

Archiv für Lagerstättenforschung in den Ostalpen	Sonderband 2 Festschrift O. M. FRIEDRICH	133—140	Leoben 1974
--------------------------------------------------------	------------------------------------------------	---------	-------------

Die quantitative Bestimmung von Thermolumineszenzspektren, dargestellt an verschiedenen „weißblau“ lumineszierenden Flußspäten

Von Johann Georg HADITSCH (Graz) und Ingomar O. MÜLLER (Leoben)

Eine 1972 entwickelte Methode gestattet es, mittels eines Mikroskopes, eines Heiztisches und eines Mikroskop-Photometers rasch, mit geringem Aufwand und geringen Probemengen quantitative Thermolumineszenzuntersuchungen durchzuführen und diese auch der Lagerstätten erkundung nutzbar zu machen (J. G. HADITSCH, 1972). Bei Messungen an Flußspäten verschiedener Lagerstätten stellte sich heraus, daß die Stärke der Thermolumineszenzercheinungen selbst nicht nur für eine Mineralart in weiten Grenzen variieren kann, sondern daß auch die Temperaturlage der Kurvengipfel von Fundort zu Fundort verschieden sein kann. Allgemein zeigte es sich, daß die Thermolumineszenzkurven bis zu drei deutlich ausgeprägte Gipfel aufweisen können. Besonders die Proben von der Grube Beihilfe (Halsbrücke, Freiberg/Sachsen) und von Santa Luzia, Paraiba do Norte (Brasilien) zeigten diese Verhältnisse in sehr anschaulicher Weise, doch können in dieser Hinsicht auch die Späte vom Weißeck (Land Salzburg) oder die von Sulzbach bei Donaustauf genannt werden.

Alle untersuchten Proben zeigten eine für das menschliche Auge nicht weiter unterscheidbare „weißblaue“ Lumineszenzfarbe. Die an und für sich zwar nicht starke, aber mit den heutigen Hilfsmitteln doch quantitativ erfaßbare Intensität der Erscheinungen verleitete zu einem Versuch, die Thermolumineszenzfarbe spektral zu zerlegen, um weitere charakteristische Merkmale der verschiedenen Proben zu ermitteln.

An Geräten wurden verwendet:

Mikroskop: Ortholux (Aristophot-Grundgestell, Periplan GF 10 x-Okulare, Objektiv P 5,6/0,15).

Heiztisch: LEITZ 1350, mit Wasser gekühlt, kein Schutzgas, Transformator (300 VA), Probenhalter (aus Kupfer, durch Korundplättchen abgedeckt,

Meßfläche: ca. 3 mm²), Aufheizgeschwindigkeit 500° C/12 min. (etwa 40° C/min.). Temperatureichung mittels Kaliumbichromat pro analysi (Schmelzpunkt: 394° C) und reinstem Silber (Schmelzpunkt: 961° C).

Mikroskop-Photometer: MPV (LEITZ), Photovervielfacher RCA 1 P 21. Präzisionsinterferenzlinien-Filter (640-21, 590-20, 546-20, 497-21, 436-21), Meßfeld 0,4 mm², Versorgungsgerät LEITZ (110—240 V, 50—60 Hz, Reglerstufe 7), Anzeigegerät (Lichtmarken-Galvanometer der Fa. NORMA, Empfindlichkeit 0,002 µA/Skt.).

Die Eichung erfolgte durch die Glühkurven des Korundplättchens (Tabelle 1).

Tabelle 1

Reglerstufe 7 Skalenteile	Temperatur (° C ± 5° C) bei Wellenlänge				
	436 nm	497 nm	546 nm	590 nm	640 nm
1	830	726	653	615	622
2	866	745	673	637	644
3	884	758	690	652	660
4	900	770	700	662	672
5	910	777	709	672	681
6	918	784	716	678	689
7	925	790	722	683	696
8	931	795	727	688	703
9	936	799	732	692	708
10	940	803	737	696	713
12	948	811	745	704	722
14	956	818	753	710	729
16	964	824	758	716	734
18	970	830	762	720	740
20	975	834	766	724	745
25	985	844	774	732	755
30	995	852	782	740	765
35	1 005	860	790	747	771
40	1 013	866	797	754	776
45	1 020	872	802	760	781
50	1 025	877	807	765	786
55	1 030	882	812	770	791
60	1 033	887	817	774	796
65	1 036	891	821	777	801
70	1 039	895	825	780	806
75	1 042	899	829	783	811
80	1 045	903	833	786	816
85	1 048	906	837	789	820
90	1 051	909	890	791	824
95	1 053	912	892	793	827
100	1 055	914	894	795	830

