Röntgenfluoreszenzanalytische Untersuchungen der Gagatkohle aus dem Letten des Burgsandsteins von Bamberg

Von Ernst Unger,

Staatliches Forschungsinstitut für Geochemie Bamberg

I. Einleitung

Das kleine, wirtschaftlich völlig unbedeutende Kohleflöz aus Gagat, das 1951 bei Bauarbeiten im Stadtgebiet Bambergs gefunden wurde, ist geologisch von Lang (1) bearbeitet worden. Spektrochemische Untersuchungen an Ligniten, wie man im internationalen Sprachgebrauch die Kohlen nennt, werden häufig, meist aber im Zusammenhang mit bedeutenden Vorkommen beschrieben. Nach Petrascheck (2) ist ein Gehalt an Schwermetallen nicht selten und erlaubt unter Umständen sogar eine Herkunftsbestimmung. Die Kohlen der Sudeten z. B. sind besonders reich an Kupfer und Silber. Obwohl man weiß, daß manche Pflanzen Metallsammler sind, sprechen gewichtige Gründe für eine Epigenese.

II. Versuchsdurchführung

Die röntgenspektroskopische Untersuchung der Gagatkohle erfolgte mit einem Spektrographen der Firma Philips, der im Staatlichen Forschungsinstitut für Geochemie in Bamberg für umfangreiche, geochemische, umweltanalytische und prospektionsanalytische Aufgaben Anwendung findet (3). Das Gerät ist mit einer 1 kW-Röntgenröhre mit Wolframanode ausgerüstet und kann wahlweise mit einem LiF- (Lithiumfluorid) bzw. EDDT- (Äthylendiamin-d-tartrat) Analysatorkristall betrieben werden. Als Detektoren für die charakteristische Fluoreszenzstrahlung sind im Schwermetallbereich ein Szintillationszähler und im Bereich leichterer Elemente ein Argon-Methan-Gasdurchflußzähler einsetzbar. Eine eingehende Beschreibung der physikalischen und apparativen Grundlagen dieses modernen Analysenverfahrens stammt in der deutschsprachigen Literatur von Müller (4); spezielle Untersuchungen mit Ligniten wurden von Kiss (5) und von Pietzner (6) durchgeführt.

Der Vorteil der Methodik liegt in der zerstörungsfreien, schnellen Arbeitsweise, der Nachteil ergibt sich aus der leichten Absorbierbarkeit der relativ langwelligen, charakteristischen Röntgenstrahlung sehr leichter Elemente, die eine Analyse erst ab der Ordnungszahl 12 (Magnesium) erlaubt.

II. a) Qualitative RF-Analyse anorganischer Bestandteile in der Gagatkohle

Eine qualitative Spektralanalyse, als Diagramm mit einem Kompensographen aufgezeichnet, findet sich in Abb 1 und 2. Neben interessanten Spurenelementen wie Antimon, Wismut, Blei, Mangan und Titan (Sb, Bi, Pb, Mn, Ti) finden sich neben reichlich Eisen die bemerkenswert starken Linien des Kupfers.

In Abb. 2 zeigt sich deutlich, daß bei dem Inkohlungsprozeß Kali weitgehend durch zugeführte Mineralsubstanz ersetzt worden ist.

Anzeichen für die Anwesenheit von Uran sind nicht zu finden. Erhärtet wurde diese Aussage durch die Messung der α-Aktivität der Kohleprobe mit den F & H-Meßgeräten der Baureihe FH 44 und 51.

II. b) Quantitative RF-Analyse des Kupfergehaltes

Der Gehalt an Kupfer der Gagatkohle ließ sich durch die Additionsmethode der Röntgenfluoreszenz leicht ermitteln. Diese Methode wird in der deutschsprachigen Literatur von Mahr (7) und Brodkorb (8) eingehend beschrieben und mathematisch bewiesen. Dem zu analysierenden Stoff setzt man eine definierte Menge des zu bestimmenden Elements zu und ermittelt aus der Linienintensität der Proben und der Konzentration des zugemischten Bestandteils einen recht genauen Analysenwert.

$$C = \frac{I_0}{I_1 - I_0} \quad C' \qquad \text{(I)}$$

In Gleichung (I) bedeuten: I_0 = Intensität der Linie mit unbekannter Probe, I_1 = Intensität der Linie nach Zusatz einer bestimmten Konzentration des Elementes, C und C′ = unbekannte und zugesetzte Konzentration.

