

ZUR LUMINESZENZ DES CALCITS. I. DAS FLUORESZENZSPEKTRUM JAPANISCHEN CALCITS IM ULTRAVIOLETTEN LICHT.

Von Ei-ichi IWASE und Takehiro KURONUMA.

Eingegangen am 7. Mai 1936. Ausgegeben am 28. August 1936.

Seit langem haben sich viele Forscher mit der Fluoreszenz des Calcits befasst.⁽¹⁾ Ein neuerer Versuch von W. Witteborg⁽²⁾ zeigte, dass bei den Calciten aus dem Elberfelder Kalkstein, die durch ultraviolettes Licht hervorgerufene Fluoreszenzfarbe im Zusammenhang mit Tracht sowie minerogentischem Alter steht. Dagegen schlossen A. Köhler und H. Leitmeier⁽³⁾ aus ihren Beobachtungen über Fluoreszenz von etwa 300 Stufen von Calciten, dass solche Altersunterschiede im allgemeinen auf Grund der Fluoreszenz allein nicht erkannt werden konnten. Kurz und bündig berichtete auch St. Kreutz⁽⁴⁾ über die Abhängigkeit der Fluoreszenz polnischer Calcite von ihrer Genesis. Genauere umfassende spektroskopische Untersuchungen über die durch ultraviolettes Licht erregte Fluoreszenz des Calcits scheinen uns bis jetzt nicht angestellt worden zu sein. So haben wir im folgenden die Fluoreszenzspektren von 76 Stufen von japanischen Calciten aufgenommen. Die Lagen der Fundorte dieser Calcite kann man in Abb. 1 sehen. Ferner haben wir die Bestimmungen einiger Spurenbestandteile an den 23 Stufen durchgeführt, um den Zusammenhang mit ihren Fluoreszenzspektren aufzufinden.

