

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Patent  
aufrechterhalten nach  
§ 12 Abs. 3 ErstrG

(12) **PATENTSCHRIFT**

(11) **DD 282 989**

**B5**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **G01N 33/18**  
**C02 F 1/20**

**DEUTSCHES PATENTAMT**

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

(21) Aktenzeichen:

**DD G 01 N / 328 345 2**

(22) Anmeldetag:

**08.05.89**

(44) Veröff.-tag der

**DD-Patentschrift:**  
**26.09.90**

(45) Veröff.-tag der

**Aufrechterhaltung:**  
**24.03.94**

(30) Unionspriorität:

—

(72) Erfinder: **Morgenstern, Uwe, Dipl.-Phys., 09599 Freiberg, DE; Hebert, Detlev, Dr. rer. nat., 09599 Freiberg, DE; Schmiedl, Heinz-Dieter, Dipl.-Phys., 99706 Sondershausen, DE**

(73) Patentinhaber: **Bergakademie Freiberg, Akademiestr. 6, 09599 Freiberg, DE; Kali Sondershausen, 99706 Sondershausen, DE**

**(54) Verfahren zur CO<sub>2</sub>-Probenahme für die C-14-Datierung aus Wässern mit beliebiger Gesamtkarbonathärte**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

**Fröhlich, K., Jordan, H., Schmiedl, H.-D., Z. geol. Wiss. Berlin 10 (1982), 87–96**

**Hebert, D., Fröhlich, K., Zeitschrift für angew. Geologie, Bd. 29, (1983), H. 3, S. 123–128**

**Römpps Chemie-Lexikon, Franckh'sche Verlagshandlung Stuttgart, 8. Aufl., 1988, Seite 4478 (Venturi)  
Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie Weinheim, 4. Aufl., 1981;  
Bd. 3, S. 382; Bd. 5, S. 835/836**

### Patentanspruch:

Verfahren zur CO<sub>2</sub>-Probenahme für die C-14-Datierung aus Wässern mit beliebiger Gesamtkarbonathärte unter Anwendung der Degasierung, wobei das im Wasser freigesetzte CO<sub>2</sub> selektiv von einem CO<sub>2</sub>-Absorber aufgenommen wird, gekennzeichnet dadurch, daß ein zu beprobendes Wasser mit beliebigem, insbesondere niedrigem, Gesamtkarbonatgehalt über eine Venturi-Düse bei mittleren Austreibzeiten von < 30 Minuten einem Degasierungsbehälter zugeführt wird und mittels des in der Venturi-Düse erzeugten hydrostatischen Unterdrucks die Zudosierung von Mineralsäure zum Probenwasser und zusätzlich das Versetzen des Wassers mit vom CO<sub>2</sub> befreiten Trägergas vorgenommen werden.

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft das Gebiet der Hydrogeologie und ist auch zur CO<sub>2</sub>-Probenahme für die C-14-Datierung aus Wässern mit Gesamtkarbonathärteln von kleiner 10°dH und hohem Salzgehalt, insbesondere von Wässern untertägiger Zuflüsse in Kali- und Steinsalz- und Kupferschiefergruben, anwendbar.

### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

In der Isotopenhydrogeologie wird das Isotop C-14 aufgrund seiner Halbwertszeit von 5730 Jahren häufig zur Altersdatierung von Wässern genutzt. Für die Anwendung der C-14-Analyse ist die Gewinnung einer ausreichenden Kohlenstoffmenge aus den zu untersuchenden Wässern Grundvoraussetzung.

Für die Extraktion des für die Datierung von Wässern erforderlichen Kohlenstoffs sind derzeit Ionenaustausch-, Fällungs- und Zirkulationsverfahren bekannt.

Das am häufigsten angewandte Fällungsverfahren ist für die Untersuchung von Wässern mit sehr geringen Kohlenstoffgehalten nicht geeignet, da hierfür ein hoher Aufwand bei der Beprobung erforderlich ist. Außerdem tritt beim Einsatz an Wässern mit größeren Gesamtsalzgehalten, z.B. an untertägigen Zuflüssen im Kali-, Steinsalz- und Kupferschieferbergbau, durch Mitfällung von Salzkomponenten ein extrem hoher Verbrauch an Fällungsmitteln auf.

Für die Anwendung des Ionenaustauschverfahrens ist Wasser mit einer geringen permanenten Härte bei vergleichsweise hohem Karbonatanteil erforderlich, weshalb es insbesondere für die Untersuchung untertägiger Zuflüsse in Kali-, Steinsalz- oder Kupferschiefergruben ebenfalls nicht geeignet ist.

Beim Zirkulationsverfahren werden im Feld etwa 50 dm<sup>3</sup> des zu untersuchenden Wassers entnommen und in einem Behälter an ein vakuumdichtes Zirkulationsystem angeschlossen. Die im Behälter über dem zu untersuchenden Wasser befindliche CO<sub>2</sub>-haltige Luft wird kontinuierlich abgepumpt und einem CO<sub>2</sub>-Absorber zugeführt.