Es wurden folgende Proben der nachstehenden Korngröße untersucht:

1. Sulzbach bei Donaustauf (250—315 μ)
2. Weißbeck, Land Salzburg (250—315 μ)
3. Grube Beihilfe; Halsbrücke, Freiberg/Sachsen (500—630 μ)
4. Santa Luzia; Paraiba do Norte, Brasilien (200—250 μ)

Die Zerkleinerung des Rohmaterials erfolgte teils händisch (Weißbeck), teils maschinell (alle übrigen Proben) mittels der FRITSCH-Pulverisette 6. Die Siebung wurde mittels der entsprechenden Normprüfsiebe vorgenommen.

Die Untersuchungen erbrachten folgende Ergebnisse:

Der Flußspat von *Sulzbach* zeigt, wie HADITSCH 1972 nachweisen konnte, einen etwas asymmetrischen Gipfel. Der steile Abfall bei 330° C geht auf eine Dekrepitation und die damit verbundene Lageänderung der Probenkörner und nicht auf eine Lumineszenzabnahme zurück. Dem Gipfel bei 330° C entspricht lediglich der der 497 nm-Kurve, bis zu einem gewissen Grad vielleicht auch noch der der 546 nm-Kurve. Die 436 nm- und 590 nm-Kurven haben ihre Gipfel bei 320° C bzw. 307° C. Die 640 nm-Kurve schließlich zeigt keinen ausgeprägten Peak. Für die Asymmetrie der Lumineszenz, d. h. für den flacheren Anstieg bis 330° C und den steileren Abfall über dieser Temperatur, sind die 497 nm- und 490 nm-Kurven verantwortlich. Ein weiterer Vergleich der einzelnen Kurven mit der von HADITSCH 1972 gemessenen Gesamtintensität ist deswegen nicht unmittelbar möglich, weil HADITSCH seinerzeit eine andere Reglerstellung (1972: 5, für diese Arbeit: 7) benutzte (Tafel 1).

