

## GEOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN VON GRUBENWÄSSERN MIT DITHIZON

von

W. Körner<sup>1</sup>, L. Weber<sup>2</sup> & H. H. Weinke<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut für Geochemie

Geozentrum, Universität Wien, Althanstrasse 14, A-1090 Wien

<sup>2</sup>Montanbehörde

Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit, Wien

### Einführung

Die Belastung von Grubenwässern mit den Schwermetallen Blei und Zink in ehemaligen Bergbauen des Grazer Paläozoikums wird mittels der Dithizonmethode [1, 2] analysiert. Im Mittelpunkt der Untersuchungen stehen zahlreiche kleine Gruben sowie Halden des Grazer Paläozoikums [3], wo seit dem Mittelalter bis zum Beginn dieses Jahrhunderts Erz abgebaut wurde.

### Untersuchungen

Das als Nachweisreagens für Schwermetalle verwendete Dithizon (Diphenyl-thiocarbazon, H<sub>2</sub>Dz) ist in Wasser und verdünnten Säuren kaum, in verdünntem Ammoniak und organischen Lösungsmitteln wie Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff gut löslich. Über die Verwendung in der Mikro- und Spurenanalyse gibt es die ausgezeichnete Übersicht von G. IWANTSCHOFF [4]. Blei und Zink gehören zu den Elementen, die stabile Metalldithizonate MeHDz bilden. Das in den organischen Lösungsmitteln smaragdgrün vorliegende Dithizon bildet mit den Schwermetallen größtenteils rote Chelatkomplexe.

Die Entfärbung von noch im Überschuß vorliegendem grünen Dithizon erfolgt durch Zugabe von Ammoniak. Die resultierende rote Färbung der Schwermetallkomplexe wird bei 520 nm nach dem Einfarbenverfahren quantitativ photometriert werden.

Für die gleichzeitige Bestimmung der Elemente Blei und Zink in einer Wasserprobe müssen zur Maskierung geeignete Komplexierungsmittel verwendet werden. Mit jeder Probe werden vier Bestimmungen ausgeführt:

1. die Summe von Blei und Zink,
2. Blei unter Maskierung von Zink mit Cyanid,
3. Zink unter Maskierung von Blei mit Thiosulfat,
4. weitere störende chelatbildende Elemente durch Maskierung beider Elemente.

Für die Einstellung der Reagenzien ist wesentlich, daß die photometrischen Eichkurven bis zu 100 ppb im linearen Bereich liegen.

Die gemessenen Extinktionen der Schwermetalle sowie die berechneten Regressionsgeraden sind in Abb. 1 dargestellt. Die Blei- und Zinkgehalte von Bergbauwässern aus dem ehemaligen Blei-Zinkbergbau Arzberg, Steiermark, werden in Tabelle 1 angegeben. Vergleichsmessungen mit der Atomabsorption in der Konfiguration, Zink mit Flamme und Blei mit Graphitrohr, zeigen sehr gute Übereinstimmung.

