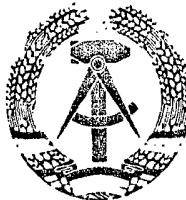


PATENTSCHRIFT



Wirtschaftspatent

ISSN 0433-6461

(11)

208 221

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum PatentgesetzInt.Cl.³

3(51) G 01 N 1/28

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(11) WP G 01 N / 235 353 1

(22) 03.12.81

(44) 28.03.84

- (71) siehe (72)
 (72) SCHMIEDL, HEINZ-DIETER, DR. DIPL.-PHYS.; PILOT, JOACHIM, DR. HABIL. DIPL.-PHYS.;
 RUNGE, ANNEMARIE, DR. DIPL.-CHEM.; ELERT, KARL-HEINZ, DIPL.-MIN.; DD;
 (73) siehe (72)
 (74) FRITZ SEEMANN, VEB KOMBINAT KALI, 5400 SONDERSHAUSEN, SCHACHT II

(54) PROBENAUFBEREITUNGSVERFAHREN ZUR ISOTOPENANALYSE VON KRISTALLWAESSERN LEICHT
WASSERLOESLICHER KALISALZMINERALE

(57) Probenaufbereitungsverfahren zur Isotopenanalyse von Kristallwässern leicht wasserlöslicher Kalisalzminerale. Die Erfindung betrifft ein Probenaufbereitungsverfahren zur Isotopenanalyse von Kristallwässern leicht wasserlöslicher Kalisalzminerale. Die Erfindung hat das Ziel und die Aufgabe, ein einfach zu handhabendes Probenaufbereitungsverfahren zur Isotopenanalyse von Kristallwässern leicht wasserlöslicher Kalisalzminerale zu entwickeln, das einen Verzicht auf eine mechanische Probenhomogenisierung ermöglicht sowie Verunreinigungen des Probenmaterials durch atmosphärischen Wasserdampf bei der Probenhomogenisierung ausschließt. Durch das Verfahren der Probenhomogenisierung soll das Meßgut gleichzeitig in eine Form überführt werden, die den weiteren Einsatz herkömmlicher Verfahrensschritte für Isotopenanalyse an natürlichen Wässern und Salzlösungen ermöglicht. Die Lösung erfolgt erfindungsgemäß dadurch, daß das leicht wasserlösliche kristallwasserhaltige Salzgestein nach rascher grober Vorzerkleinerung an der Luft in einem luftdicht verschließbaren Gefäß in destilliertem Wasser aufgelöst wird. Die Auflösung bewirkt eine Probenhomogenisierung. Zur Sauerstoff-18-Isotopenanalyse wird die erhaltene Lösung mit dem für Wässer und Salzlösungen gebräuchlichen CO_2 -Isotopenaustauschverfahren weiter bearbeitet. Der Einfluß der gelösten Salze auf die Sauerstoff-18-Meßwerte wird nach bekannten Verfahren berücksichtigt. Zur Durchführung der Meßwertkorrektion ist die Bestimmung der Salzgehalte in der Lösung erforderlich. An Hand der Salzgehalte und der chemischen Strukturformel des gelösten kristallwasserhaltigen Salzminerals ist die in Lösung gegangene Kristallwassermenge berechenbar. Die Erfindung ist im Kali- und Steinsalzbergbau anwendbar.

Titel der Erfindung

Probenaufbereitungsverfahren zur Isotopenanalyse von Kristallwässern leicht wasserlöslicher Kalisalzminerale