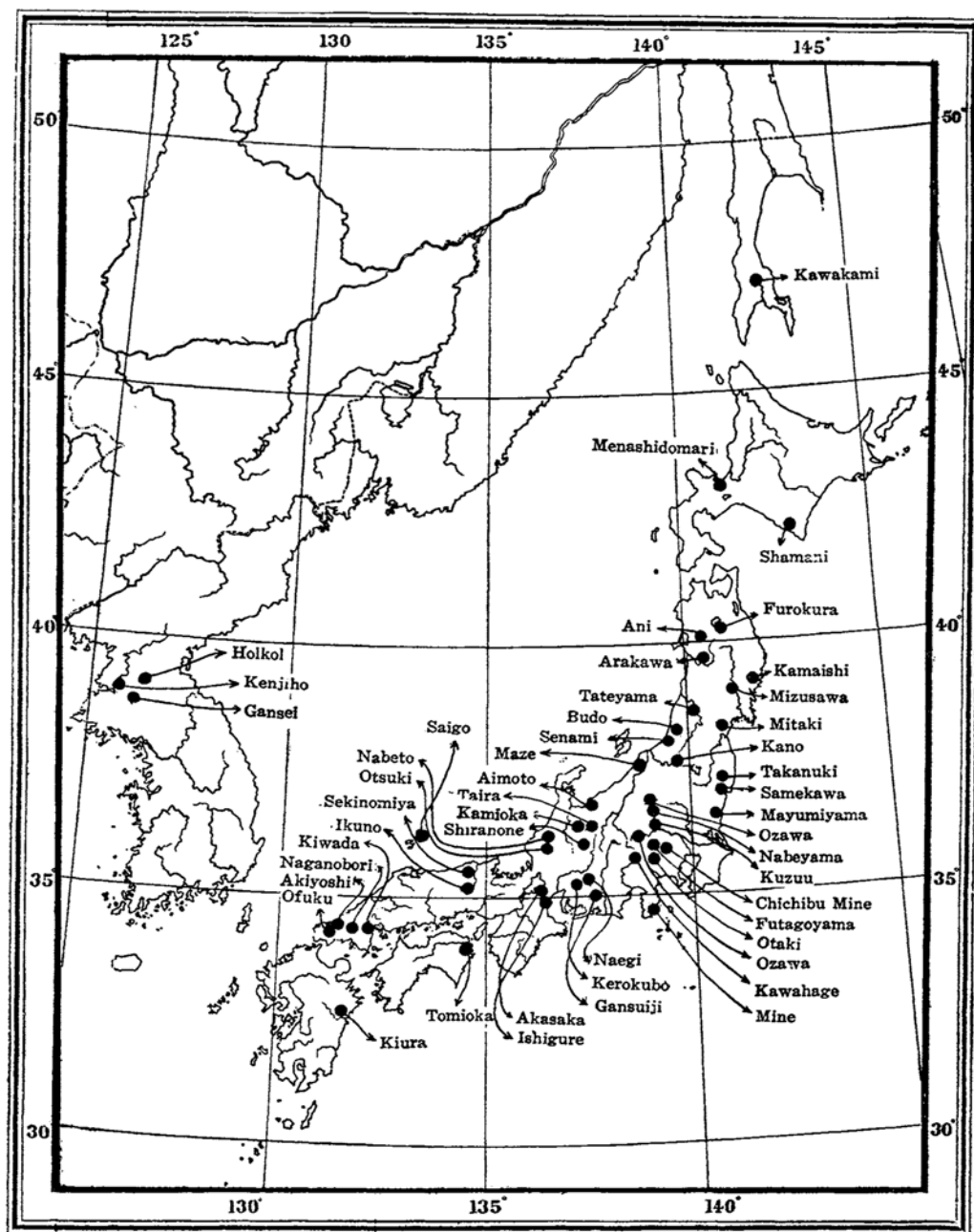
Zur Erregung der Fluoreszenz diente das durch Woodsches Glas filtrierte Quecksilberbogenlicht (Hg-Linien zwischen 4047 und 2804 Å) aus einer Hewitt Quarz-Quecksilberlampe, die mit 3 A. und 100 V. betrieben war. Die Aufnahme des Fluoreszenzspektrums wurde mittelst eines lichtstarken Flüssigkeitsprisma-Spektrographen von Kipp und Zonen durch 2 stündige Exposition gemacht. Unmittelbar vor dem Spalt des Spektrographen befand sich das zu untersuchende Kristallstück, auf das die durch Quarzlinse gesammelte Erregungsstrahlen von einer Seite geworfen wurden. Für die ganze Untersuchung wurden immer Wratten und Wainwright „Hypersensitive Panchromatic“ Platten verwendet. Die Versuchsergebnisse findet man in Tabelle 1 zusammengestellt, in der auch Kristalltracht, Paragenesis und sonstige Beschaffenheit der Stufen enthalten sind.

(1) Z.B. J. Schincaglia, *J. Nuovo Cimento Pisa*, IV, 10 (1899), 212; A. Pochettino, *Atti Acc.*, 13 II, (1904), 301.

(2) W. Witteborg, *Centr. Mineral. Geol.*, A, (1932) 364.

(3) A. Köhler und H. Leitmeier, *Centr. Mineral. Geol.*, A, (1933), 401.

(4) S. Kreutz, *Comptes rend. mens. d. séances math. nat. clas. Acad. Polonais*, Nr. 7 (1932), 5.



1:16 000 000

Abb. 1. Fundorte der hier untersuchten Calcite.

Tabelle 1.

Nr.	Fundort	Mineral-Beschreibung	Schematische Darstellung des Fluoreszenzspektrums			
			λ (m μ)			
			700	600	500	400
1	Aimoto, Toyama Präf.	blass grünlichweisser kristallini- scher Kalkstein, in Kontaktzone vorkommend				
2	Akasaka, Gifu Präf.	farblose oder lichtgelbe durchsich- tige skalenoeiderische Kristalle aus Lücken von Kalkstein				
3	"	weisses, klein nadliges Kristall- aggregat				
4	"	farblose durchscheinende Kristall- masse mit Überkrustung rot- erdigen Kalksinters				
5	Akiyoshi, Yama- guchi Präf.	erdiger, zonaren Aufbau zeigender Tropfstein				
6	"	weisser Marmor				
7	Ani, Akita Präf.	blass bläuliches durchscheinendes Kristallaggregat auf Kupferkies				
8	"	blass gelbe durchscheinende flache Rhomboeder mit Kupferkies				
9	Arakawa, Akita Präf.	blass gelbe durchsichtige hexa- gonalsäulige Kristalle				
10	Ashio, Tochigi Präf.	farblose durchscheinende flache Rhomboeder, begleitet von Kup- ferkies und Liparit				
11	"	farblose durchscheinende flache Rhomboeder				
12	"	blass weingelbe durchscheinende Kristallstücke				
13	"	blass-violett weisser Papierspat mit Kupferkies				
14	"	weisse säulige Kristalle				
15	"	weisse flache Rhomboeder				
16	"	weisse flache Rhomboeder mit aufsitzenden farblosen spitzen durchsichtigen facet- tierten Skalenoebern, begleitet von Kupferkies				
17	Budo, Niigata Präf.	weisses skalenoeiderisches Kristall- aggregat mit Sphalerit und Dolo- mit				
18	Chichibu Mine, Saitama Präf.	blass gelbe Kristalle aufweissem Marmor, in Kontaktzone vor- kommend				

