  
Vielfältig und edel: Fluorit aus China  
Regenbogenfluorit aus dem Erzgebirge



Ganz klar: Fluorite aus Dalnegorsk  
Aliens? – Ein Neufund aus Namibia  
Die Klassiker der Vereinigten Staaten

***Demonstration***

***CaF<sub>2</sub> ist weiß***



Andere Namen	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Flussspat</li> <li>■ Calciumfluorid</li> </ul>
Chemische Formel	CaF <sub>2</sub>
Mineralklasse	Halogenide 3.AB.25 (8. Auflage: III/A.08) nach Strunz 09.02.01.01 nach Dana
Kristallsystem	kubisch
Kristallklasse; Symbol nach Hermann- Mauguin	hexakisoktaedrisch $4/m \bar{3} 2/m$
Farbe	in reiner Form farblos, gelb, grün, rot, violett auch schwärzlich
Strichfarbe	weiß
Mohshärte	4
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	3,2
Glanz	Glasglanz
Transparenz	durchsichtig bis undurchsichtig
Bruch	muschelig bis splittrig
Spaltbarkeit	vollkommen nach {111}
Habitus	kubische Kristalle und ihre Kombinationen; körnige, massige Aggregate
Häufige Kristallflächen	{001}, {111}
Zwillingsbildung	Durchkreuzungszwillinge nach (111)
<b>Kristalloptik</b>	
Brechungsindex	n=1,433 bis 1,448
Doppelbrechung	keine
<b>Weitere Eigenschaften</b>	
Schmelzpunkt	1392 °C <sup>[1]</sup>
Chemisches Verhalten	wird durch Schwefelsäure gelöst
Radioaktivität	manchmal durch eingewachsene Uranminerale
Besondere Kennzeichen	blaue bis blaugrüne Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Tribolumineszenz



