Über die chemisch-quantitative Zusammensetzung der Staßfurter Salzablagerungen.

Von

M. RÓZSA.

Vergleicht man den organischen Aufbau des Staßfurter Salzlagers mit der sukzessiven Reihenfolge der Salzausscheidungen eintrocknenden Meerwassers, so läßt derselbe den Ursprung aus Meerwasser deutlich erkennen. Zu dem verhältnismäßig ruhigen Stadium eines kontinuierlichen Eintrocknungsprozesses der Binnenseen und demzufolge zur Entstehung des organischen Schichtenaufbaues der Salzablagerungen kam es erst in der Zechsteinperiode. Daß aber die Bildungsneigung bereits in früheren Formationen vorhanden war beweist der Umstand, daß Absätze des schwefelsauren Calciums und des Dolomits sowohl in der devonischen Grauwacke, als auch in den versteinungsleeren Schiefen vorhanden sind.

Große Schwierigkeit bereitet jedoch bei dieser Auffassung die Mächtigkeit der Steinsalzlagerstätten. Wenn man auch die gewaltigen Dimensionen bis zu 1000 m Steinsalz bei Wansleben und bis zu 1200 m bei Sperenberg auf spätere tektonische Einwirkungen zurückführen kann, so lassen sich die tatsächlich mehrere hundert Meter mächtigen Steinsalzlager durch den in einem abgeschlossenen Becken vorgegangenen einfachen Verdunstungsprozeß doch kaum erklären.

Auf Grund der Angaben USIGLIOS müßte im Staßfurter Becken zur Zeit der Entstehung der kieseritischen Zone die Tiefe der vorhandenen Mutterlauge — bei 400 m bereits stattgefundener Salzablagerung — noch immer über 500 m betragen haben. Dies würde bei der Annahme von ausschließlich in vertikaler Richtung wirkenden Sättigungsströmen einer ursprünglichen Seetiefe von ungefähr 32.000 m entsprechen.

Bei Berücksichtigung des quantitativen Verhältnisses, welches zwischen den Salzen schwefelsaures Calcium und Chlornatrium im heutigen Meerwasser besteht, wäre unter einem Steinsalzlager von 400 m Stärke ein Anhydritlager von kaum 18 m zu erwarten, wenn

sich auch die ganze Menge des schwefelsauren Calciums noch vor der Steinsalzablagerung ausgeschieden hätte; ein Fall, der doch gewiß nicht stattgefunden hat. Tatsächlich befindet sich aber unter dem Steinsalze ein ca. 50—70 m starkes Anhydritlager, welchem ein ca. 1400 m starkes Steinsalzlager entsprechen würde, wozu Seetiefen von über 100.000 m nötig wären. Eine Erklärung über die außerordentliche Mächtigkeit der Salzlagerstätten gab OCHSENIUS durch die Aufstellung seiner bekannten Barrenhypothese, welche sich hauptsächlich auf die Verhältnisse des Adsch-Darja-Busens stützt. Diesen Busen schließt nämlich eine Barre fast vollständig vom Kaspisee ab, und gewährt durch eine Kara Bugas (schwarzer Schlund) genannte freie Stelle den Zufluß von Seewasser nur in solch geringem Maße, daß infolge des herrschenden Steppenklimas eine starke Konzentrierung der Salzlösung in demselben stattfinden kann. Ein Teil der sich ansammelnden Mutterlauge gelangt wieder in den Kaspisee zurück, an tieferen Stellen des Busens sinkt jedoch die konzentrierte Lösung zu Boden und es tritt ein Sättigungsprozeß ein.

