

DIE HÖHLE

ZEITSCHRIFT FÜR KARST- UND HÖHLENKUNDE

Jahresbezugspreis: Österreich S 25,—

Deutschland DM 4,50

Schweiz und übriges Ausland sfr 3,—

Organ des Verbandes österreichischer Höhlen-

forscher / Organ des Verbandes der deutschen

Höhlen- und Karstforscher

AUS DEM INHALT:

Beitrag zur Klärung der Phosphoreszenzerscheinungen bei Tropfsteinen (Henne-Krauthausen) / Gruberhornhöhle (Klappacher) / Tätigkeitsberichte 1964 der österreichischen höhlenkundlichen Vereine / 1964 in Österreich unter Schutz gestellte Höhlen (Trimmel) / Lavahöhlen am Fuße des Fudschijama (Torii) / Kurzberichte / Schriftenschau

16. JAHRGANG

MÄRZ 1965

HEFT 1

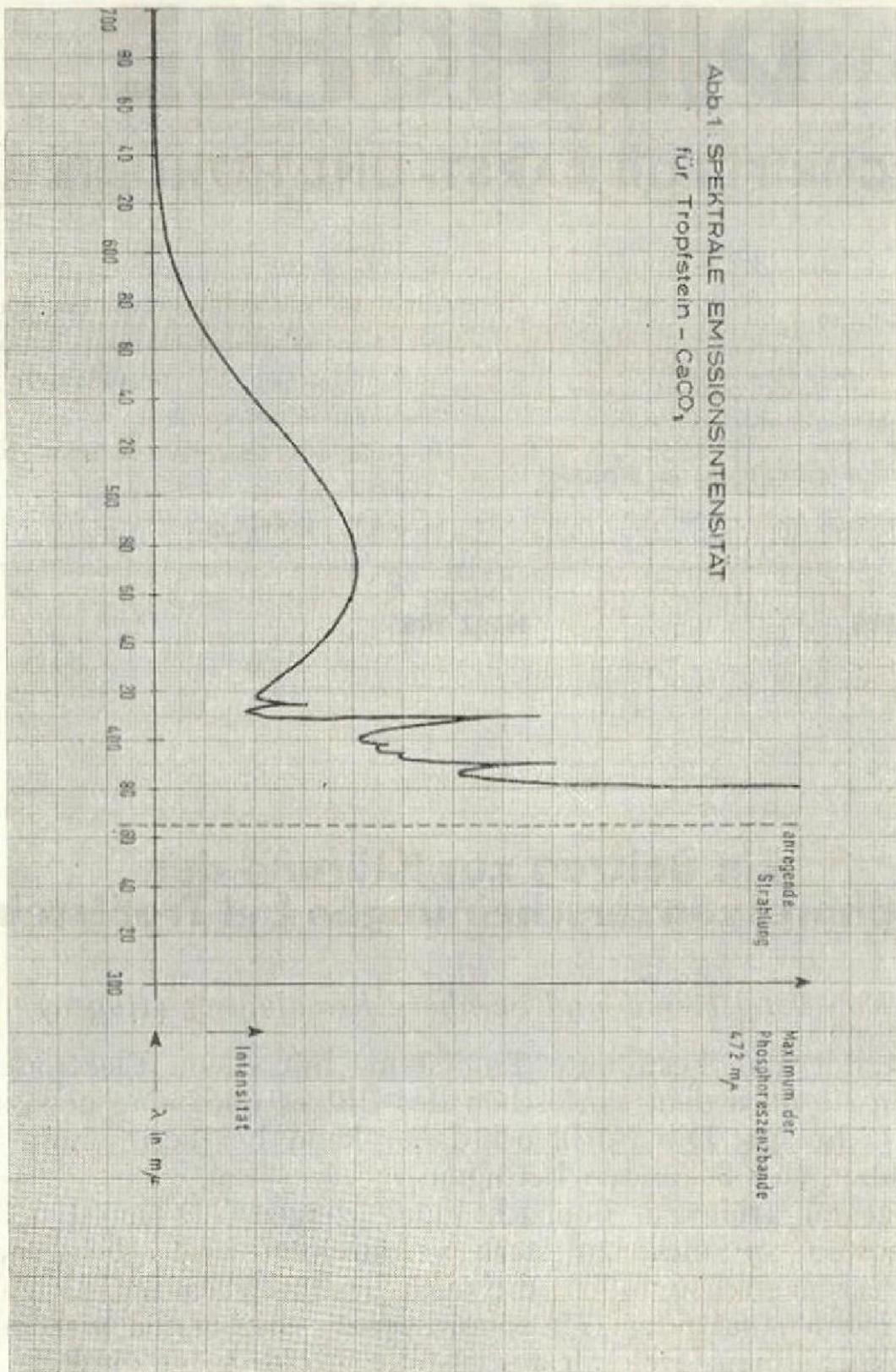
Ein Beitrag zur Klärung der Phosphoreszenzerscheinungen bei Tropfsteinen