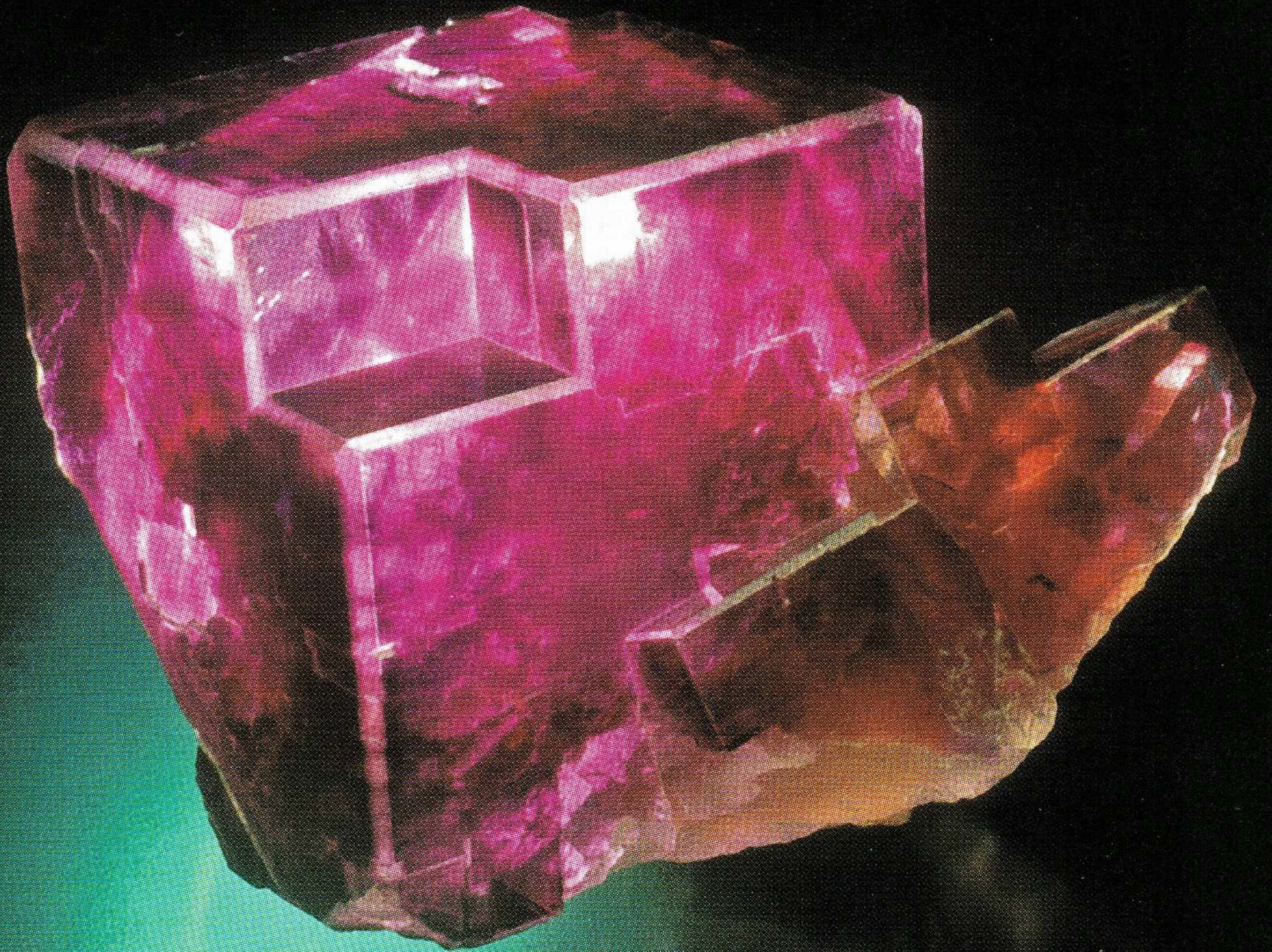












# Kristallformen und Aggregate



Würfel {100}



Würfel {100}



Oktaeder {111}



Oktaeder {111}



Würfel und  
Rhombendodekaeder  
{100}, {110}



Würfel und Oktaeder  
(Kuboktaeder) {100}, {111}



Oktaeder, Würfel und  
Rhombendodekaeder  
{111}, {100}, {110}



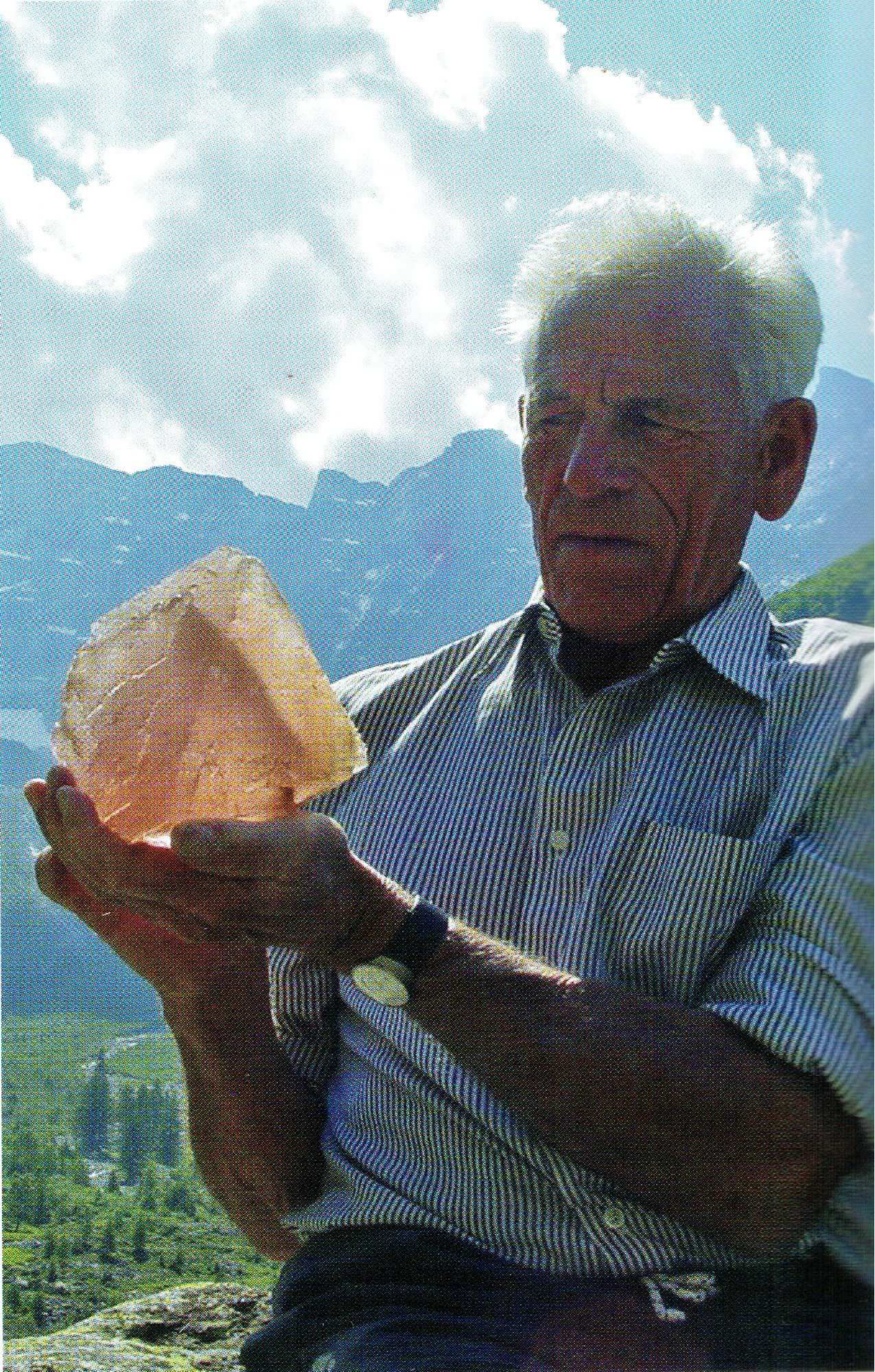
Rhombendodekaeder,  
Oktaeder, Würfel {110},  
{111}, {100}



Kugelförmiger Fluorit



Traubenförmiger Fluorit







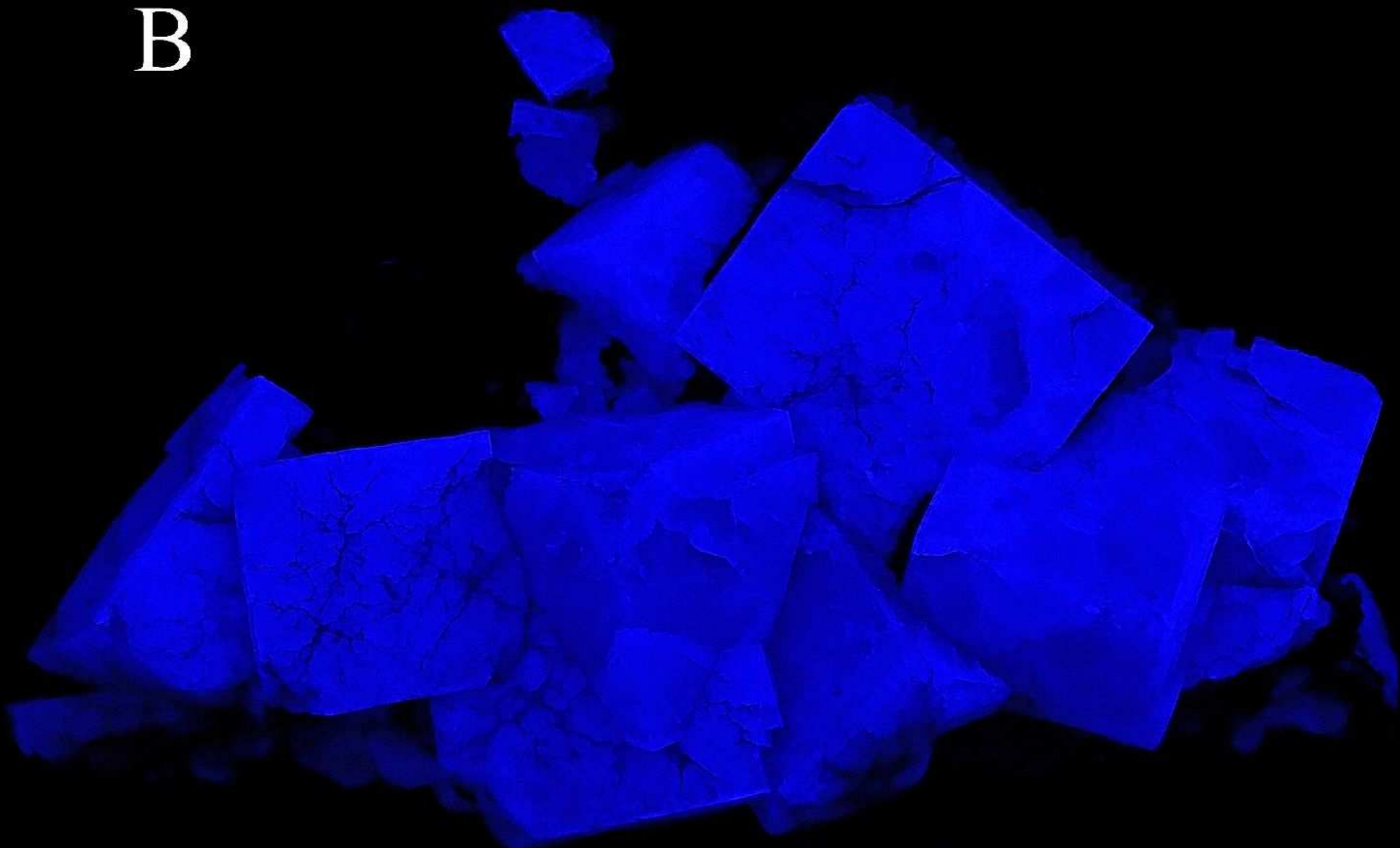
Farbe	Farbursache	Bearbeiter und Literatur
blau	Eisen ( $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ ) plus Kupfer Cu	Przibaum (1953)
	Kolloidales Calcium	Allen (1952), Mackenzie et al. (1971), Braithwaite et al. (1973), Calas (1995)
	Mit Yttrium vergesellschaftete Chromophoren und Farbzentren	Calas (1972), Bill et al. (1973)
	Seltene-Erden-Elemente (SEE)	Calas (1995)
braun	Organische Verbindungen	Calas et al. (1976)
	Mangan (Mn) in unterschiedlichen Wertigkeiten $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Mn}^{3+}$ , Thorium	Kempe 1994
gelb	Europium ( $\text{Eu}^{2+}$ )	Przibaum (1938)
	Fe plus SEE	Przibaum (1953)
	Sauerstoff-Fluor-Verbindungen ( $\text{OF}_2$ oder O)	Neuhaus et al. (1967)
	Ozon ( $\text{O}_3$ oder $\text{O}_3$ -Zentren)	Bill et al. (1978), Trinkler et al. (2005)
gelbgrün	Mit Yttrium und Cer - vergesellschaftete Chromophoren und Farbzentren	Bill et al. (1978) Allen (1952)
grün	Kolloidales Calcium $\text{Fe}^{2+}$ , plus Mn, Chrom, Nickel, oder Kupfer	Przibaum (1953)
	Samarium ( $\text{Sm}^{2+}$ )	Bill et al. (1978)
	Samarium ( $\text{Sm}^{3+}$ )	Bailey et al. (1974)
orange	Mangan ( $\text{Mn}^{2+}$ )	Bailey et al. (1974)
rosa bis rötlich	Eisen ( $\text{Fe}^{3+}$ )	Przibaum (1953)
	Chrom plus Mangan ( $\text{Mn}^{3+}$ )	Przibaum (1953)
	Yttriumoxid ( $\text{YO}_2$ )	Bill et al. (1967, 1978)
	Organische Verbindungen	Joubert et al. (1991)
violett bis schwarz	Kolloidales Calcium	Allen (1952)