- 5 Anwendungsgebiet der Erfindung
Die Erfindung betrifft ein Probenaufbereitungsverfahren zur Isotopenanalyse von Kristallwässern leicht wasserlöslicher Kalisalzminerale.
- 10 Charakteristik der bekannten technischen Lösungen
Bei Berücksichtigung der isotopen Zusammensetzung des Kristallwassers ist anhand von Sauerstoff-18- und Deuteriumanalysen auch im Falle hoher Gehalte an gelösten kristallwasserhaltigen Salzen eine eindeutige
- 15 Identifizierung meteorischer Infiltrationswässer möglich.
Damit bildet die Kenntnis der isotopen Zusammensetzung des Kristallwassers von Kalisalzmineralen eine wesentliche Voraussetzung für die Klärung der Herkunft der Wässer untertägiger Salzlösungsvorkommen mit hohen Anteilen
- 20 an gelösten kristallwasserhaltigen Kalisalzmineralen.
Die Klärung der Frage der Herkunft von Wässern ist u.a. im Bergbau und in der Erdölprospektion von Interesse.
Bei den bisher bekannten Probenaufbereitungsverfahren zur Isotopenanalyse von Kristallwässern erfolgt die
- 25 Probenhomogenisierung durch sorgfältiges mechanisches Zerkleinern des kristallwasserhaltigen Salzgesteins und anschließende intensive Vermischung des fein vorzerkleinerten Meßgutes. Die mechanische Probenhomogenisierung

- wird durch das hygrokopische Verhalten der leicht wasserlöslichen Kalisalzminerale erschwert. Zur Vermeidung einer Probenverunreinigung durch atmosphärischen Wasserdampf wird die mechanische Homogenisierung zum 5 Teil in Boxen durchgeführt.
- Zur weiteren Probenaufbereitung sind zwei Wege gebräuchlich : 1. Die thermische Freisetzung von Kristallwasser durch Erhitzen des festen Probegutes und anschließende Anwendung der herkömmlichen Verfahrensschritte für natürliche Wasser. 2. Die direkte Umsetzung des Kristallwassers im festen Probegut zu Deuterium (z.B. Chromreduktionsverfahren) bzw. in Sauerstoff (z.B. BrF₅-Verfahren), wobei der Sauerstoff zur massenspektromatischen Analyse nachfolgend mit Kohlenstoff zu CO₂ umgesetzt wird. 10 15 20
- Die thermische Kristallwasserfreisetzung ist apparativ aufwendig. Die direkten Umsetzungsverfahren weisen den Nachteil auf, daß nur sehr geringe Mengen des festen Probenmaterials eingesetzt werden, und daher sehr hohe Ansprüche an die Probenhomogenisierung und Maßnahmen zur Vermeidung von Probenverunreinigungen durch atmosphärischen Wasserdampf gestellt werden.

Ziel der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe und das Ziel zugrunde, ein einfach zu handhabendes Probenaufbereitungsverfahren 25 zur Isotopenanalyse von Kristallwässern leicht wasserlöslicher Kalisalzminerale zu entwickeln, das einen Verzicht auf eine mechanische Probenhomogenisierung ermöglicht sowie Verunreinigungen des Probenmaterials durch atmosphärischen Wasserdampf bei der Probenhomogenisierung ausschließt. Durch das Verfahren der Probenhomogenisierung soll das Meßgut gleichzeitig in eine Form überführt werden, 30 die den weiteren Einsatz herkömmlicher Verfahrensschritte für Isotopenanalysen an natürlichen Wassern und Salzlösungen ermöglicht. 35

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Lösung erfolgt erfindungsgemäß dadurch, daß das leicht wasserlösliche kristallwasserhaltige Salzgestein nach rascher grober Vorzerkleinerung an der Luft in

5 einem luftdicht verschließbaren Gefäß in destilliertem Wasser aufgelöst wird. Die Auflösung bewirkt eine Probenhomogenisierung. Zur Sauerstoff-18-Isotopenanalyse wird die erhaltene Lösung mit dem für Wässer und Salzlösungen gebräuchlichen CO_2 -Isotopenaustauschverfahren weiter bearbeitet. Der Einfluß der gelösten Salze auf die Sauerstoff-18-Meßwerte wird nach dem bekannten Verfahren berücksichtigt. Zur Durchführung der Meßwertkorrektion nach SOFER und GAT ist eine Bestimmung der Salzgehalte in der Lösung erforderlich. Anhand der Salzgehalte und der chemischen Strukturformel des gelösten kristallwasserhaltigen Salzminerals ist auch die in Lösung gegangene Kristallwassermengen berechenbar.

Zur Deuteriumanalyse werden ca. 10 μ l der Lösung mit dem bekannten Chromreduktionsverfahren für Salzwässer weiter bearbeitet. Auf Grund der physikalischen Probenhomogenisierung durch Lösen des Salzgestein in destilliertem Wasser ist die Probenmenge repräsentativ für das Ausgangsmaterial.

