

Zur Thermolumineszenz von Flußspat

H. Brandl und R. J. Schwankner

1 Einführung

Experimente mit Mineralien sind in den heutigen Lehrbüchern kaum mehr zu finden, obwohl sie fächerübergreifend einen hohen Motivationseffekt ausüben. Ein dafür gut geeignetes Mineral ist Flußspat oder Fluorit (CaF_2 ; Abb. 1) [1].

2 Eigenschaften des Flußspats

Flußspat tritt in großen regulären Kristallen auf, die je nach Art verschieden gefärbt sein können; von honiggelb bis blauschwarz. Das Mineral wurde bereits 1529 von Agricola als Fluores bezeichnet.

Der Name Fluorit bzw. Flußspat rührt daher, daß dieses Mineral für bestimmte metallurgische Prozesse als Flußmittel (Smp. 1392°C) sowie in der chemischen wie keramischen Industrie Verwendung findet. Für Experimente besonders geeignet ist der sogenannte Wölsendorfer Flußspat, der im Oberpfälzer Revier – zeitweise das größte Europas (Gangmächtigkeiten von wenigen cm bis 12 m traten ebendort auf) – unter- wie übertage bis 1987 abgebaut wurde. Wölsendorfer-Flußspat enthält begleitend primäre bzw. sekundäre Uranminerale, durch deren Bestrahlung er im Verlauf von Jahrtausenden in kleinen Mengen radiolytisch in seine Elemente Fluor und Calcium zerlegt wurde. So läßt sich beim Zerschlagen größerer bzw. Zerreiben kleinerer Stücke von Wölsendorfer-Flußspat der typische Geruch elementaren Fluors feststellen („Stinkspat“).

Charakteristisch für das Mineral Flußspat ist auch seine intensive blaue bis violette Fluoreszenz im langwelligen UV-Licht. Seine intensive fast schwarze Färbung rührt auch von radiogen freigesetzten Elektronen her, welche isoliert auf Gitterdefektstellen lociert, in intensive Wechselwirkung mit sichtbarem Licht treten.

Diadocher Ersatz von Calcium durch seltene Erden (bis Zehntel Prozent) kann ebenso wie Gitterfehler die oft gebänderte Flußspatfärbung wie die Fluoreszenzfähigkeit begründen.

Versuch 1: Fluoreszenz von Flußspat

Materialien: verschiedene Stücke von Flußspat unterschiedlicher Provenienz, UV-Lampe ($\lambda = 366 \text{ nm}$)

Durchführung: Nach Abdunkelung des Raumes bringt man ein Stück Flußspat unter eine UV-Lampe.

Beobachtung: Flußspat zeigt eine prachtvolle azurblaue bis violette Fluoreszenz.

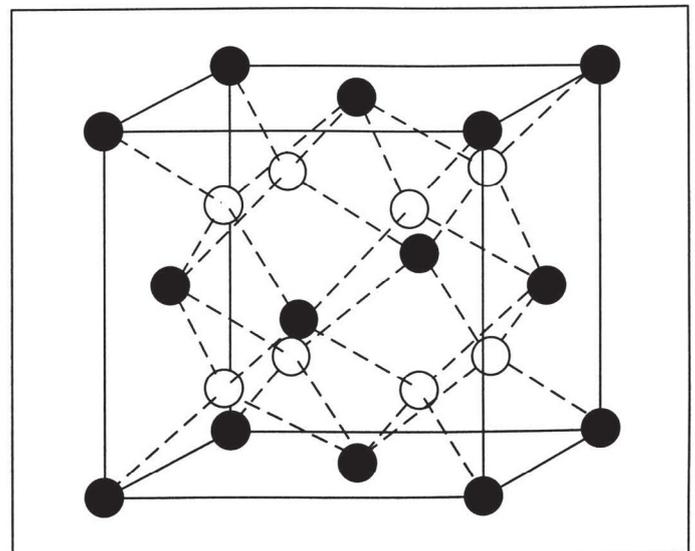
Schon *H. Becquerel* und *M. Curie*, beschrieben eine weitere charakteristische Eigenschaft von Flußspat [2]. Geeignete Proben auf 180 bis 240°C erhitzt, zeigen im Dunkeln eine helle blau bis rotviolette Thermolumineszenz. Dieses Leuchten erschöpft sich jedoch innerhalb kurzer Zeit. Ein so „entfachter“ Flußspat zeigt bei erneutem Erhitzen keine visuell wahrnehmbare Lichtemission mehr.