Tabelle 1. (Fortsetzung)

Nr.	Fundort	Mineral-Beschreibung	Schematische Darstellung des Fluoreszenzspektrums			
			λ (m μ)			
			700	600	500	400
19	Furokura, Akita Präf.	weisse Skalenoeder, im Kupfererz- gang vorkommend				
20	Futagoyama, Saitama Präf.	blass gelbe durchscheinende Spalt- stücke				
21	„	farblose durchsichtige Spaltstücke				
22	„	farblose spätige Stufe, eine Kom- bination von (21 $\bar{3}$ 1) und (10 $\bar{1}$ 1)				
23	Gansei, Kōkaido, Korea.	braun gefleckte weisse Grundrhom- boeder				
24	Gansuiji, Shizu- oka Präf.	blass gelbe etwas getrübte Röhr- chen (Stalaktit)				
25	Holkol, Korea	blass braungelber Marmor, der in Kontakt- lagerstätte vorkommt, von Brucit und Ludwigit begleitend				
26	Ikuno, Hiogo Präf.	blass rötlich, weisse Kristalle mit Fluorit, die sich im Gold-, Silber- und Kupfer-erzgang vorfinden				
27	„	farblose durchsichtige flache Rhom- boeder				
28	Ishigure, Mi-e Präf.	blass gelbe Kristallmasse, in Peg- matit-Druse				
29	„	blass weingelbe durchscheinende Kristalle				
30	Kamaishi, Iwate Präf.	weiss getrübte Kristallmasse mit Magnetit, in Eisenkontaktzone vorkommend				
31	Kamioka, Gifu Präf.	weisse auf Zinkkontaktlagerstätte vorkommende Spaltstücke mit Quarz und Salit				
32	„	farblose durchscheinende flache Rhomboider mit Sphalerit und Bleiglanz				
33	Kano, Fukushi- ma Präf.	blass gelbe beinahe würfelförmige Kristalle mit Anhydrit vorkom- mend				
34	Kawahage, Na- gano Präf.	sehr wenig opaleszierende Spalt- stücke				
35	„	farblose flache Rhomboider, in Kontaktzone, von Bergkristall begleitet				
36	Kawakami, Sachalin.	blass gelbe Kristalle, in Am- moniten				

Tabelle 1. (Fortsetzung)