Nachteilig beim Zirkulationsverfahren sind einerseits die hohen Probengewinnungszeiten bei geringen Gesamtkarbonathärteln und andererseits das notwendige Vorhandensein einer externen Energiequelle für den Pumpenbetrieb beim Feldeinsatz.

Beim unvollständigen Degasierungsverfahren ist zu erwarten, daß auf Grund des Isotopieeffektes C-12 leichter als C-14 ausgewaschen wird. Da das Verhältnis C-14/C-12 bestimmt werden soll, sind Austreibzeiten von 3 bis 4 Stunden aus einem geschlossenen Volumen notwendig, um ein möglichst vollständiges Austreiben zu gewährleisten und somit repräsentative Meßwerte zu erhalten.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, auch Wässer mit geringer Gesamtkarbonathärte für die C-14-Datierung zugänglich zu machen und dabei den Bedingungen einer leichten Handhabbarkeit im Feldeinsatz Rechnung zu tragen. Die Anwendung des Verfahrens soll auch im Bergbau die Beurteilung von zu sitzenden Wässern hinsichtlich ihrer Gefährlichkeit ermöglichen.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur CO<sub>2</sub>-Probenahme bei der C-14-Datierung aus Wässern mit niedriger Gesamtkarbonathärte und damit mit geringem Karbonatgehalt zu entwickeln, das den wegen der notwendigen großen Wassermengen erforderlichen hohen Manipulationsaufwand senkt und keine externe Energiequelle erfordert. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß aus einem zu beprobenden Wasser mit beliebigem, insbesondere niedrigem, Gesamtkarbonatgehalt über eine Venturi-Düse Wasser in einen Vorratsbehälter gebracht wird. Die mittlere Verweilzeit des Probenwassers im Behälter beträgt < 30 min. Der gegenüber dem Außendruck in der Venturi-Düse erzeugte niedrigere hydrostatische Druck wird zum Zudosieren von Mineralsäure zum Probenwasser und zum gleichzeitigen Absaugen des im CO<sub>2</sub>-Absorber vom CO<sub>2</sub> befreiten Trägergases genutzt. Dadurch wird das angesäuerte Probenwasser wieder mit Trägergas versetzt. Dieses Trägergas reichert sich mit dem durch den erniedrigten pH-Wert freigesetzten CO<sub>2</sub> im geschlossenen Gaspolster des Degasierungsbehälters an. Durch den geschlossenen Trägergaskreislauf wird der in Form von CO<sub>2</sub> freigesetzte Kohlenstoff kontaminationslos ständig dem CO<sub>2</sub>-Absorber zugeführt.

Überraschenderweise zeigte sich, daß der Isotopieeffekt, wonach C-12 leichter als C-14 ausgewaschen wird, vernachlässigbar ist. Dadurch wird es überhaupt möglich, daß auch mit kleineren Probenmengen im Degasierungsbehälter bei kontinuierlicher Zufuhr von neuem Probenwasser gearbeitet werden kann. Auch durch einen nur teilweise erfolgten Austreibeprozess werden die Meßergebnisse bei der C-14-Untersuchung nicht außerhalb der Fehlergrenzen verfälscht.

Bei der erfundungsgemäßen Probenahme wird keine zusätzliche Energiequelle benötigt, da über das zulaufende Wasser ein entsprechender hydrodynamischer Unterdruck und damit ein Kreislauf realisiert wird. Somit ist es auch für Wässer mit geringer Gesamtkarbonathärte möglich, ohne große und zusätzliche Probebehälter eine CO<sub>2</sub>-Probenahme für die C-14-Datierung vorzunehmen. Vor allem für den Feldeinsatz, insbesondere bei Bewertungsaufgaben von hochmineralisierten Wässern im Bergbau, ist dieser Umstand von entscheidender Bedeutung.

#### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll an nachfolgendem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Leitungswasser mit extrem geringer Karbonathärte (0,8°dH) wird mit einem Volumenstrom von 100 dm<sup>3</sup>/h über eine Venturi-Düse einem 5 dm<sup>3</sup> großen Degasierungsbehälter zugeführt und durch einen Überlauf auf konstantem Niveau gehalten. Durch den in der Venturi-Düse erzeugten Unterdruck wird dem Probenwasser aus einem Vorratsbehälter, über ein Ventil steuerbar, Mineralsäure und das im CO<sub>2</sub>-Absorber vom CO<sub>2</sub> befreite Trägergas zudosiert. Das mit CO<sub>2</sub> neu beladene Trägergas sammelt sich im von der Atmosphäre abgeschlossenen Luftpolster im Degasierungsbehälter und wird dem CO<sub>2</sub>-Absorber zugeführt.

Mit dem erfundungsgemäßen Probenahmeverfahren konnten in 48 Stunden 1,0g Kohlenstoff, der für eine C-14-Datierung ausreicht, gewonnen werden.