Bestrahlt man jedoch das „ausgeleuchtete“ Mineral mit Kathodenstrahlen oder setzt es einer radioaktiven Strahlungsquelle (z. B. einem Radiumpräparat) aus, so läßt sich eine Regenerierung des Thermolumineszenzvermögens erreichen [2].

Im Rahmen radiometrischer Feldmeßfahrten mit Schülern und Studenten (Gruppengrößen bis 40 Teilnehmer; 10 Mini-monitore mit Countermodul sowie Bodenradonmeßgerät Markus 10, beide Gerätetypen Fa. Genitron Instruments, Frankfurt/M.) wird von einem von uns (R.J.S.) seit Jahren ein Geröllhang im Oberpfälzer Flußspatrevier bzgl. Gamma-Ortsdosisleistung der Uran-/Radium-Folgeprodukte kartiert. Die Untersuchungsfläche unweit der Ortschaft Wölsendorf liegt neben der BAB Regensburg-Weiden und umfaßt einen Hangausschnitt von rd. $200 \times 60 \text{ m}$.

Während die mittlere natürliche Strahlenexposition in der Bundesrepublik Deutschland rd. $2,4 \text{ mSv/Jahr}$ (240 mrem/a) effektive Äquivalentdosisleistung beträgt, und ihre terrestrische Komponente dabei mit rd. $0,4 \text{ mSv/a}$ (40 mrem/a) zu Buche schlägt [7], zeigt der untersuchte Geröllhang hierzu durchweg Gamma-Ortsdosisleistungswerte von $\leq 1,5 \text{ mSv/a}$

Abb. 1: Struktur des Fluorits (CaF_2); die von vier Ca^{2+} -Ionen tetraedisch umgebenen F^- -Ionen sind weiß, die Ca^{2+} -Ionen sind schwarz eingezeichnet



(200 mrem/a); Spitzenwerte von 10–12 mSv/a (1000–1200 mrem/a) markieren zudem eine ausgeprägte radiogene Anomalie (Abb. 3; Meßwerte zählstatistisch erhoben als 10-Minutenwerte jeweils 1 m über Untergrund). Begleitende Untersuchungen des Gehaltes der Bodenluft (in Tiefen von rd. 1 m) an [^{222}Rn]Radon zeigen entsprechend erhöhte Werte: rd. 40 kBq/m³ Geröllhang Oberwölsendorf bis 2000 kBq/m³ im nahe gelegenen Girnitz/Zangenstein. Ein Vergleichswert für die Schotterebene München (Karolinenplatz) liegt bei 6–10 kBq/m³. Durch diese Befunde ist auch seitens der radiogenetischen Tochter des Urans, gasförmiges Radon, die Bestrahlungsquelle natürliche Radioaktivität im Oberpfälzer Revier indiziert [8].

Versuch 2: Thermolumineszenz beim Erhitzen von Flußspat mit dem Bunsenbrenner

Material: Größere Brocken von Wölsendorfer-Flußspat, Bunsenbrenner, Dreifuß mit Drahtnetz

Gefahrenhinweis: Da bei diesem Versuch kleinere, heiße Stücke des Minerals abgesprengt werden, muß das Auditorium durch eine Schutzscheibe geschützt werden. Der Experimentator muß eine Schutzbrille (besser Schutzmaske), Schutzhandschuhe und hochgeschlossene Schutzkleidung tragen.

Durchführung: Man bringt einen größeren Flußspatbrocken auf das Drahtnetz eines Dreifußes, verdunkelt den Raum und erhitzt das Probenstück mit rauschender Bunsenbrennerflamme.

Beobachtung: Nach einigen Minuten starken Erhitzens beginnt der Flußspat an den erhitzten Stellen blauviolett aufzuleuchten (Abb. 2, 2. Umschlagseite). Simultan werden kleinere heiße und stark leuchtende Bruchstücke unter lautem Knacken abgesprengt. (Dieses Schauspiel erinnert an einen Schauer verglühender Sternschnuppen am nächtlichen Sommerhimmel.)

Dieser Versuch läßt sich auch in folgender Variante durchführen.