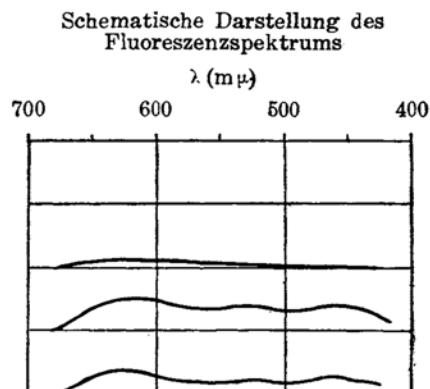
Nr.	Fundort	Mineral-Beschreibung	Schematische Darstellung des Fluoreszenzspektrums			
			λ (m μ)			
			700	600	500	400
37	Kawakami, Sachalin.	blass weingelbe Kristalle, in Ammoniten				
38	Kenjiho, Korea	weisse mit gelber Kruste übergezogene Spaltstücke, in Eisenlagerstätte				
39	Kerokubo, Gifu Präf.	blass gelbe Kristalle, in Druse von Granite				
40	"	gelblich braune durchsichtige Kristallmasse				
41	Kiura, Ōita Präf.	milchweiss getrübbte Spaltstücke, auf Zinnkontaktzone				
42	"	blass violette durchscheinende Spaltstücke				
43	"	dunkelbraune undurchsichtige Kristallstücke				
44	Kiwada, Yamaguchi Präf.	weisse Kristallmasse, mit Kassiterit Einschluss, in Kontaktlagerstätte				
45	Kuzuu, Tochigi Präf.	braun gefleckte derbe Kristallmasse gebildet aus Kalkstein				
46	"	farblose durchsichtige Spaltstücke				
47	(Mandschurei)	"				
48	Mayumiyama Ibaragi Präf.	weisser Marmor				
49	Maze, Niigata Präf.	blass weingelbe Rhomboeder, auf Basalt				
50	"	blass weingelbe durchscheinende Kristalle begleitet von Analzim und Natrolith				
51	"	braungelbe Kristalle mit Analzim				
52	"	farblose durchsichtige säulige Kristalle begleitet von Analzim				
53	Menashidomari, bei Otaru, Hokkaido	kleine weisse prismatische Kristalle, in Andesit, von Chabazit und Laumontit begleitet				
54	Mine, Shizuoka Präf.	gelblich braune faserige Kristallgruppe (kristalline dicke Zapfen)				

Tabelle 1. (Fortsetzung)

Nr.	Fundort	Mineral-Beschreibung	Schematische Darstellung des Fluoreszenzspektrums			
			λ (m μ)			
			700	600	500	400
55	Mitaki, bei Sendai, Miyagi Präf.	farblose säulige kleine Kristalle, in Andesit Hohlraum				
56	Mizusawa, Iwate Präf.	hellblaue durchscheinende Kristallstücke				
57	„	blass gelbliche durchsichtige kleine Prisma, im Kupfererzgang				
58	Nabeto, Ishikawa Präf.	blass weingelbe Spaltstücke				
59	Nabeyama, Tochigi Präf.	kleiner traubiger Stalaktit				
60	Naegi, Gifu Präf.	blass gelbe Kristallstücke				
61	Naganobori, Yamaguchi Präf.	weisse Spaltstücke, auf Kupferkontaktlagerstätte				
62	Ofuku, Yamaguchi Präf.	blass weingelber damastartig glänzender Faserkalk, in Kupferkontaktlagerstätte				
63	Otaki, Saitama Präf.	farblose durchsichtige Spaltstücke, in Kalkstein Hohlräumen				
64	Otsuki, Fukui Präf.	grauer kristallisierter Kalkstein mit Graphit				
65	Ozawa, Gumma Präf.	halbdurchscheinende Kristallmasse				
66	Saigo, Shimane Präf.	blass gelbe durchscheinende Kristalle, in Schiefertön Lücken				
67	Samekawa, Fukushima Präf.	bläulich weisse Kristallstücke				
68	Sekinomiya, Hiogo Präf.	blumenkohlartige Kristalle von $-\frac{1}{2}$ R, auf Quarz mit Antimon-glanz sitzend				
69	Senami, Niigata Präf.	schneeweisse rhomboederische Kristallaggregate (Zapfen)				
70	Shamani, Hokkaido	weisse derbe Kristallmasse, in Tonschiefer				
71	Shirahone, Nagano Präf.	blass gelblich weisse derbe Kristallmasse				
72	Taira, Nagano Präf.	blass rosenrote kleine kugelförmige Kristalle, aus heisser Quelle (Teufelskonfekte)				

Tabelle 1. (Fortsetzung)

Nr.	Fundort	Mineral-Beschreibung
73	Takanuki, Fukushima Präf.	grauer körniger Kalkstein, der Sulfiderz enthält
74	Tateyama, Yamagata Präf.	graue schlammartige Masse
75	Tomioka, Fukushima Präf.	farblose durchscheinende säulige Kristallaggregate, in Kalkstein Hohlraum
76	Yorii, Saitama Präf.	weisser Marmor



Wie Tabelle 1 zeigt, gibt es ziemlich viele Stufen, die ganz und gar nicht fluoreszieren: nämlich 21 Stufen, 28% der hier untersuchten. Immer weist jeder fluoreszenzfähiger Calcit sicher eine Fluoreszenzbande auf, deren maximale Schwärzung photographischer Platte bei 625–635 m μ liegt. Beachtenswert ist, dass die Lage dieser Bande mit der von S. Iimori⁽⁵⁾ sowie H. Steinmetz⁽⁶⁾ schon gemessenen Thermolumineszenzbande des Calcits übereinstimmt. Nun emittieren 25 Stufen vornehmlich solche rötlich orange Fluoreszenzbande, das sind 33% im ganzen.