Von Peter Henne und Bernhard Krauthausen (Hagen)

Bestrahlt man bestimmte Tropfsteine mit einem Elektronenblitz, so senden sie nach dem Verlöschen des Blitzes noch eine gewisse Zeit eigenes Licht aus. Die Nachleuchtdauer kann bei bestimmten Tropfsteinen über vier Sekunden betragen.

Entgegen früheren Beobachtungen zeigen die meisten Tropfsteine, soweit sie nicht zu stark verunreinigt sind, die genannten Phosphoreszenzerscheinungen, die auch bei größeren Kalkkonglomeraten aus Höhlen auftreten. Phosphoreszenzerscheinungen wurden auch bei großkristallinem Dolomit festgestellt; dieser zeigt ähnliche Nachleuchtzeiten wie der Kalkspat. Seine maximale Emissionsfrequenz liegt im tiefroten Bereich.

Ein Stück eines Kalkspatkonglomerates wurde von *P. Henne* im Hinblick auf die spektrale Emissionsverteilung mit einem Zeiss-Photometer im analytischen Labor der Varta AG., Hagen (Westfalen) vermessen. Die automatisch aufgezeichnete Strahlungsintensitätskurve wurde auf einen linearen Maßstab übertragen (Abb. 1). Dabei ergibt sich folgendes:



Von 420 μ bis etwa 660 μ Wellenlänge erstreckt sich die charakteristische Intensitätsverteilung einer Phosphoreszenzbande. Ihr Intensitätsmaximum liegt bei einer Wellenlänge von 472 μ , also im blaugrünen Bereich. Das deckt sich auch mit den visuellen Beobachtungen über die Farbe des Phosphoreszenzlichtes der Tropfsteine. Im Bereich von 420 bis 380 μ zeigen sich einige scharfe, sehr intensive blaue

Linien, die nach Ende der Bestrahlung mit UV-Licht sofort verschwinden. Es handelt sich dabei einwandfrei um reine Fluoreszenzlinien.

Die Strahlungstätigkeit eines Tropfsteines sieht also folgendermaßen aus: Wird der Kristall mit Licht geringer Wellenlänge (362 m μ , UV) bestrahlt, so sendet er während dieser Anregung Licht aus, das aus intensiven Fluoreszenzlinien bei 410, 391 und vielleicht bei 380 m μ , aus einigen schwächeren Fluoreszenzlinien bei 415, 399 und 395 m μ und aus einer charakteristischen Phosphoreszenzbande mit einem Maximum bei 472 m μ besteht. Während der Bestrahlung leuchtet der Kalkspat also intensiv blau. Das dürfte erklären, daß manche Tropfsteine auf Farbaufnahmen, die mit Elektronenblitz in Höhlen gemacht wurden, einen leichten Blaustich aufweisen. Dafür ist also kein irgendwie gearteter Farbstoff verantwortlich, sondern die durch die energiereiche Elektronenblitzeinstrahlung hervorgerufene Fluoreszenz im blauen bis violetten Gebiet.

Bernhard Krauthausen hatte in seinem Vortrag beim Jahreshauptverbandstag 1962 des Verbandes Deutscher Höhlen- und Karstforscher in Frasdorf (Bayern) diese „blauen“ Tropfsteine erwähnt; seine Angaben wurden allerdings von einigen Teilnehmern bezweifelt. Dieser Streitpunkt ist also hiermit geklärt: es gibt „blaue“ Tropfsteine.