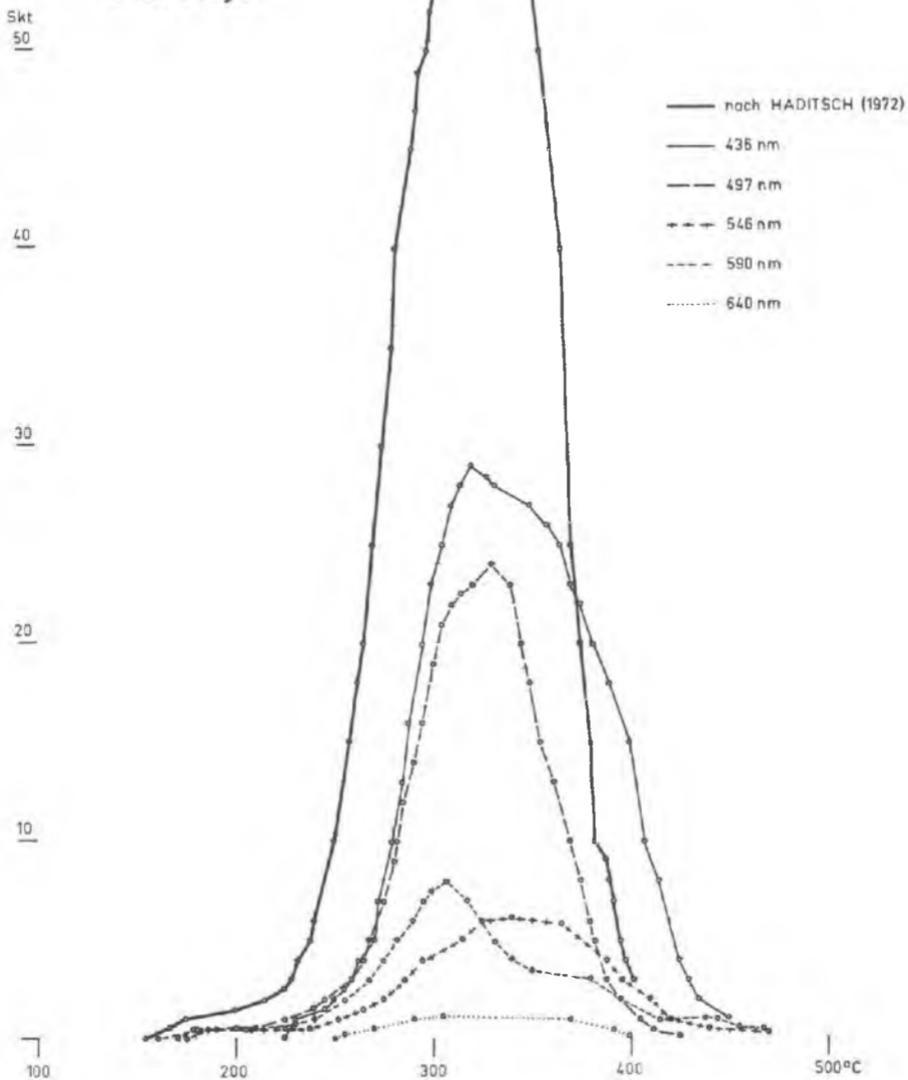
Die Tafel 2 stellt die spektrale Verteilung der Lumineszenzerscheinung des Flußspates vom *Weißbeck (Land Salzburg)* dar. Wie HADITSCH 1972 (Tafel 1) zeigen konnte, hat dieser Flußspat in der Körnung 250—315 μ einen einzigen Gipfel bei 415° C. Es wäre daher zu erwarten, daß dieser Gipfel gleichmäßig aus den verschiedensten Wellenlängen aufgebaut ist. Die vorgenommene Untersuchung hat aber gezeigt, daß an der Spitze wesentlich nur eine oder zwei Wellenlängen beteiligt sind, nämlich 436 nm, vielleicht auch 497 nm, wogegen am steilen Anstieg zu dieser Spitze, d. h. für die Thermolumineszenz zwischen 300 und 435° C, auch andere Wellenlängen beteiligt sind. Auch für die Kurve 497 nm liegt der Hauptgipfel bei 370° C. Die Wellenlänge 640 nm ist für die Intensität der Thermolumineszenz dieses Flußspates bedeutungslos. Ihr größter Wert lag noch immer unter einem Skalenteil.

Das Diagramm 3 zeigt wesentlich deutlicher als die vorher gebrachten Tafeln, daß die Gesamtintensität der Thermolumineszenzerscheinungen sehr wesentlich von der Intensität der einzelnen Wellenlängen abhängt.

Der Flußspat der *Grube Beihilfe* der Körnung 500—630 μ hatte drei Kurvengipfel (HADITSCH 1972), nämlich einen bei etwa 190° C (auf der Tafel 3 nicht