A



B



# *Fluoreszenz- test*

*UV-A = 380 - 315*

*UV-B = 315 - 280*

*UV-C = 280 - 200*

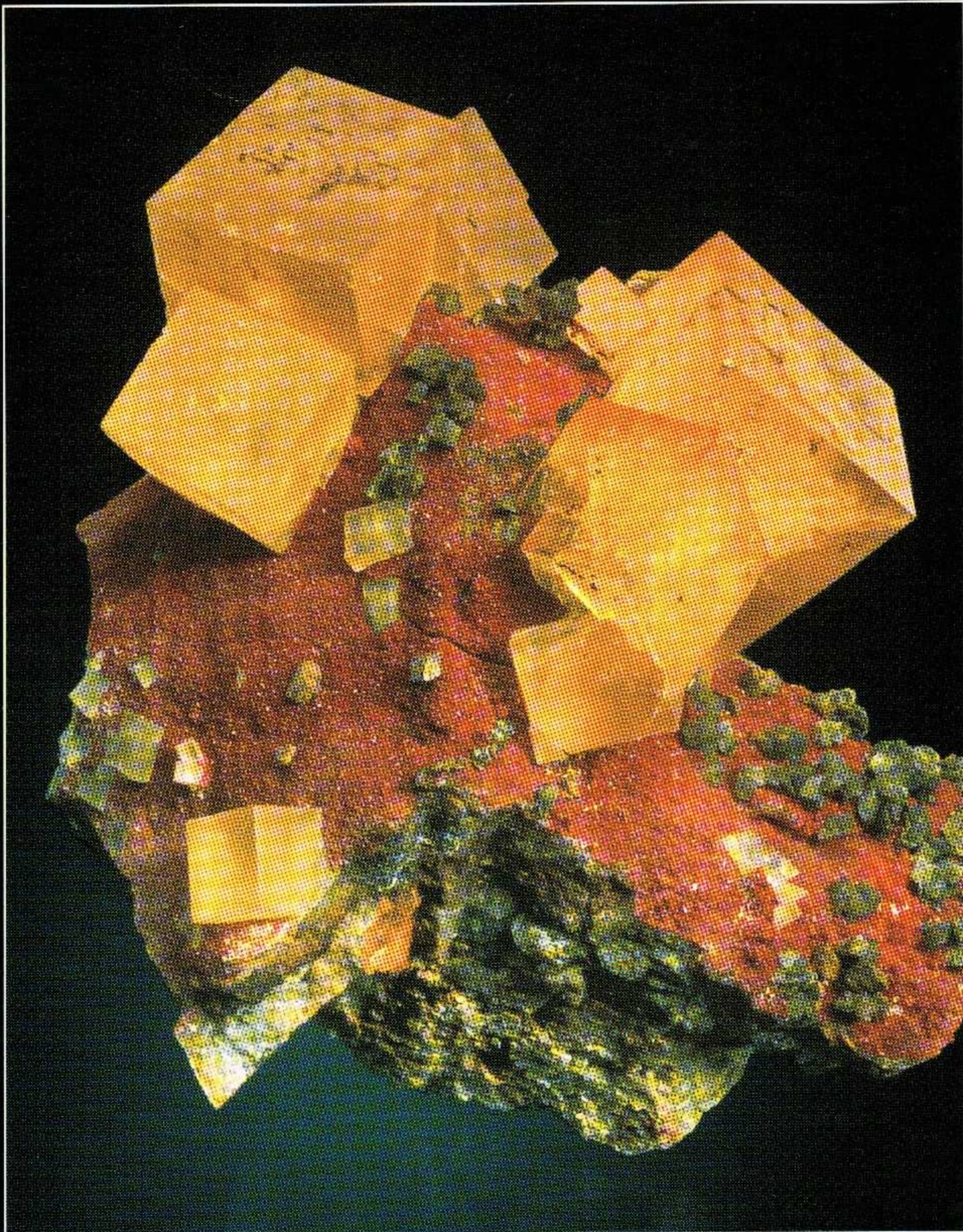
# Fluorite

Afrika  
Amerika

der Welt

Asien  
Europa

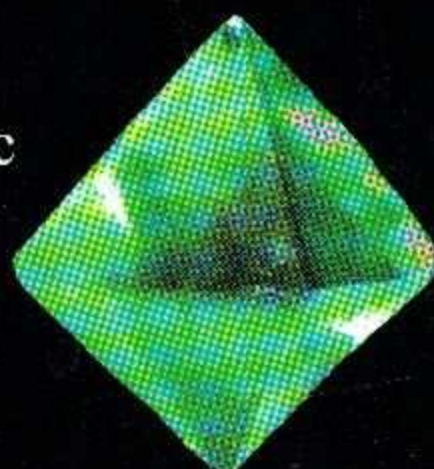
extraLapis No. 35



Spektakulär: Neufunde am Mt. Blanc

Vielfältig und edel: Fluorit aus China

Regenbogenfluorit aus dem Erzgebirge



Ganz klar: Fluorite aus Dalnegorsk

Aliens? – Ein Neufund aus Namibia

Die Klassiker der Vereinigten Staaten

## Farbvariationen



Violett



Blauviolett



Hellblau



Blaugrün



Hellgrün



Gelb



Orange



Rot



Rosa



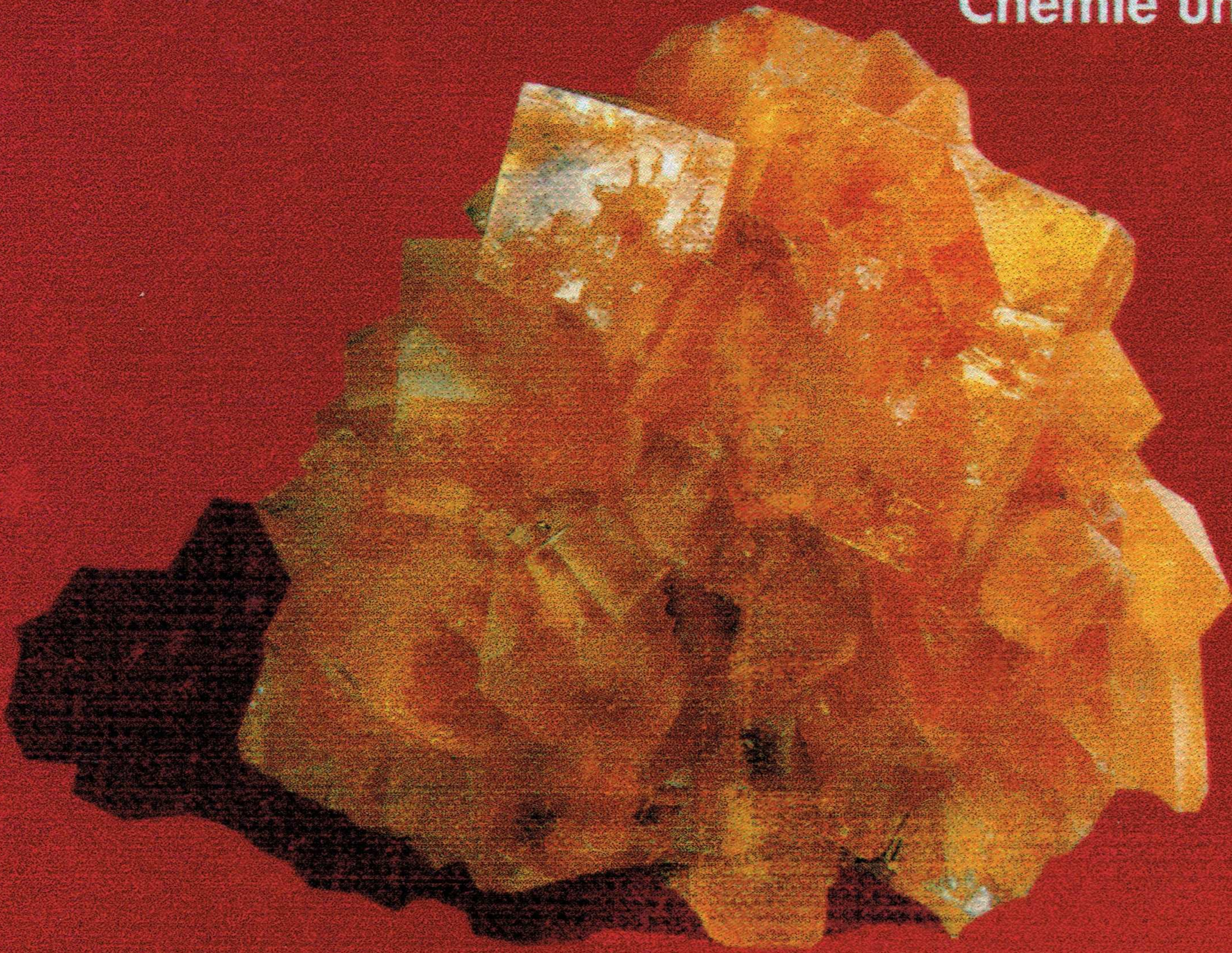
Farblos

Sekundarstufe II

---

# Chemie

Physikalische Chemie  
Chemie und Umwelt



Gymnasium

---

Gesamtschule

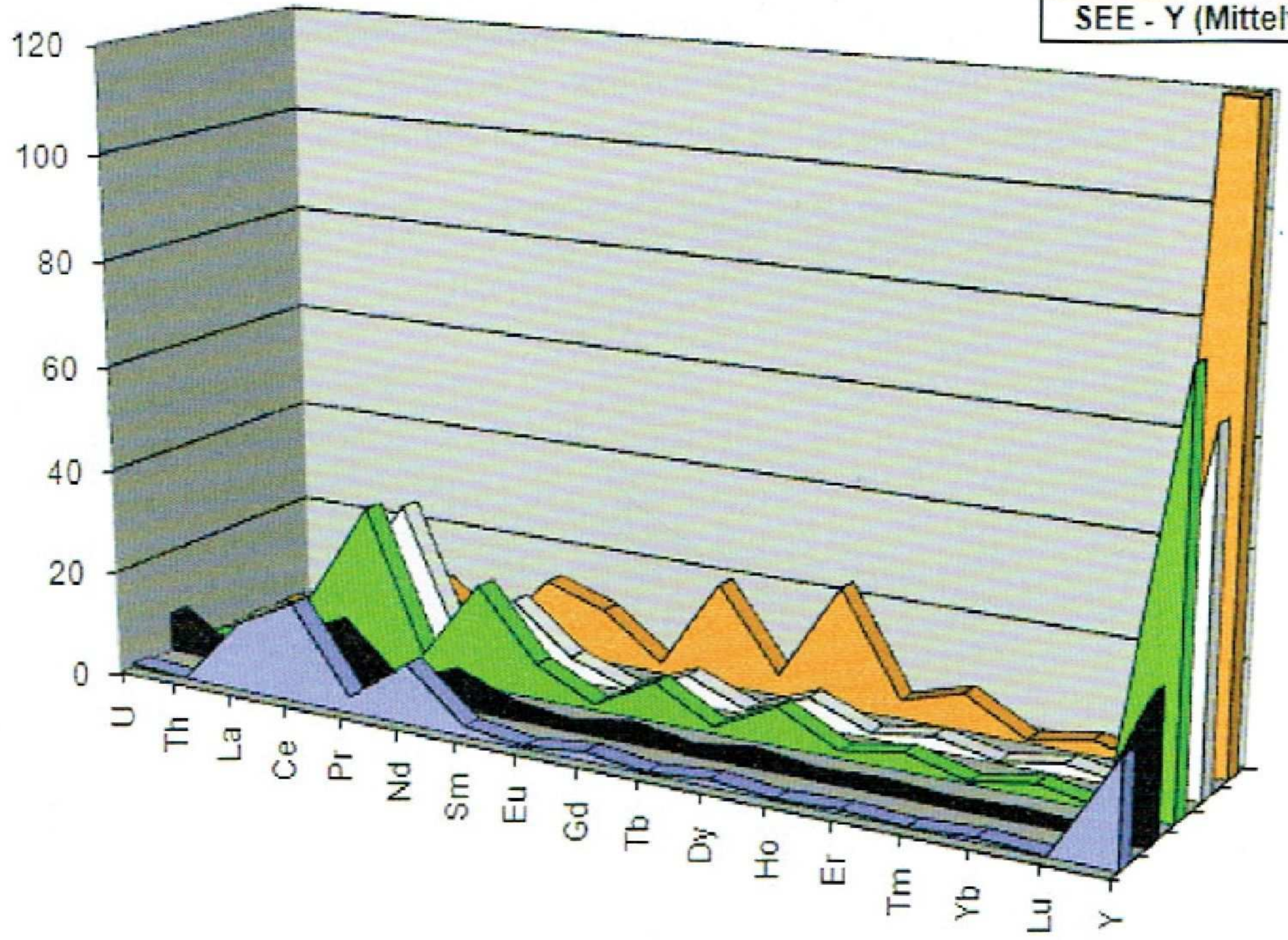


VOLK UND WISSEN



SEE - Y (Mittelwert/ ppm)

- Honigspat
- Weißspat
- Grünspat
- Stinkspat
- Blauspat



Die Gehalte an Seltenen-Erden-Elementen, Yttrium, Uran und Thorium aufgetragen entlang der y-Achse in ppm (=Gramm pro Tonne) gegen die Farbvarietäten des Flussspates. Der gelbe Honigspat weist z.B. die höchsten Yttriumgehalte auf, wogegen der schwarze Stinkspat an nahezu allen Spurenelementen verarmt ist, bei Gehalten meist unter 20 ppm (ppm= Gramm pro Tonne)





*Stinkspat mit einer parkettartigen Struktur und Durchdringungsverzwilligung. Bildbreite 12 cm, Grube Johannesschacht.*



*Schwarzer Stinkspat alterniert mit weißem Fluorapatit, Baryt und Quarz in einem steil einfallenden Spaltengang mit salbandparallelen Lagen- und Bänderchen, die eine pulsierende, mehrphasige Abscheidung der Mineralisation dokumentieren. Grube Marienschacht.*