Nach Tablettieren 0,5 g schwerer, feinstgemahlener, mit der gleichen Menge Reisstärke als Preßhilfe vermischter Kohleproben bei 25t/cm² Druck während einer Minute und Zusetzen von 0,1 bis 0,5 % Kupfer als CuO konnten für die Cu Kα-Linie die in Tabelle 1 aufgeführten Meßgrößen durch Ausmessen der Linienhöhe aus dem Schreiberdiagramm ermittelt werden.

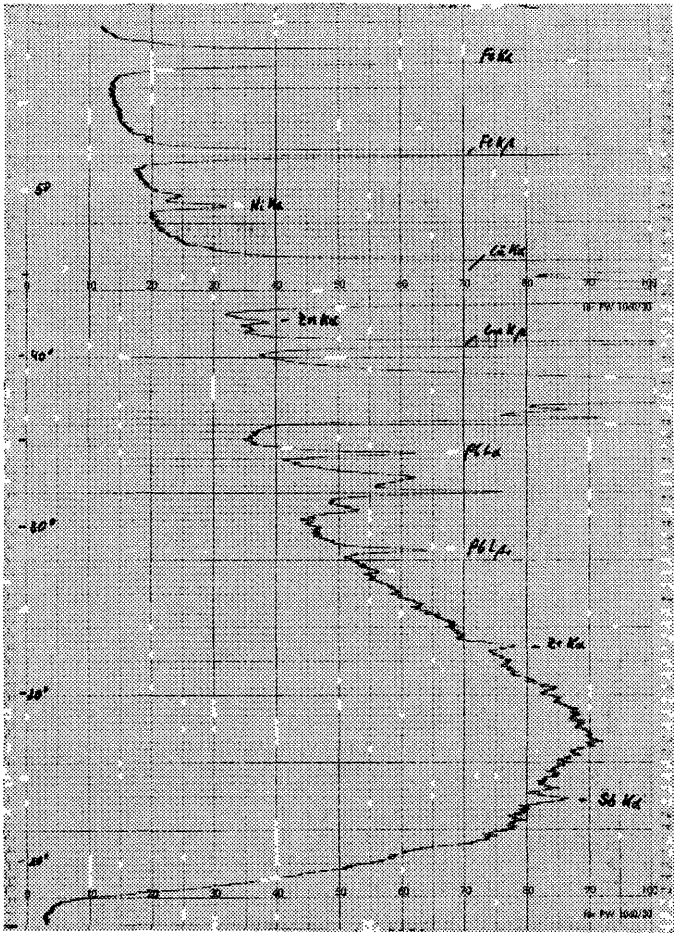

Abb. 1 RF-Analyse: Gagat; Anregung 50 kV, 20 mA; Vollausschlag: 3200 I/sek.; Vorschub: 2°/Min.; Präparat: feinst gepulvertes Material, bei 25 t/cm² während 1 Min. verpreßt; Szintillationszähler: 850 V; LiF-Kristall.

