



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

208 221

Int.Cl.³ 3(51) G 01 N 1/28

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) 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 SONDRERSHAUSEN, SCHACHT II

(54) PROBENAUFBEREITUNGSVERFAHREN ZUR ISOTOPENANALYSE VON KRISTALLWÄSSERN LEICHT
 WASSERLÖSLICHER 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 CO₂-Isotopenaustauschverfahren weiter bearbeitet. Der Einfluß der gelösten Salze auf die Sauerstoff-18-Meßwerte wird nach bekannten Verfahren berücksichtigt. Zur Durchführung der Meßwertkorrektur 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 wasser-
löslicher Kalisalzminerale.

10 Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei Berücksichtigung der isotonen Zusammensetzung des
Kristallwassers ist anhand von Sauerstoff-18- und
Deuteriumanalysen auch im Falle hoher Gehalte an ge-
lösten kristallwasserhaltigen Salzen eine eindeutige

15 Identifizierung meteorischer Infiltrationswässer möglich.

Damit bildet die Kenntnis der isotonen Zusammensetzung
des Kristallwassers von Kalisalzmineralen eine wesent-
liche Voraussetzung für die Klärung der Herkunft der Wäs-
ser 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 vorzerklei-
nerten Meßgutes. Die mechanische Probenhomogenisierung

- wird durch das hygroskopische 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 na-
- 10 türliche Wasser. 2. Die direkte Umsetzung des Kristallwassers im festen Probegut zu Deuterium (z.B. Chromreduktionsverfahren) bzw. in Sauerstoff (z.B. BrF_5 -Verfahren), wobei der Sauerstoff zur massenspektrometrischen Analyse nachfolgend mit Kohlenstoff zu CO_2 umgesetzt wird.
- 15 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
- 20 Vermeidung von Probenverunreinigungen durch atmosphärischen Wasserdampf gestellt werden.

Ziel der Erfindung

- Der Erfindung liegt die Aufgabe und das Ziel zugrunde,
- 25 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
- 30 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 Isotopenanalysen an natürlichen Wässern und Salz-
- 35 lösungen ermöglicht.

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 Wasser und Salzlösungen gebräuchlichen CO₂-Isotopenaustauschverfahren weiter be-
 10 arbeitet. 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 che-
 15 mischen Strukturformel des gelösten kristallwasserhaltigen Salzminerals ist auch die in Lösung gegangene Kristallwassermengen berechenbar.
 Zur Deuteriumanalyse werden ca. 10 µl der Lösung mit dem bekannten Chromreduktionsverfahren für Salzwasser weiter
 20 bearbeitet. Auf Grund der physikalischen Probenhomogenisierung durch Lösen des Salzgesteins in destilliertem Wasser ist die Probenmenge repräsentativ für das Ausgangsmessgut.
 Die Erfindung wird im nachfolgenden Ausführungsbeispiel
 25 näher erläutert.

Ausführungsbeispiel

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

$$\delta_{O-18_K} = \frac{C_{H_2O-L} \cdot \delta_{O-18_{H_2O-L}} - (C_{H_2O-L} - C_K) \cdot \delta_{O-18_{H_2O}}}{C_K} \quad (1)$$

$$\delta^D_K = \frac{C_{H_2O-L} \cdot \delta^D_{H_2O-L} - (C_{H_2O-L} - C_K) \delta^D_{H_2O}}{C_K} \quad (2)$$

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

- 5 $\delta^{O-18}_K, \delta^D_K$: relative Isotopenhäufigkeit von Sauerstoff-18 bzw. Deuterium im Kristallwasser
- 10 $\delta^{O-18}_{H_2O}, \delta^D_{H_2O}$: relative Isotopenhäufigkeit von Sauerstoff-18 bzw. Deuterium im destillierten Wasser, das zur Lösung des Salzgesteins benutzt wird
- 15 $\delta^{O-18}_{H_2O-L},$
- $\delta^D_{H_2O-L}$: 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 Analysen-
- 30 resultate ermitteln, wenn die zur Lösung benutzte Menge an destilliertem Wasser den 4- bis 5-fachen Wert der in Lösung gegangenen Kristallwassermenge nicht übersteigt.

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
		MgCl ₂	KCl	NaCl	MgSO ₄	C ₂ H ₅ OL	CK		
10	ca. 500 g	166	94	75	1,2	882	188	+ 8°/oo	} ±15°/
	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 durchgeführten
15 Vergleichsbestimmungen an durch thermische Zersetzung erhaltenen Kristallwasser überein.

Erfindungsanspruch

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