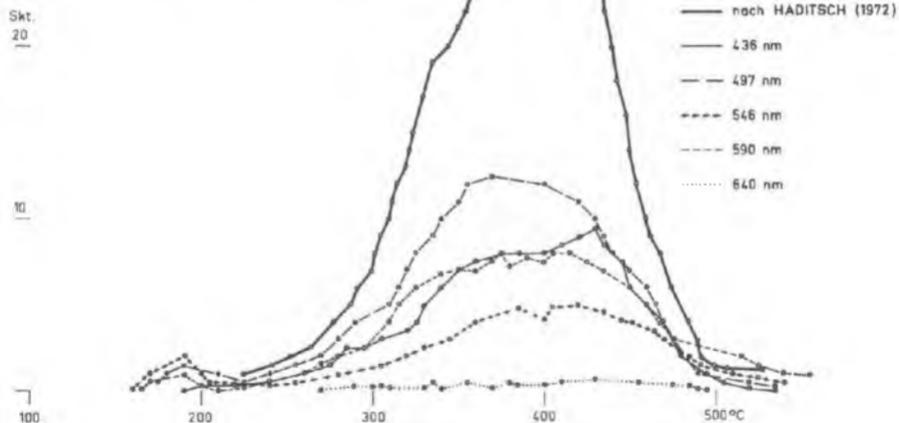
Sulzbach
250-315 μ

TAFEL 1



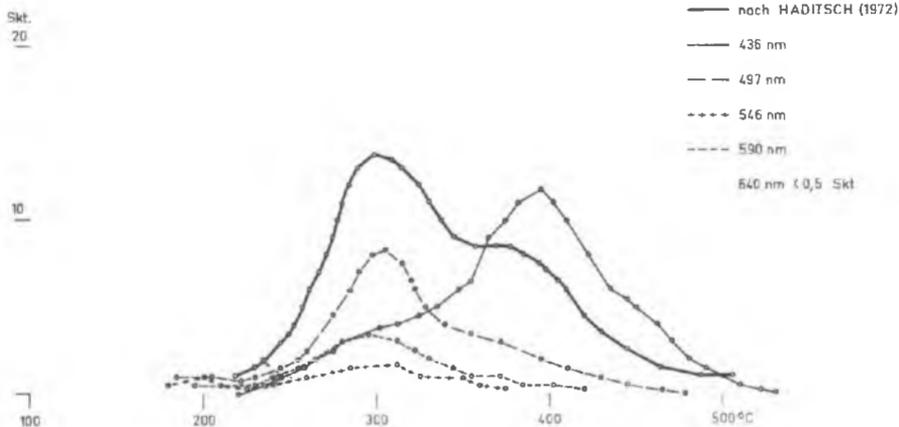
Weißeck (Salzburg)
250-315 μ

TAFEL 2



Grube Beihilfe
500-630 μ

TAFEL 3



Skt.
50

Santa Luzia
200-250 μ

TAFEL 4

40

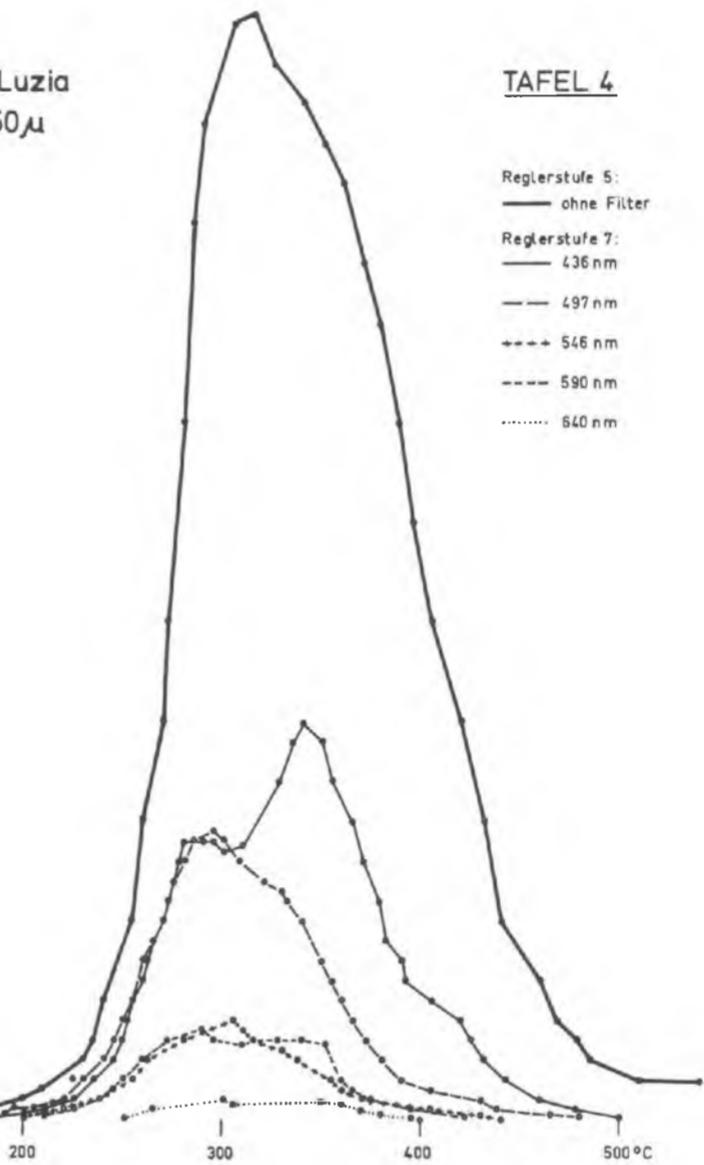
30

20

10

100

- Reglerstufe 5:
— ohne Filter
- Reglerstufe 7:
— 436 nm
- - 497 nm
+ + + 546 nm
- - - 590 nm
..... 640 nm