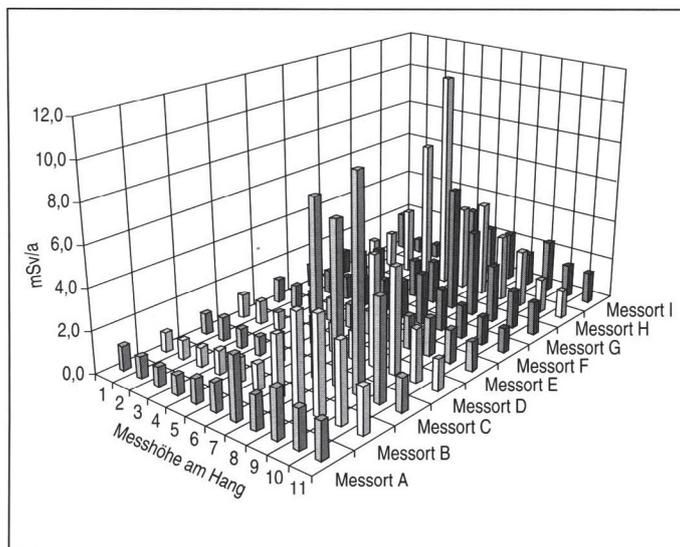
Versuch 3: „Sternschnuppen“ im Reagenzglas

Material: Kleine Stücke von Wölsendorfer-Flußspat, großes Reagenzglas, Reagenzglashalter, Bunsenbrenner

Gefahrenhinweis: Schutzbrille und Schutzhandschuhe tragen!

Durchführung: Man bringt 2–3 kleine Flußspatstücke in ein großes Reagenzglas und verschließt dessen Öffnung mit einem Glaswollebausch. Der Raum wird abgedunkelt und das Reagenzglas in der rauschenden Bunsenbrennerflamme erhitzt (Reagenzglashalter benutzen!).

Abb. 3: Radiometrische Gamma-Ortsdosisleistungskartierung (h = 1 m über Grund) auf der Basis von 10-Minutenwerte pro Meßpunkt. Deutlich erkennbar großräumige radiogene Anomalien sowie generell eine Erhöhung der externen Gamma-Ortsdosisleistung auf der gesamten Untersuchungsfläche gegenüber dem Bundesdurchschnittswert von rd. 0,5 mSv/a [7,8].



Beobachtung: Schon nach kurzer Zeit leuchten die Flußspatkristalle in violetterm Licht hell auf. Die abgesprengten leuchtenden Bruchstückchen erzeugen einen wahren Schauer von „Sternschnuppen“ im Reagenzglas. Beim Aufprall abgesprengter Flußspatstückchen auf die Glaswand treten gut vernehmbar Knackgeräusche auf. Die Thermolumineszenz von Flußspat ist beim Erhitzen mit der Bunsenbrennerflamme rasch ausgeleuchtet. Um einen länger anhaltenden Thermolumineszenzeffekt zu erzielen, kann man wie folgt vorgehen:

Versuch 4: Demonstration der Flußspat-Thermolumineszenz in heißem Siliconöl

Materialien: Weites Becherglas (250 ml), Magnetrührer, Thermometer mit Thermostat, dünner Kupferdraht, Siliconöl, kleines bis mittelgroßes Stück Flußspat

Gefahrenhinweis: Schutzbrille, Schutzhandschuhe!

Durchführung: Man füllt 200 ml Siliconöl in ein weites Becherglas und heizt dieses unter permanentem Rühren auf 180 bis 240° C auf. Man umwickelt das Flußspatstück mit einem dünnen Kupferdraht und senkt es dann in das heiße Siliconöl. Nach kurzer Zeit, wenn das Mineral die herrschende Umgebungstemperatur angenommen hat, beginnt das gesamte Flußspatstück ein deutlich sichtbares, bläuliches Licht zu emittieren. Das Leuchten ist bei weitem nicht so hell wie bei Versuch 2 und 3, hält dafür aber einige Minuten an.

Hinweis: Anstelle des teuren Siliconöls kann man auch Paraffinöl verwenden, oder sich zur Not mit einem Heizbad aus geschmolzenem, hochsiedendem Pflanzenfett (z.B. Palmin) behelfen.

Bei diesen hohen Temperaturen beginnen sich jedoch Paraffinöl und besonders Pflanzenfette zu zersetzen, sodaß sich solche „Heizbäder“ durch gebildeten Kohlenstoff rasch dunkel färben und die Beobachtung der Lumineszenz beeinträchtigen. Zudem tritt auch eine Geruchsbelästigung ein. Siliconöl hingegen bleibt klar und kann nach Abkühlen für erneute Versuche wiederverwendet werden.