In folgenden Proben ist nebst oben erwähntem Schwärzungsschwerpunkt eine andere schwache Schwärzung zu beobachten, deren Maximum bei 460–470 m μ liegt: Nr. 7, Nr. 11, Nr. 14, Nr. 19, Nr. 53, Nr. 56 usw. Nach S. Hoshijima⁽⁷⁾ ergab das Phosphoreszenzspektrum des Calcits von Tochigi Präfektur 2 Banden, die sich in den Gebieten von 674 bis 532 m μ und von 532 bis 430 m μ erstrecken. Auch teilte J. Yoshimura⁽⁸⁾ mit, dass der Stalaktit aus Kiura in Ōita Präfektur bei durch Kathodenstrahlen erregter Lumineszenz 2 Banden aufweist, die sich in den Gebieten von 640 bis 550 m μ und von 490 bis 400 m μ befinden. Es ist beachtenswert, dass unsere in Rede stehenden 2 Fluoreszenzbanden mit den von Hoshijima und Yoshimura wahrgenommenen 2 Banden übereinstimmen.

Ferner zeigen Proben Nr. 10, Nr. 52, Nr. 66 und Nr. 72 noch eine Schwärzung mit Maximum bei 515–520 m μ . Betrachtet man die Aufnahme der Fluoreszenzspektren der Proben Nr. 9, Nr. 20 und Nr. 28, so gewahrt man ein

(5) S. Iimori, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research* (Tokyo), **20** (1933), 274.

(6) H. Steinmetz, *Centr. Mineral. Geol.*, **A**, (1934), 209.

(7) S. Hoshijima, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research* (Tokyo), **21** (1933), 15.

(8) J. Yoshimura, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research* (Tokyo), **23** (1934), 241.

Schwärzungsmaximum auch bei 560–570 m μ . In solchen Fällen fügen sich die Fluoreszenzbanden meistens zusammen und nehmen fast das ganze sichtbare spektrale Gebiet ein. Wir hatten 20 weisslich fluoreszierende Stufen zum Versuche: 26% aller untersuchten Proben.

Sehr wesentlich hängt die Lumineszenzfarbe des Calcits vom stofflichen Gehalte der Ausgangslösung bzw. des Calcits selbst ab. Darum wurde die Menge von Spurenbestandteilen in Calciten auf analytischem Wege für 23 Stufen bestimmt, nämlich: I. Teil: Fe, Al und seltene Erden einschliessend und II. Teil: Mn, Zn, Cu usw. Tabellen 2, 3 und 4 geben je die Zusammenstellung der Messergebnisse an nichtfluoreszierenden, rötlich orange fluoreszierenden und weisslich fluoreszierenden Calciten.

Tabelle 2. Analyse nichtfluoreszierender Calcite.

I: % Fe, Al und seltene Erde als Oxyde.
II: % Mn, Zn, Cu usw. als Oxyde.

Nr. der Probe	I (%)	II (%)	I/II	I+II (%)
1	0.050	0.045	1.11	0.095
6	0.076	0.134	0.57	0.210
35	0.073	0.068	1.73	0.141
43	1.637	0.554	2.96	2.191
45	0.283	0.006	47.2	0.289
47	0.056	0.037	1.52	0.096
48	0.103	0.033	3.12	0.136

Tabelle 3. Analyse rötlich orange fluoreszierender Calcite.