Quartzite, Devonian, New York



Shale, Devonian, New York

# Color Centers, Associated Rare-Earth Ions and the Origin of Coloration in Natural Fluorites

H. Bill<sup>1</sup> and G. Calas<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Département de Chimie Physique, Université de Genève,  
30 Quai Ernest-Ansermet – 1211 Genève 4, Switzerland

<sup>2</sup> Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au C.N.R.S.,  
Université Pierre et Marie Curie, 75230 Paris Cedex 05, France

**Abstract.** Natural colored fluorites were studied by means of optical absorption and electron paramagnetic resonance (EPR). Complex centers involving rare-earth ions and/or oxygen give rise to the various colors observed. These include yttrium-associated *F* centers (blue), coexisting yttrium and cerium-associated *F* centers (yellowish-green), the (YO<sub>2</sub>) center (rose) and the O<sub>3</sub><sup>-</sup> molecule ion (yellow). Divalent rare-earth ions also contribute to the colorations, as for instance Sm<sup>3+</sup> (green fluorites), or they are at the origin of strong fluorescence observed (Eu<sup>2+</sup>). Strong irradiation of the crystals with ionizing radiation leads to coagulation of color centers, and to precipitation of metallic calcium colloids. There is probably no simple relation connecting the coloration and the growth process of the crystal. Thermal stability studies, however, have allowed to partially classify the colors as being of primary or secondary origin.