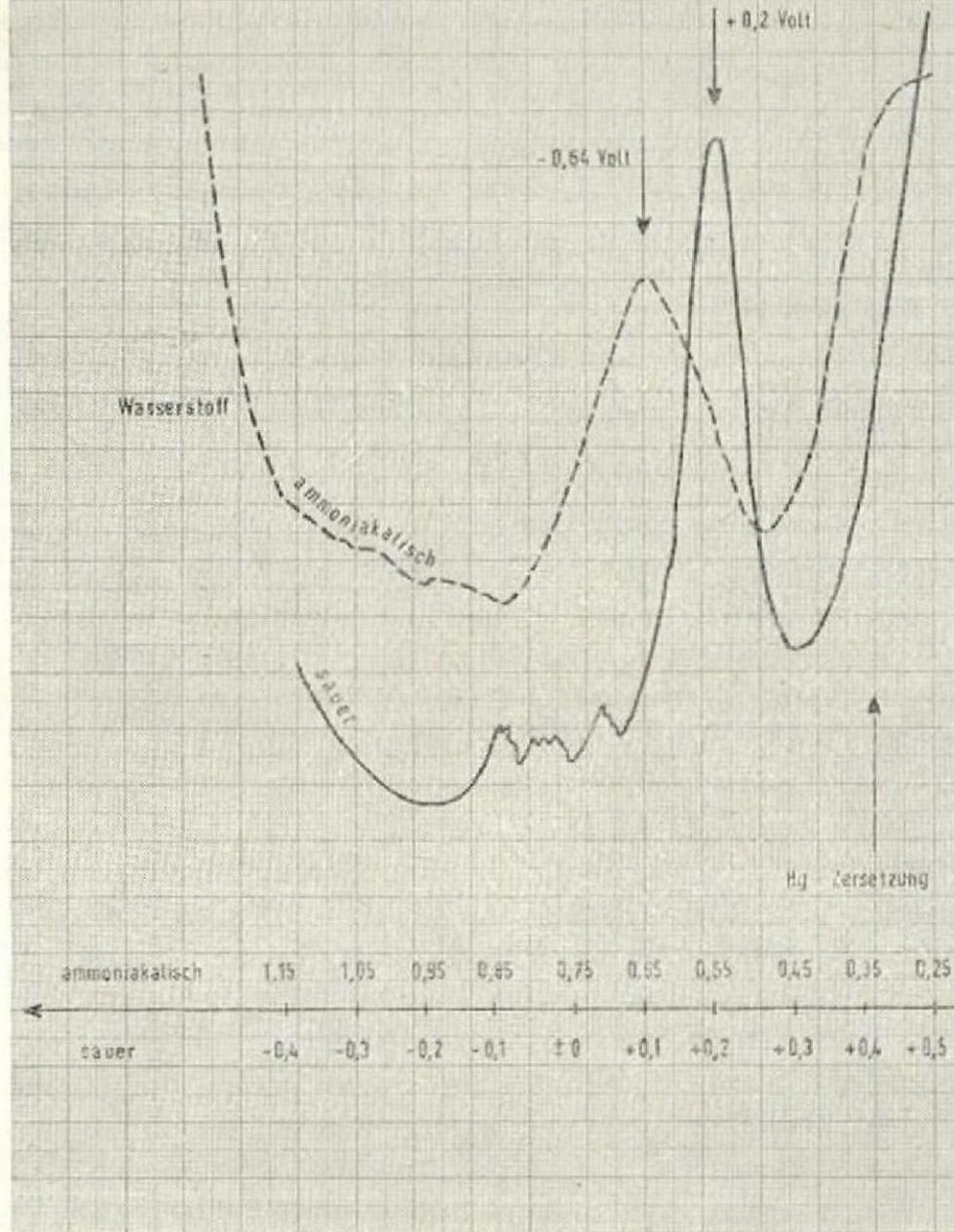
Nach Beendigung der anregenden Einstrahlung kurzwelligen Lichtes erlöscht die intensive Fluoreszenz sofort und der Kristall sendet nur noch für durchschnittlich zwei bis drei Sekunden die schwache Phosphoreszenzbande aus. Er leuchtet also grün nach. Reinstes Kalk zeigt weder als Spatkristall noch als Aragonit Photoaktivität.

Daraus ergibt sich eine Schlußfolgerung: Die Ursachen für die Photoaktivität bei Tropfsteinen und beim Dolomit sind entweder Fehlstellen im Gitterbau und Gitterbaufehler oder geringfügige Verunreinigungen, die bei der Kristallisation in das Gitter eingebaut wurden.

Wir glauben, daß die zweite Möglichkeit die wahrscheinlichere ist, und zwar aus folgenden Gründen: Fehlstellen im Gitterbau (z. B. Stellen fehlender negativer Ionen) wären zwar gute Elektronenfänger und könnten so eine Phosphoreszenz ermöglichen, erklären aber nicht die Fluoreszenzerscheinungen während der Anregung. Weiterhin konnten im Kristall tatsächlich Störkörper nachgewiesen werden.