Nr. der Probe	I (%)	II (%)	I/II	I+II (%)
13	0.239	0.256	0.93	0.495
15	0.549	0.103	5.33	0.652
17	0.994	0.530	1.88	1.524
22	0.024	0.145	0.17	0.169
30	0.227	0.206	1.10	0.433
31	0.032	0.175	0.18	0.207
32	0.884	0.425	2.40	1.309
38	0.349	0.451	0.77	0.800
41	0.272	0.273	1.00	0.545
69	0.228	0.149	1.56	0.377
				Mittel (0.65 ₁)

Tabelle 4. Analyse weisslich fluoreszierender Calcite.

Nr. der Probe	I (%)	II (%)	I/II	I+II (%)
9	0.364	0.646	0.56	1.010
20	0.026	0.675	0.04	0.701
49	0.038	0.004	9.50	0.042
50	0.134	0.015	8.93	0.149
71	0.166	0.008	20.8	0.174
75	0.047	0.042	1.20	0.089
				Mittel (0.36 ₁)

Man sieht, dass rötlich orange fluoreszierender Calcit metallische Beimengungen enthält maximal 1.52%, minimal 0.21% : durchschnittlich 0.65%; bei weisslich fluoreszierendem sind die Zahlen: max. 1.01%, min. 0.04%: durchschnittlich 0.36%.

Zu bemerken ist, dass die zur Erzlagerstätten gehörenden Calcite fast immer rötlich orange fluoreszieren. Und man findet weisslich fluoreszierende Calcite öfters in den durch Umkristallisation aus Kalken entstandenen. Darum sind die metallischen Beimengungen in ersteren grösser als in letzteren.

Stellen wir aus den Tabellen solche Calcite zusammen, die für das Verhältnis I/II annähernd den Wert 1 haben, so erhalten wir fünf Stufen, wie in Tabelle 5.

Tabelle 5. Calcite mit gleichem Wert 1 für das Verhältnis I/II.

Nr. der Probe	Fluoreszenz	I/II	I+II (%)
1	nein	1.1	0.095
13	rötlich orange	0.9	0.495
30	„	1.1	0.433
41	„	1.0	0.545
75	weisslich	1.2	0.089

In den drei rötlich orange fluoreszierenden Calciten ist die Menge der metallischen Beimengung beinahe gleich. Dagegen hat der weisslich fluoreszierende und der nichtfluoreszierende Calcit beträchtlich kleinere Menge solcher Beimengung. Trotzdem diese beiden ziemlich gleiche Mengen der

Beimengung enthalten, zeigen sie in der Fluoreszenz-bedeutenden Unterschied, der vielleicht von verschiedenem relativem Gehalt an Eisen, Aluminum, seltenen Erden usw. herrührt.⁽⁹⁾

Zusammenfassung.

(1) Es wurde die durch ultraviolettes Licht hervorgerufenen Fluoreszenzspektren an 76 Stufen japanischer Calcite aufgenommen.

(2) Im ganzen betrachtet, ergaben Calcite verschiedener Fundorte nicht mehr als 4 Fluoreszenzbanden, deren maximale Helligkeit bei 625–635 $m\mu$, 460–470 $m\mu$, 515–520 $m\mu$ und 560–570 $m\mu$ liegt. Die erste Bande bemerkt man an jedem fluoreszenzfähigen Calcit.

(3) Von den untersuchten Calciten fluoreszierten 21 Stufen gar nicht, etwa 25 Stufen deutlich rötlich orange und 20 Stufen stark weisslich.

(4) Durch Analyse wurden einige Spurenbestandteile der aufs Geratewohl gewählten 23 Stufen ermittelt.

(5) Die durch Sinterbildung entstehenden Calcite fluoreszierten weisslich, die den Erzlagerstätten angehörenden dagegen meistens rötlich orange.

Einige Stücke Calcit stellten uns Herr Prof. Z. Harada, sowie Herren O. Nagashima und K. Sakurai in liebenswürdiger Weise zur Verfügung, wofür wir ihnen vielmals danken.

Eine besondere Freude ist es uns, Herrn Dr. S. Iimori für eine Reihe wertvoller Hinweise herzlich zu danken.

*Forschungsanstalt für Physik und Chemie,
Tokio.*

(9) Vgl. S. Hata, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo)* **20** (1933), 168. Er versuchte, Thermolumineszenzfähigkeit des Calcits in Zusammenhang mit dem Gehalt der Beimengung zu setzen.