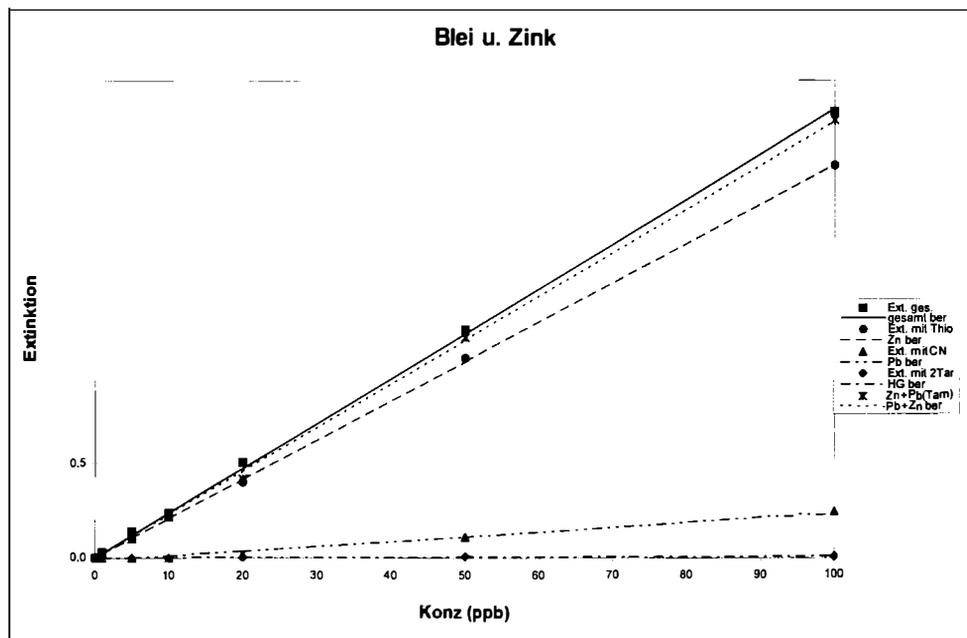


Abb. 1  
Photometrische Eichgerade nach Dithizon-Einfarbenmethode.

### Schlußfolgerungen

Für die geochemische Prospektion von Wässern, die mit Blei- und Zinkerzen in Berührung gekommen sind, ist die vorliegende Methode bis zu einer Nachweisgrenze von 1 ppb für Zink und etwa 5 ppb für Blei, infolge der wesentlich geringeren Farbintensität, hervorragend geeignet. Als obere Grenze in Laboruntersuchungen unter Verwendung eines Filterphotometers ist der Meßbereich bis etwa 100 ppb für beide Elemente ausreichend linear. Für Geländearbeiten ist eine 0.001%-ige  $H_2Dz$ -Lösung besser geeignet. Vor allem, wenn als obere Erfassungsgrenze 25 ppb Blei bzw. Zink festgelegt werden kann. Durch den geringeren  $H_2Dz$ -Gehalt kann eine semi-quantitativen Abstufung der Metallgehalte direkt vorgenommen werden.

Überraschend sind die geringen Konzentrationen an Schwermetallen in stehenden Grubenwässern. Dies ist auf den hohen pH-Wert zurückzuführen. Demgegenüber sind die Schwermetalle im (karbonathältigen) Schlamm angereichert. Fließ- oder Tropfwässer zeigen in Abhängigkeit einer Erznahe deutliche Schwermetallführung, weswegen sich dieser Schnellnachweis als ausgezeichnete Prospektionsmethode empfiehlt.

Probe:	Verd.	Ext.ges.	Ext. Zn	Zn	Ext. Pb	Pb	Ext.sum.
AS		0,230	0,212	10	0,008	9	0,220
AS1		0,150	0,080	4	0,073	35	0,153
AS2		0,222	0,120	6	0,076	36	0,196
ERS		0,030	0,026	1	0,008	9	0,034
ES4	1:5	1,400	1,340	65			1,342
	1:1			325	0,010	9	
ES5	1:5	0,850	0,840	41			0,850
	1:1			204	0,050	26	
ES7		0,730	0,710	34	0,007	8	0,717
LKS		0,670	0,635	31	0,043	23	0,678
MH		1,634	1,590	77	0,026	16	1,616
RS		1,058	0,960	47	0,074	36	1,034
URS/W		1,090	0,083	4	0,011	10	0,094
ZL		0,126	0,096	5	0,010	9	0,106

AS	Arbergschacht	MH	Mariahilfstollen
ERS	Eingang Raabstollen	RS ...	Raabstollen
ES	Erbstollen	URS/W ...	Unt. Raabstollen West
LKS	Nordschlag	ZL	Zwischenlauf

*Tabelle 1*  
*Blei- und Zinkkonzentrationen in ppb.*

#### Literatur

- [1] KOCH, O. G. & KOCH-DEDIC, G. A. (1974): Handbuch der Spurenanalyse. - Springer Berlin-Heidelberg-New York, 1597 S.
- [2] HÜTTER, L. A. (1992): Wasser und Wasseruntersuchung. - Salle + Sauerländer Frankfurt, 515 S.
- [3] WEBER, L. (1992): Die Blei-Zinkvererzungen des Grazer Paläozoikums. - Archiv für Lagerstättenforschung der Geol. B.-A., H 12, Wien.
- [4] IWANTSCHIEFF, G. (1972): Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse. - Verlag Chemie Weinheim, 330 S.