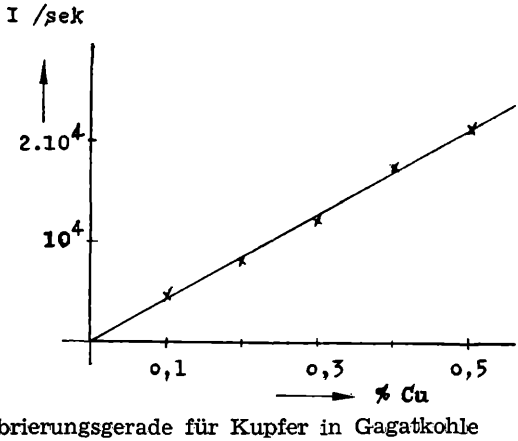

Abb. 3 Kalibrierungsgerade für Kupfer in Gagatkohle

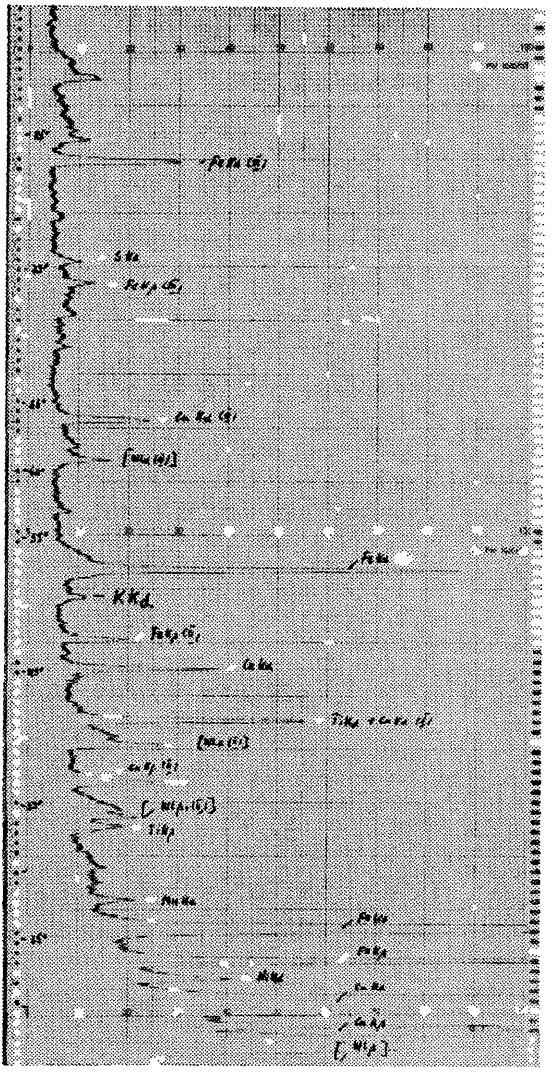

Abb. 2 RF-Analyse: Gagat; Anregung 50 kV, 20 mA; Vollausschlag: 800 I/sek.; Vorschub: 2°/Min.; Präparat: gepulvert und tablettiert (25 t/cm² während 1 Min.); Durchflußzähler 1700 V, Fluß: 0,5 Skt; EDDT-Kristall.

Tabelle I

Meßgrößen zur Ermittlung des Cu-Gehaltes in Gagat nach der Additionsmethode

Nr.	Cu-Zusatz %	Intensität Imp./sek.	Fehler %	I_1—I_0 —	C % Cu
1	—	13120	—	—	
2	0,1	17440	± 2,4	4320	0,3
3	0,2	20910	—	7850	0,33
4	0,3	25020	—	11900	0,33
5	0,4	30600	—	17480	0,30
6	0,5	34560	—	21440	0,31
					Mittel: 0,31

Die graphische Darstellung einiger um I_0 reduzierter Meßwerte I_x der Intensität der Cu Kα-Linie als Funktion der Konzentration C_x zeigt Abb. 3. Es ergibt sich eine Gerade, die dem Nullpunkt des Koordinatensystems zustrebt. Die Anwendbarkeit der Additionsmethode für derartige Untersuchungen ist somit bewiesen und für I_0 errechnet sich aus (I) ein Kupfergehalt von 0,31 ± 4 %. Zu addieren wäre noch der in Tabelle 1 angegebene Fehler, der durch die verschiedenen Empfindlichkeitsbereiche des Kompensographen bedingt ist und durch Akkumulation einer hinreichend großen Impulszahl bei stehendem Kristall am Linienmaximum leicht verkleinert werden kann.

Dieser Analysenwert ist leider nicht repräsentativ, denn das Untersuchungsmaterial zeigt sich inhomogen. Für eine zweite Kohleprobe ließ sich nur ein Gehalt von 0,13 % Kupfer ermitteln.

II. c) Chemische Analyse des Kupfergehaltes

Die chemische Überprüfung des spektroskopischen Ergebnisses nach Veraschen einer kleinen Kohlemenge, die im übrigen einen Aschegehalt von nur 3,5 % aufwies und Elektrolyse der schwefelsauren Lösung auf Platinelektroden ergab im Mittel 0,33 ± 2 % Kupfer und bestätigt sehr schön die Röntgenfluoreszenzanalyse.

III. Diskussion und Schluß

Die Gagatkohle ist eine kupferhaltige Kohle und in diesem Punkt mit den sudetischen Kohlen vergleichbar. Die Frage nach der Herkunft des Metalls ist unsicher und kann in Verbindung mit dem erzführenden Kristallin des Frankenwaldes und des Fichtelgebirges gebracht werden. Der Spurenelementgehalt an Antimon und Wismut ist dem Gehalt in dem in Deutschland weit verbreiteten

Kupferschiefer aus dem Zechstein vergleichbar, der nach Wedepohl (9) andere Elemente wie Arsen, Antimon, Wismut, Silber, Selen, Cadmium, Thallium, Gold, die Platinmetalle und Rhenium enthält.

Hohem Wahrscheinlichkeitsgrad kommt den Ergebnissen Hartmanns (10) und anderen zu, die die Mobilisation und erneute Ausfällung von Sulfiden als eine Funktion des Sauerstoffgehaltes der umgebenden Medien betrachten. Je nach Oxidationsgrad wurden in den Sandsteinsedimenten des Perms und Trias an den örtlich vorkommenden reduzierenden Einschlüssen von Holz, Kohle oder bituminösen Stoffen Spurenelemente wie Blei, Kupfer, Uran, Wismut, Zink u. a. ausgefällt.