## Introduction

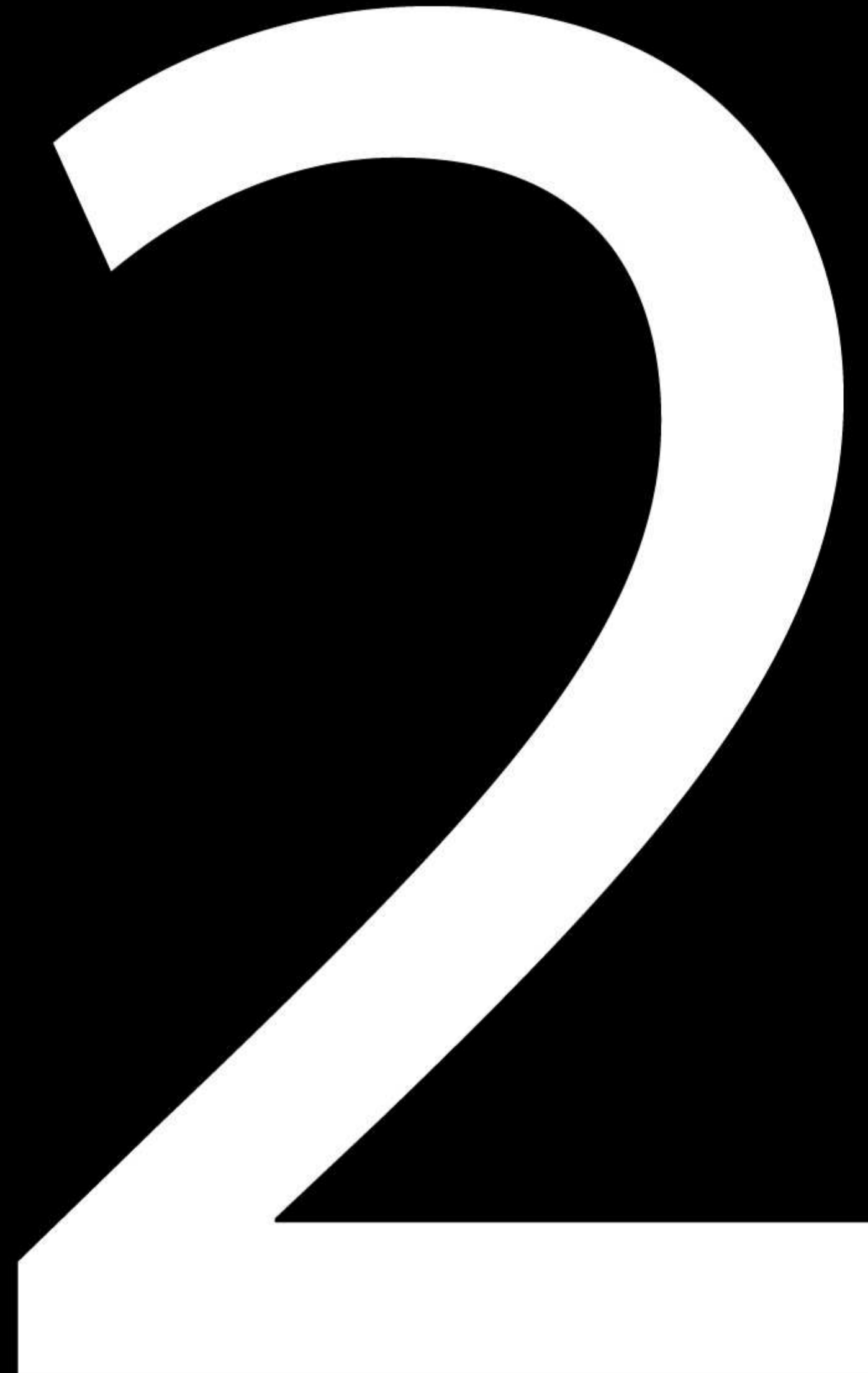
Natural fluorites are probably the minerals which exhibit the largest variety of colors. Several theories have been proposed to explain the cause of these colorations since the first studies on this subject (see, e.g., Przibram, 1953; MacKenzie and Green, 1971). Invariably, however, it turned out that there is no unique cause, and that much more experimental information was needed before really reliable theoretical foundations could be constructed.

The availability of good synthetic single crystals exhibiting a wide range of optical transparency, and the increasing interest in the spectroscopic properties of pure and doped  $\text{CaF}_2$  has led to a rapid increase of the experimental research work done in this field. Numerous technical applications have resulted, such as solid-state lasers ( $\text{CaF}_2$  doped with  $\text{Sm}^{2+}$  was the second successful laser material discovered), and more recently photochromic materials and infrared up-converters. Our understanding of color centers is now reasonably good (Hayes, 1974). However, interaction between these and rare-earth ions is a matter of considerable complexity.







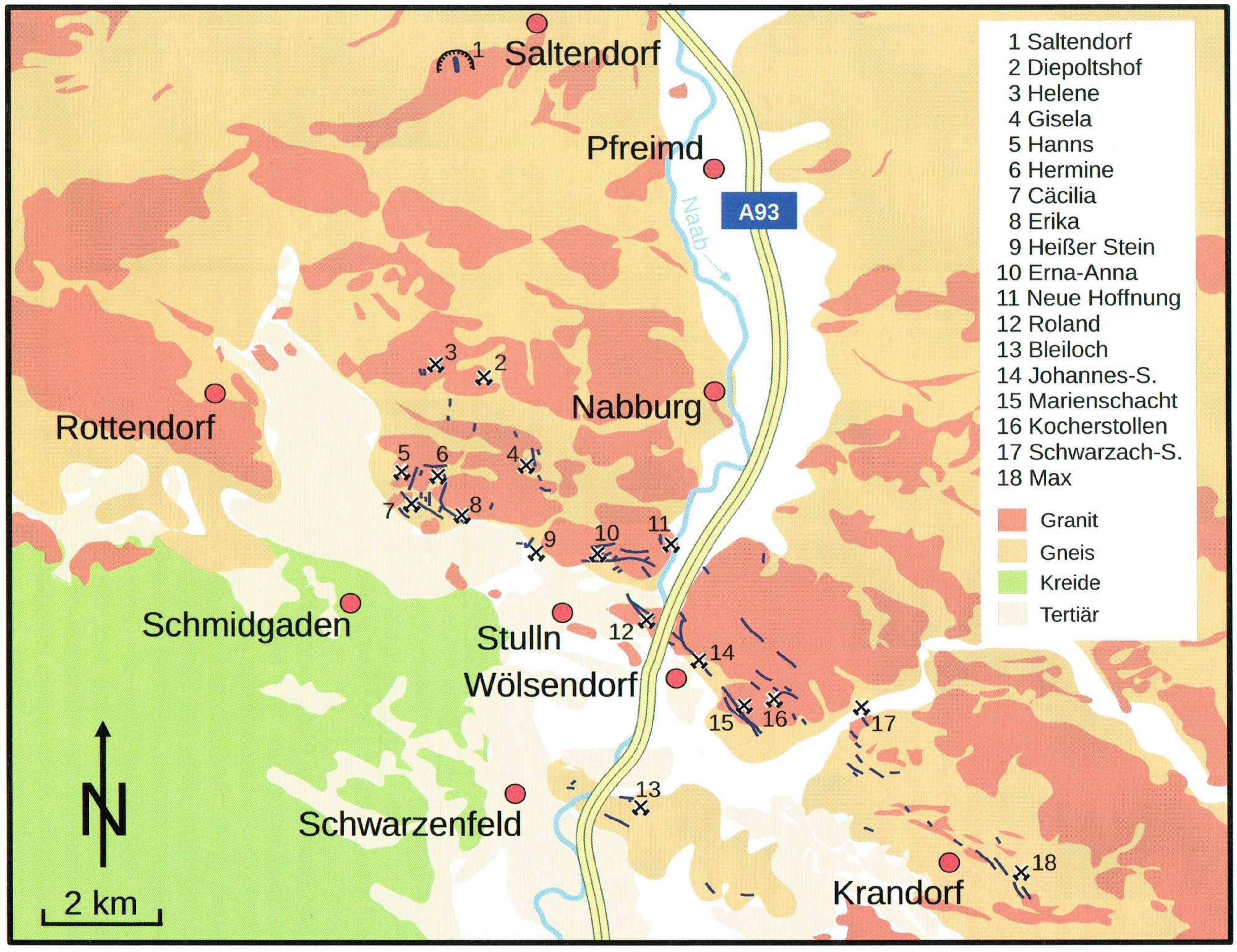






*Der Johannesschacht war ein imposantes Bergwerk, in welchem bis auf 115 m Teufe Flussspat gewonnen wurde und der auch durch seine Uranführung bekannt war (Quelle: Archiv Koller)*