enthalten), einen (nämlich den größten) bei 300° C und einen weiteren bei etwa 380° C. Vergleicht man nun die erwähnte Kurve mit den Intensitäten für die verschiedenen Wellenlängen, so erkennt man, daß der Hauptgipfel bei 300° C auf entsprechende Peaks der Kurven für 497 nm, 546 nm und 590 nm zurückgeht, wogegen der Kurvengipfel bei 380° C nahezu ausschließlich auf den entsprechenden Peak für die Wellenlänge 436 nm zurückgeführt werden kann. Am ersten Gipfel (wie erwähnt, bei 190° C) sind alle Wellenlängen mit Ausnahme der von 546 nm beteiligt.

Der Flußspat von *Santa Luzia* hat für das „weiße“ Licht einen asymmetrisch aufgebauten Gipfel bei 316° C. Diesem entspricht keiner bei den untersuchten Wellenlängen: Die Lumineszenz bei 436 nm zeigt zwei Gipfel, einen niedrigeren bei ca. 300° C, einen höheren bei 340° C. Bei etwa 300° C liegt auch der Peak für die 497 nm-Kurve. Die Wellenlänge 546 nm hat ihren Gipfel bei 305° C, die 590 nm- und 640 nm-Kurven haben keine ausgeprägten Maxima. Somit kann im Falle des Fluorit von *Santa Luzia* gesagt werden, daß das Lumineszenzmaximum durch entsprechende Intensitäten aller Wellenlängen aufgebaut wird (Tafel 4).

Damit konnte bewiesen werden, daß an den Thermolumineszenzmaxima in manchen Fällen alle Wellenlängen (*Santa Luzia*), in anderen nur einzelne beteiligt sind. Es konnte auch gezeigt werden, daß manchmal die Ausprägung eines Nebenmaximums auf nur eine Wellenlänge zurückgeführt werden kann (Grube Beihilfe, Tafel 3).

Jedenfalls scheint damit festzustehen, daß keineswegs allein die Angabe der Intensität der Thermolumineszenzerscheinungen im „weißen“ Licht für die Charakterisierung eines Minerals ausreicht. Es muß vielmehr festgehalten werden, daß die Thermolumineszenzerscheinungen nicht nur ihrer Größe nach von den Faktoren, die HADITSCH 1972 aufgezeigt hat, abhängen, nämlich, daß die Intensitäten sehr stark korngößenabhängig sind, daß also quantitative Untersuchungen nur an granulometrisch gut definierten Proben zulässig sind, und daß auch die Korngröße des zu untersuchenden Materials in einem entsprechenden Verhältnis zur Größe des Meßfeldes stehen muß, sondern daß sie auch in charakteristischer Weise in unterschiedlicher Intensität von verschiedenen Lichtsorten zusammengesetzt sind. Somit kann zusammenfassend gesagt werden, daß die spektrale Verteilung der Thermolumineszenzerscheinungen nach unseren Untersuchungen durchaus imstande ist, zu einer besseren Charakterisierung zumindest der Flußspäte beizutragen. Weitere Untersuchungen werden zeigen können, ob diese Methode auch für andere Bereiche der Wissenschaft, etwa für die Archäologie oder die Prospektion, erfolgreich angewendet werden kann.

Schrifttum

HADITSCH, J. G., 1972: Eine neue Methode der Thermolumineszenzuntersuchung und ihre mögliche Anwendung in der Lagerstätten erkundung. — (Manuscriptum conclusum 1972.) Archiv für Lagerstättenforschung in den Ostalpen, Sb. 2, 1974: 109—121.

Anschriften der Verfasser: Hochschulprofessor
Dr. Johann Georg HADITSCH
Mariatrosterstraße 193
A-8043 Graz

Dipl.-Ing. Ingomar O. MÜLLER
Nagelschmiedgasse 6
A-8707 Leoben