3 Bedeutung der Thermolumineszenz für die archäometrische Datierung und für die Dosimetrie ionisierender Strahlung

Der Thermolumineszenz kommt für die Archäometrie speziell von archäologischen Fundstücken aus Ton und Porzellan eine große Bedeutung zu. In Tonerden eingelagert, finden sich geringe Mengen natürlicher Radionuklide wie z. B. radiogenetische Glieder der Uran-/Radium- und Thorium-Zerfallsreihe sowie primordiales [^{40}K]Kalium. Die so beim radioaktiven Zerfall in der Matrix freigesetzte und teilweise ebendort absorbierte Energie ionisierender Strahlung vermag Elektronen im Festkörper in energetisch höherliegende Elektronenfallen (sog. traps) zu promovieren. Beim Erwärmen des Materials können die Elektronen jedoch aus diesen „Haftstellen“ befreit und in Zustände im Leitungsband angeregt werden, von welchen aus eine radiative Rekombination in den Grundzustand möglich, d. h. quantenmechanisch erlaubt ist. Beim Brennen von Gebrauchsgegenständen (Vasen, Töpfe, Geschirr etc.), die aus Tonmineralien in frühgeschichtlicher Zeit geformt wurden, werden auf thermischem Wege so alle Haftstellen entleert und die Elektronen kehrten unter Lichtemission in den Grundzustand zurück. Von diesem Zeitpunkt an wurde eine „Thermolumineszenzkuhr“ in Gang gesetzt, denn nach dem Brennen der Gegenstände wurden und werden die entleerten Haftstellen durch die Wirkung der begleitenden Radionuklide nach und nach durch Absorption ionisierender Strahlung im Festkörper wieder mit Elektronen aufgefüllt. Soll nun das Alter eines solchen Fundstückes archäometrisch bestimmt werden, wird bei Anwendung der Thermolumineszenzmethode das Fundstück erneut erhitzt und mit einem Photomultiplier die Lichtemission in Form einer sog. „Glühkurve“ (Thermolumineszenz) erfaßt. Die-

se wird dadurch erhalten, daß aus den Haftstellen befreite Elektronen in den Grundzustand zurückkehren. Anhand von Vergleichen von Kalibrierkurven mit der Lichtemission der Untersuchungsprobe ist eine relativ exakte Altersbestimmung möglich [3–5]. Personen, die in Radionuklid- bzw. Röntgenlabors arbeiten, müssen zur Überwachung der externen Strahlenexposition Dosimeter tragen. Diese enthalten z. B. ein thermolumineszentes Material. Durch die Energie der absorbierten ionisierenden Strahlung werden, wie oben geschildert, Elektronen in die Haftstellen des thermolumineszenten Materials promoviert. Nach einer definierten Zeitspanne wird z. B. mit Hilfe von Erwärmen bzw. Anwendung von Laserstrahlung (Rasterung über Probe) eine Thermolumineszenz des Dosimetermaterials stimuliert und auf diese Weise die bis dato aufgenommene Strahlendosis quantifiziert [6].

Dank

Herrn OStR *Hans Winger* gebührt unser Dank für die Erstellung der Fotos.

Literatur

- [1] *G. Steffen* und *H. Brandl*, Lumineszierende Mineralien. PdN-Chem. **48** (1), 31–37 (1998).
- [2] *M. Curie*, Die Entdeckung des Radiums – Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Bd. 284) bearb. und mit Anm. versehen von *W. Regenstein*, Thun – Frankfurt a. Main 1999.
- [3] *R. J. Schwankner* und *A. Brummeisl*, Modellexperimente zur archäometrischen Thermolumineszenz-Datierung. PdN-Chem. **38** (8), 19–21 (1989).
- [4] *R. J. Schwankner* und *M. Eiswirth*, Themen zur Festkörperchemie – Modellvorstellungen und Anwendungsaspekte. Praxis Schriftenreihe Chemie Band 41, Köln, 1984.
- [5] *M. J. Aitken*, Science-based Dating in Archaeology. London – New York, 1997.
- [6] *R. J. Schwankner* und *M. Eiswirth*, Thermolumineszenz von Kernstrahlung im Modellexperiment. PdN-Chem. **37** (1), 34–36 (1988).
- [7] *A. Siehl* (Hrsg.), „Umweltradioaktivität“. Berlin 1996.
- [8] *R. J. Schwankner* und *R. Laubinger* (unveröffentlichte Resultate).

Anschrift der Verfasser:

StR *Herbert Brandl*, Gymnasium Kaltenkirchen, Flottkamp 34,
24568 Kaltenkirchen
Prof. Dr. *R. J. Schwankner*, Fachhochschule München, Radiometrisches
Labor, Karlstraße 6, 80333 München