## Säure-Spat

-> 97 % Fluorit, < 1.5 % Si, < 0.1% S

Flusssäure-Herstellung mittels Reaktion von Flussspat mit Schwefelsäure für organische und anorganische fluorführende chemische Verbindungen, elementares Fluor, synthetischen Kryolit (Hall-Heroult Prozess im Bereich der Aluminiumherstellung), Holzimprägnation ...

## Chemie-Spat

95 -96 % Fluorit, < 3.0 % Si, < 0.1% S

Glasproduktion, Email (Schmelzpunkterniedrigung), Glasfaser, Zement (hier auch niedrigerer  $\text{CaF}_2$ -Gehalt von 50 % bis 60 % möglich, Schweißelektroden, Fritten, Glasuren (Verwendung als Fluss- und Trübungsmittel), Gläser für Linsen und Prismen in der Spektroskopie. Farbige Varietäten sind in Sammlerkreisen beliebt und können auch als Halbedelstein verwendet werden, wenn auch nicht im Gebrauchsschmuck (Ringe, Ketten), da die Härte des Flussspates zu gering ist und das geschliffene Material zerkratzt werden würde.

## Metallurgischer Spat

> 60 % Fluorit, < 0.5 % Pb, < 0.3% S

Flussmittel bei der Stahl- und Gusseisenerzeugung, Herabsetzung des Schmelzpunktes

Quelle: Dill (2010b)

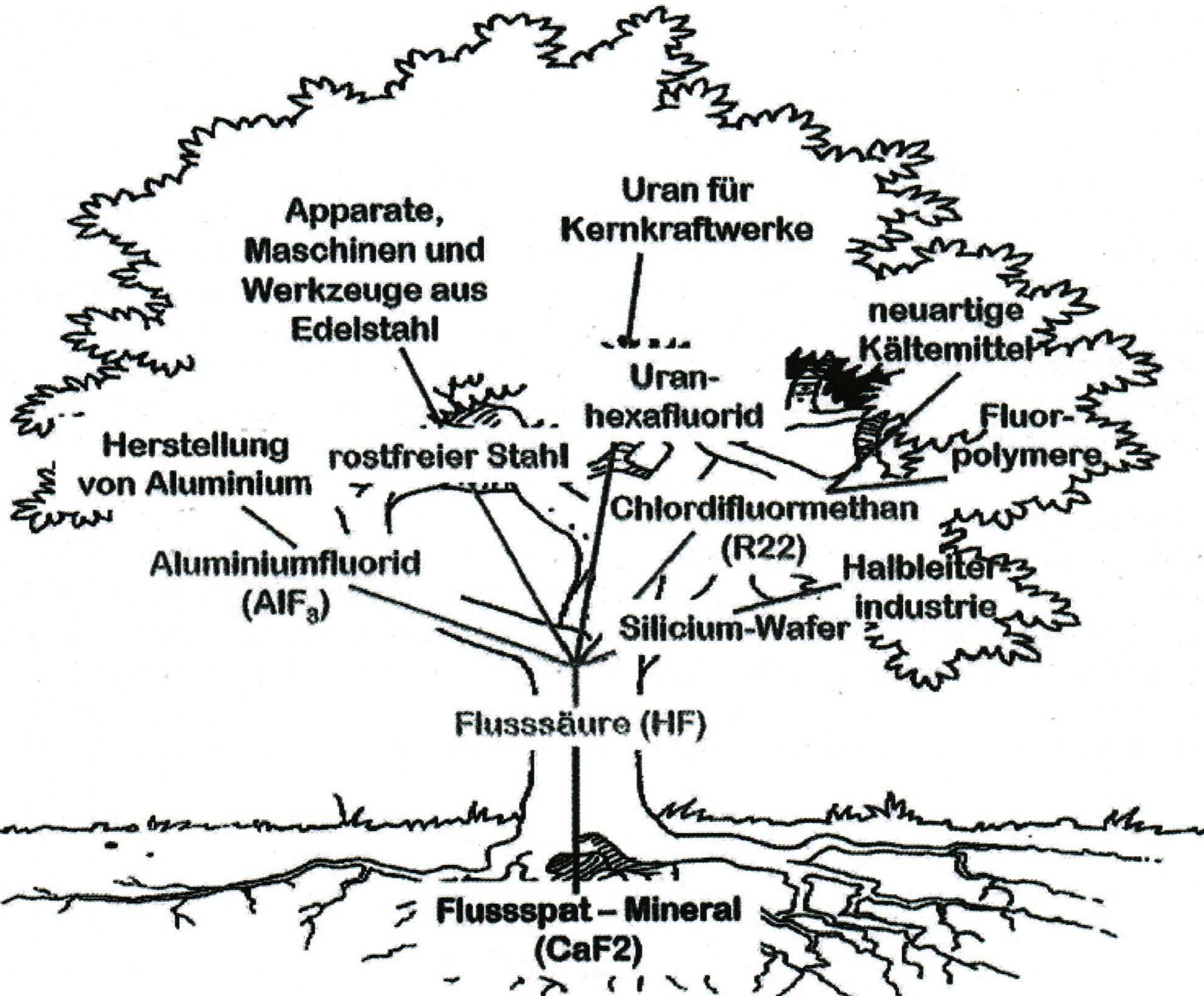


# Flußspatwerk Pfeiffer

Nabdw  
Frey



Das Bergbau-Unternehmen Pfeiffer & Frey zeigte bei einer Gewerbeausstellung seine unterschiedlichen Spatsorten (Quelle: Archiv Koller)



Apparate,  
Maschinen und  
Werkzeuge aus  
Edelstahl

Uran für  
Kernkraftwerke

neuartige  
Kältemittel

Uran-  
hexafluorid

Fluor-  
polymere

Herstellung  
von Aluminium

rostfreier Stahl

Chlordifluormethan  
(R22)

Halbleiter-  
industrie

Aluminiumfluorid  
( $AlF_3$ )

Silicium-Wafer

Flusssäure (HF)

Flussspat - Mineral  
( $CaF_2$ )