Die völlige Abwesenheit von Uran in der Gagatkohle findet ein Gegenstück in der Kernkohle des tertiären Braunkohlenreviers von Wackersdorf, die frei von Strahlungsträgern ist. Während dort nach Ziehr (11) die nicht abbaufähigen, tonigen Randzonen der Lagerstätte reich an Uran sind, zeugen in den wesentlich älteren Keupersedimenten Nordbayerns die Arkosen von der sekundären Einlagerung des Schwerstmetalls Uran, das sich im Bamberger Raum nach Berger und Salger (12) in untergeordneter Bedeutung beispielsweise bei Weizendorf angereichert findet.

Ein Vergleich zu den Glanzkohlen Oberbayerns des Peitinger und Haushamer Gebiets, deren Urangehalt primordial ist (13) und den oberfränkischen Kohlevorkommen von Stockheim kann nicht gezogen werden, da umfassende Angaben zum Spurenelementgehalt nicht bekannt geworden sind.

Dank

Herrn Prof. Dr. H. Meier danke ich für die Erlaubnis zur Untersuchung, die im Rahmen eines Forschungsvertrages mit dem BMBW möglich war. Das Untersuchungsmaterial stellte freundlicherweise Herr Dr. M. Lang zur Verfügung.

Literaturverzeichnis

(1) LANG, M.: Erläuterungen zur geologischen Karte von Bayern Blatt Nr. 6131 Bamberg Süd, 2. Aufl., München 1970.
(2) PETRASCHEK, W. E.: Lagerstättenlehre, Wien 1961.
(3) MEIER, H., UNGER, E. et al.: Zur Röntgenfluoreszenzanalyse geologischer Proben und zur Analyse von Proben der Umwelt: Bislang unveröffentlichte Arbeiten aus dem Staatl. Forsch.-Inst. f. Geochemie, Bamberg 1971/1972.
(4) MÜLLER, R. O.: Spektrochemische Analysen mit Röntgenfluoreszenz, München (Oldenbourg) 1967.
(5) KISS, L. T.: X-ray fluorescence determination of brown coal inorganics; Anal. Chem. 38 (1966) 12, 1731—35.
(6) PIETZNER, H.: Röntgenfluoreszenzanalyse von organischen Bestandteilen in Braunkohle; Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf. 16 (1969) 595—607.
(7) MAHR, C.: G. Storck: Beiträge zur Röntgenfluoreszenzanalyse; Z. f. analyt. Chem. 222 (1966) 1, 1—9 und 222 (1966) 4, 363—69.

(8) BRODKORB, E.: Die Anwendung der Additionsmethode in der Röntgenfluoreszenzanalyse; Z. f. anlyt. Chem. 246 (1969) 289—93.
(9) WEDEPOHL, H. K. H.: Kupferschiefer as a prototype of syngenetic sedimentary ore deposits; Soc. Mining Geol. Japan, Spec. Issue 3 (1971) 268—73.
(10) HARTMANN, M.: Einige geochemische Untersuchungen an Sandsteinen aus Perm und Trias; Geochim. et Cosmochim. Acta 27 (1963) 954—99.
(11) ZIEHR, H.: Uranvorkommen in Bayern; Die Atomwirtschaft 1957, 193 bis 196.
(12) BERGER, K., SALGER, M.: Zur Radioaktivität des Oberen Burgsandsteins in Oberfranken; Geologica Bavarica 53 (1964) 174—84.
SALGER, M.: Die Strahlungsträger im Buntsandstein Oberfrankens; Geologica Bavaria 53 (1964) 185—93.
(13) ZIEHR, H.: Uranhaltige Kohlen in Europa; Glückauf 97 (1961) 12, 1370—81.
MEYER, H. G.: Nondestructive determination of U and Th in geological materials by activation analysis; J. Radioanal. Chem. 7 (1971) 67—79.

Anschrift des Verfassers: Dr. E. Unger, 8600 Bamberg, Hegelstraße 83

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Bericht der naturforschenden Gesellschaft Bamberg

Jahr/Year: 1972

Band/Volume: 47

Autor(en)/Author(s): Unger Ernst

Artikel/Article: Röntgenfluoreszenzanalytische Untersuchungen der Gagatkohle aus dem Letten des Burgsandsteins von Bamberg 1-7