Wir haben ein kleines Stück eines nachleuchtenden Tropfsteines pulverisiert und unter dem Mikroskop untersucht. Dabei wurden zweifelsfrei Substanzen gefunden, die mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit nicht Kalk sind. Das Bild dieser Substanzen war folgendes: In dem glasklaren Kalkkristall sind Körperchen mit einem Durchmesser von etwa 10^{-3} mm eingebaut. Ihre Struktur konnte infolge ihrer geringen Ausmaße nicht bestimmt werden. Teilweise tritt eine große Zahl dieser Einzelkörperchen zu etwas größeren Konglomeraten (10^{-2}) zusammen. Diese erscheinen im Auflicht weiß, im Durchlicht dagegen dunkel. Die Einzelkörperchen haben also einen recht hohen Reflektions-

Abb. 2: WECHSELSTROM - POLAROGRAMM 9.9.1964

Probe: Tropfstein-CaCO₃ gelöst in HNO₃

koeffizienten, was für eine kristalline Struktur sprechen dürfte. In milchigweißen Tropfsteinen treten viele dieser Störkörperchen zu Konglomeraten zusammen, während in den reineren, klareren Tropfsteinen die Körperchen unregelmäßig verteilt vorliegen.

Diese Fakten wurden durch mehrere Beobachtungen gesichert, ebenso durch eine Anzahl Mikrophotos, die aber wegen der hohen

notwendigen Vergrößerung die visuelle Beobachtung nur unterstützen können.

Daraufhin habe ich etwa 30 g Tropfsteinsubstanz in p.A.-Salpetersäure gelöst und polarographisch untersucht. Die Analyse wurde vorgenommen mit einem Herisau-Rapidpolarographen mit Wechselstrommodulator im analytischen Labor der Varta AG., Hagen. Dabei wurden zwei Polarogramme aufgenommen, eines im sauren und eines im ammoniakalischen Medium. Hierbei traten zwei Redox-Peaks auf, und zwar bei $-0,64$ Volt im ammoniakalischen und bei $+0,2$ Volt im sauren Medium. Diese Peaks rühren weder vom Ca^{2+} -Ion noch vom CO_3^{2-} -Ion noch vom Sauerstoff her. Damit dürfte gesichert sein, daß Fremdmaterie im Kalkspatgitter vorhanden ist. Schätzungsweise rühren die Peaks von Sulfidionen her (S^{2-}); diese Behauptung ist aber noch nicht gesichert (Abb. 2).

Wir erklären die Photoaktivität folgendermaßen: Die Störkörperchen bilden zum Kalkspat Grenzflächen, an denen der Gitterbau gestört ist; dort finden sich chemisch nicht abgesättigte Anionen (S^{2-} ?) und chemisch nicht abgesättigte Kationen (Ca^{2-} , Zn^{2+} , Ba^{2+} ?). Die Anionen bilden Elektronenfangstellen (Haftterme im Bändermodell), an denen sich Elektronen anlagern können; die Kationen bilden „Elektronengeber“ (Elektronendonatoren; Aktivatorterme im Bändermodell), die leicht zur Elektronenabgabe angeregt werden können. Durch das geringe Ausmaß der Störkörper genügen bereits geringe Mengen an Störsubstanz, um hohe Werte an Grenzflächen hervorzurufen. Ein Kubikmillimeter Störsubstanz enthält etwa eine Milliarde Störkörperchen! Diese bilden zum Kalkspat eine Gesamtgrenzfläche von etwa 30 cm^2 ! Es ist daher mit den klassischen chemischen Analysemethoden völlig ausgeschlossen, diese Fremdmaterie im Kalkkristall nachzuweisen.

Beim photoaktiven Kalk ergeben sich ähnliche Verhältnisse wie bei Halbleitermaterial, das mit geringen Verunreinigungen verseucht (dotiert) ist. Der photoaktive Kalkspat und der photoaktive Dolomit stellen dotierte Leuchtkristalle dar.

Aus einer empirisch gefundenen Näherungsformel haben wir die Lage des Phosphoreszenzmaximums des Dolomits berechnet; sie beträgt etwa $620 \text{ m}\mu$. Das stimmt mit den experimentell gefundenen Werten gut überein.

Hiermit ist natürlich zur Photoaktivität von Tropfsteinen noch lange nicht das letzte Wort gesprochen. Wir hoffen jedoch, durch die angestellten Messungen zur Klärung einiger Fragen beigetragen zu haben.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Die Höhle](#)

Jahr/Year: 1965

Band/Volume: [016](#)

Autor(en)/Author(s): Henne Peter, Krauthausen Bernhard

Artikel/Article: [Ein Beitrag zur Klärung der Phosphoreszenzerscheinungen bei Tropfsteinen 1-5](#)