Ätzpolitur mit Flußsäure



Glasätze mit Flußsäure,  
Ätzkante mit Golddekor



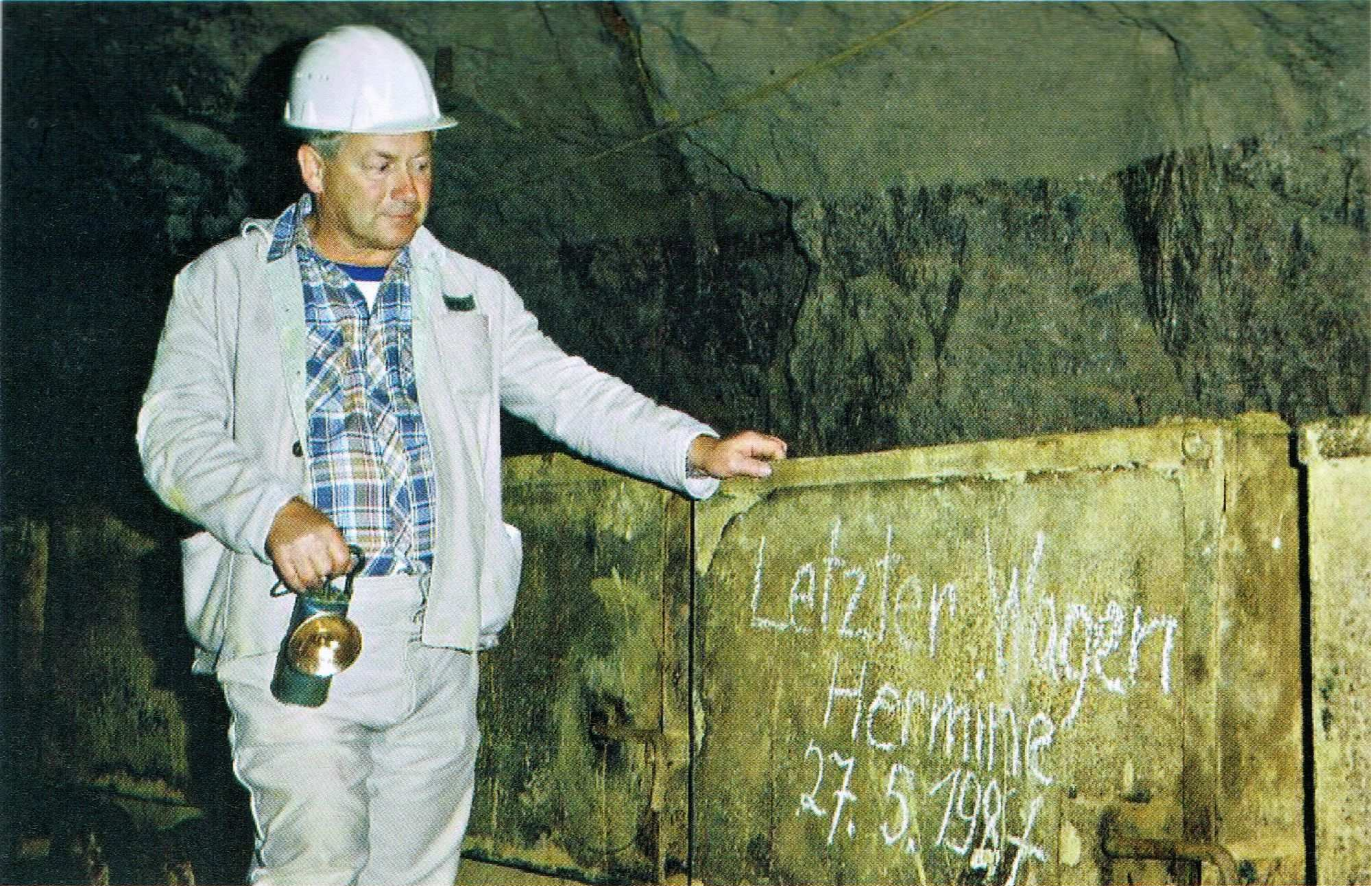
**Milchglas, Fluorverbindung  
als Trübungsmittel**











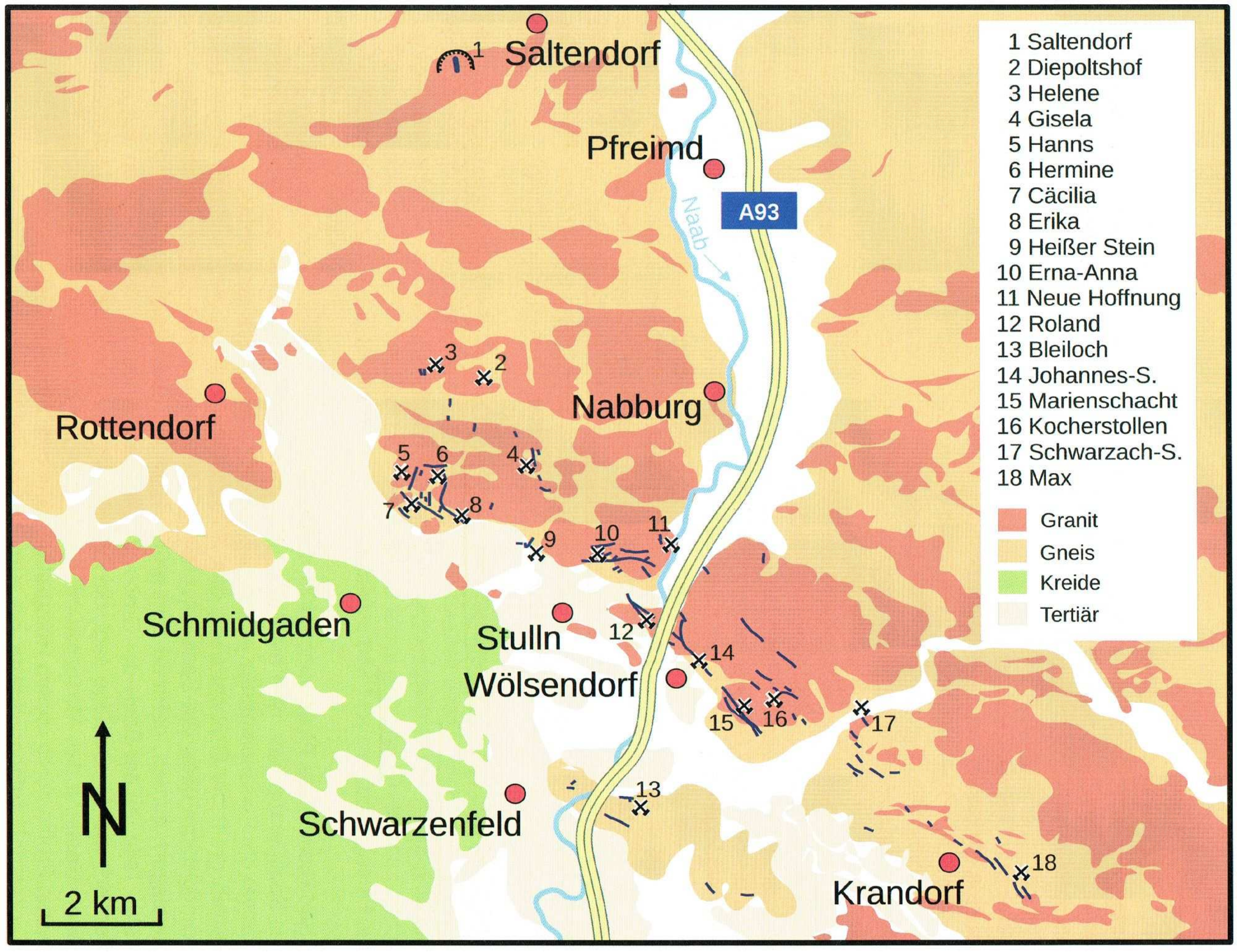
*Der letzte Hund verlässt die Hermine am 27.5.1987. Steiger H. Neidl gibt ihm das Geleit (Quelle: Frau Fethke)*