25 Die Erfindung wird im nachfolgenden Ausführungsbeispiel näher erläutert.

Ausführungsbeispiel

Die Ermittlung des Sauerstoff-18-Gehaltes bzw. des Deuteriumgehaltes im Kristallwasser erfolgt über die in 30 guter Näherung gültigen bekannten Beziehungen :

$$\delta_{\text{O-18}}^{\text{K}} = \frac{c_{\text{H}_2\text{O-L}} \cdot \delta_{\text{O-18}}^{\text{H}_2\text{O-L}} - (c_{\text{H}_2\text{O-L}} - c_{\text{K}}) \cdot \delta_{\text{O-18}}^{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{K}}} \quad (1)$$

- 4 - 235353 1

$$\sigma^D_K = \frac{c_{H_2O-L} \cdot \sigma^{D_{H_2O-L}} - (c_{H_2O-L} - c_K) \sigma^{D_{H_2O}}}{c_K} \quad (2)$$

Die Symbole in (1) und (2) haben folgende Bedeutung :

5

$\sigma^{O-18}_K, \sigma^{D_K}$: relative Isotopenhäufigkeit von Sauerstoff-18 bzw. Deuterium im Kristallwasser

10

$\sigma^{O-18}_{H_2O}, \sigma^{D_{H_2O}}$: relative Isotopenhäufigkeit von Sauerstoff-18 bzw. Deuterium im destillierten Wasser, das zur Lösung des Salzgesteins benutzt wird

15

$\sigma^{O-18}_{H_2O-L}$,

relative Isotopenhäufigkeit von Sauerstoff-18 bzw. Deuterium im Wasser der Lösung

20

c_{H_2O-L} :

Gesamtwassermenge in einem Liter der Lösung (g/l)

c_K :

Kristallwassermenge in einem Liter der Lösung (g/l)

25

Auf Grund von Abschätzungen und experimenteller Untersuchungen lassen sich für die praktischen Belange der Bergbausicherheitsforschung hinreichend genaue Analysenresultate ermitteln, wenn die zur Lösung benutzte Menge an destilliertem Wasser den 4- bis 5-fachen Wert der in
30 Lösung gegangenen Kristallwassermenge nicht übersteigt.

- 5 - 235353 1

Tabelle 1 zeigt als Beispiel die Einzelschritte bei der Sauerstoff-18-Bestimmung im Kristallwasser von drei Carnallititproben

| 5 | Einge- setzte Carnal- litit- proben- menge | Chemische Zusammensetzung der erhaltenen Lösung (g/l) | | | | | | Nach Formel (1) ermittel- ter $\delta^{18}\text{O}$ - Wert |
|----|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----|------|-------------------|-------------------------------|-----|---------------------------------------------------------------------|
| 10 | | MgCl ₂ | KCl | NaCl | MgSO ₄ | C _{H₂} OL | CK | |
| | ca. 500 g | 166 | 94 | 75 | 1,2 | 882 | 188 | + 8°/oo } $\pm 15°/o$ |
| | ca. 600 g | 181 | 87 | 66 | 1,8 | 888 | 205 | + 8°/oo } |
| | ca. 550 g | 166 | 93 | 74 | 1,8 | 886 | 188 | + 11°/oo } |

Die erhaltenen Meßwerte stimmen gut mit durchgeföhrten Vergleichsbestimmungen an durch thermische Zersetzung erhaltenen Kristallwasser überein.

-6- 235353 1

Erfindungsanspruch

Probenaufbereitungsverfahren zur Isotopenanalyse von Kristallwässern leicht wasserlöslicher Kalisalzminerale, gekennzeichnet dadurch, daß zur Probenhomogenisierung und zur Vermeidung von Verunreinigungen durch atmosphärischen Wasserdampf das Probenmaterial in einem luftdicht verschließbaren Behälter in destilliertem Wasser bekannter Isotopenzusammensetzung gelöst wird und anhand der bekannten Beziehungen (1) und (2) die Isotopenzusammensetzung des Kristallwassers ermittelt wird.