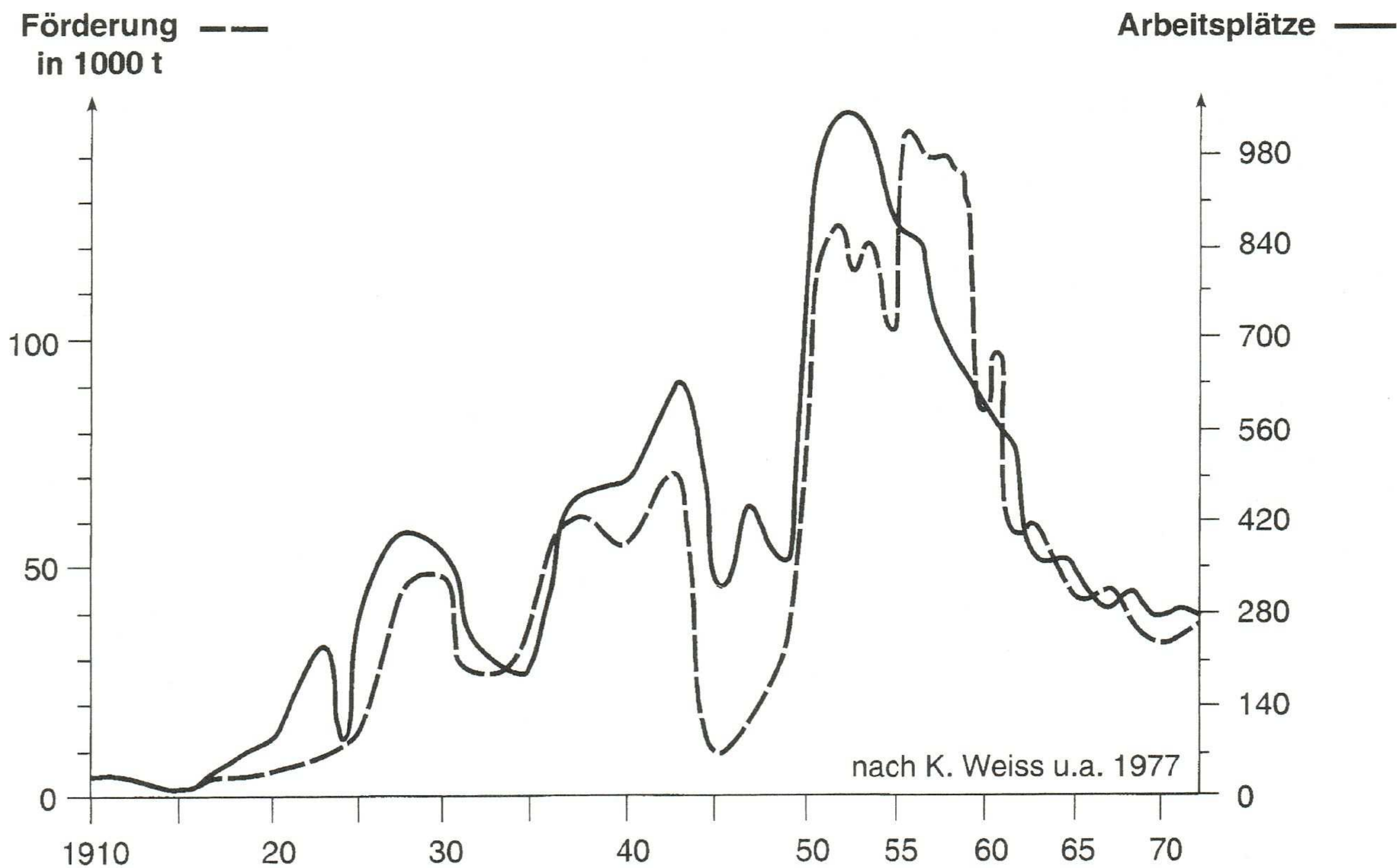


*Derber Flussspat mit unterschiedlichen grünen und weißen Farbtönen übergehend in würfelförmigen gelbbraunen Honigspat. Grube Hermine*



Letzter Wagen  
Hermine  
27.5.1987





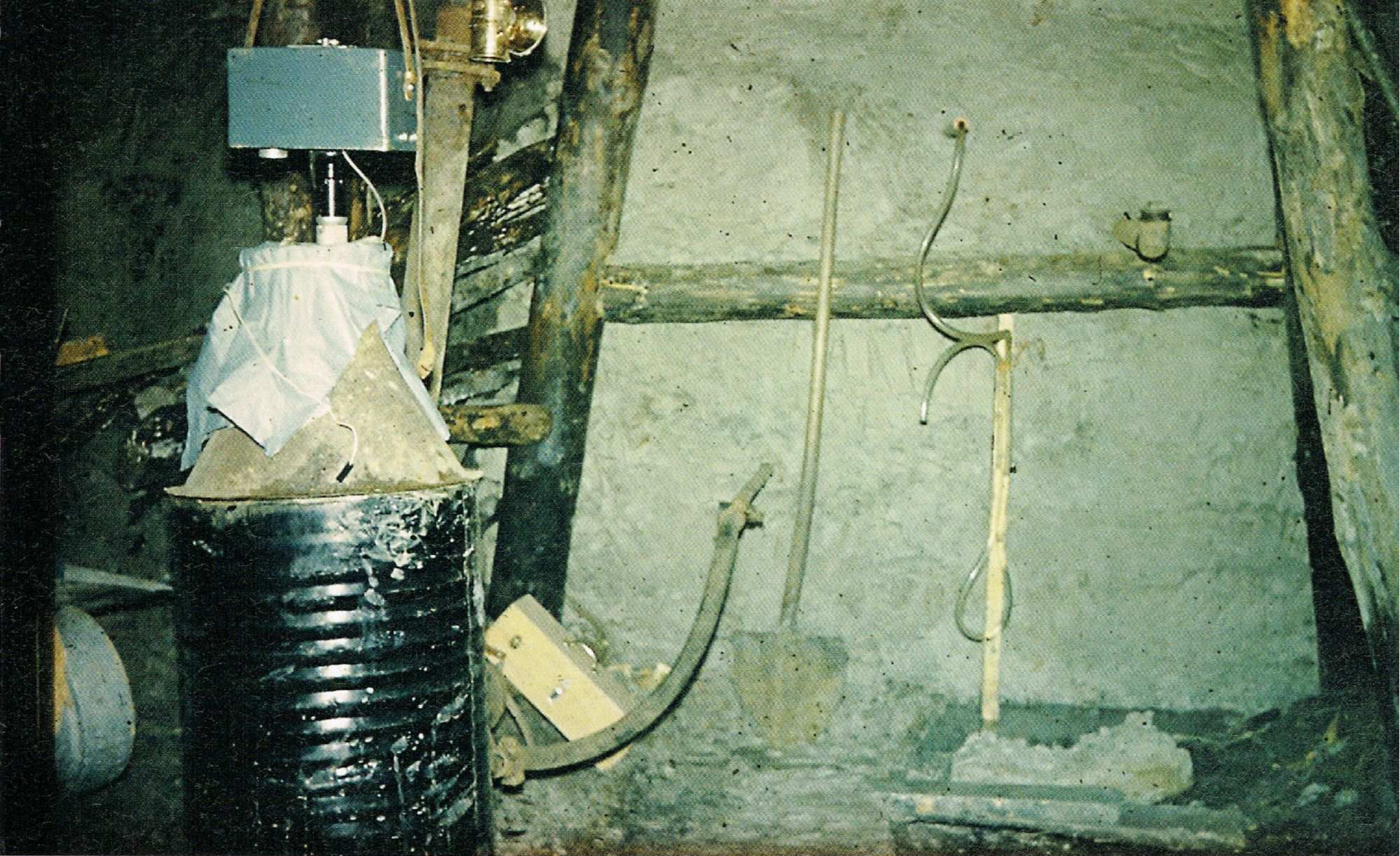
Verwertbare Flußspatförderung und Zahl der Arbeitsplätze im Oberpfälzer Flußspatbergbau



„Du mit Deinem dummen Gold. Warum kannst Du nicht Uranium suchen wie andere Männer?“



*Uranpechblende (schwarz) umgeben von einer Corona mit Uransekundärmineralien, in diesem Falle vorwiegend Torbernit, der durch die grüne Farbe kenntlich wird. Uranuntersuchungsstollen Schirmberg der Saarberg-Interplan-Uran.*



*Stollen-Abschluss gegen Radon auf dem Querschlag vom Marienschacht zum Kocherstollen auf der 70 m-Sohle (Quelle: Bürmann)*