Nach der OCHSENIUSSchen Hypothese bildeten sich demnach mächtige Steinsalzlager hauptsächlich in solchen Binnenseen, die durch eine Landesbarre vom Ozean mehr oder weniger abgetrennt waren. Der Umstand, daß in den Steinsalzablagerungen die Kalisalze selten vorhanden sind, wird mit Hilfe dieser Hypothese dadurch erklärt, daß die Absätze der Binnenseen schließlich das Niveau der Barrenhöhe erreichten, wodurch infolge umgekehrter Strömungen die kalireichen Mutterlaugen in den Ozean zurückfließen mußten. Ein Zurückbleiben dieser Laugen konnte demnach nur infolge jener tektonischen Vorgänge stattfinden, welche infolge der Erhöhung der Barre einen Abschluß des Busens vom Ozean verursachten.

So verlockend auch die von OCHSENIUS aufgestellte Hypothese klingt und uns über manche Schwierigkeiten des Salzproblems hinüberhilft, kann ein solch organisch regelmäßig aufgebautes Steinsalzlager, mit so geringen Spuren der Carbonate, in solcher Reinheit und mit solch regelmäßigem Wechsel, der Anhydrit- und Steinsalzsichten, wie dasselbe in Staßfurt vorkommt, durch einen kontinuierlichen Zufluß des Meerwassers doch nicht entstanden sein.¹

Nach den Daten der Tiefbohrungen befinden sich im älteren

¹ J. WALTHER, Lehrbuch der Geologie von Deutschland, S. 94.

Anhydrit bituminöse Dolomitbänke und durchgehende mehrere Meter starke Steinsalzbänke und liefern einen Beweis dafür, daß die Zusammensetzung der eintrocknenden Lauge sich im Anfangsstadium, der Gips- und Steinsalzausscheidung durch sporadische Überlagerungen von Laugen rückgängig gestalten konnte, weshalb schon in diesem frühen Eintrocknungsstadium der Zechsteinseen mit dem Ozean keine Verbindung bestanden hat.¹

Andererseits vollzog sich die Zusammenschrumpfung der eintrocknenden Lauge tieferer Beckenteile von großen Flächen, da Salzablagerungen — wenn auch stellenweise durch spätere Auslaugungen verschwunden — von den russischen Grenzen bis nach Holland hinein, und von den Nord- und Ostseen bis an den Fuß der deutschen Mittelgebirge fast überall vorzufinden sind.

Diese Umstände, verbunden mit stattgefundenen Lokalisationen der sättigenden Konzentrationsströme in den tieferen Beckenteilen, ergeben die natürliche Erklärung sowohl über die große Mächtigkeit des Anhydritlagers, als auch über jene des Steinsalzes.

Wie bereits erwähnt, ist die Mächtigkeit des Staßfurter Steinsalzlagers dem Anhydritlager gegenüber eine viel zu geringe, denn einem Anhydritlager von über 50 m Stärke müßte ein mindestens 1200 m starkes Steinsalzlager entsprechen. Es fand demnach während der Steinsalzablagerung im Zechsteinsee kein Zufluß von Meerwasser statt, sondern im Gegenteil, ein bedeutender Teil der Lauge floß infolge tektonischer Bodengestaltungen vom Zechsteinsee ab

Bedeutende Überlagerungen von Laugen verschiedenen Eintrocknungsgrades — entstanden infolge tektonischer Bodengestaltungen — ließen sich im Stadium der Kalisalzausscheidungen, ebenfalls feststellen.²

In der anhydritischen Steinsalzzone sollten nach den Versuchsdaten VAN'T HOFFS, beim Verlauf der bei 25° vor sich gehenden Eintrocknung 1.77 % Anhydrit, auf 98.23 % Steinsalz entfallen. Die Hauptmasse des schwefelsauren Calciums schied sich bereits vor der Steinsalzbildung aus, und zwar hauptsächlich als Gips, da der Dehydratationsgrad von 25° erst bei späterer Konzentrationszunahme eintritt. Hätte der Ausscheidungsprozeß dieses schwefel-

¹ *Zeitschr. f. Elektrochem. u. angew. Ch.* 1913, Heft 3, und Über den organischen Aufbau der Staßfurter Salzablagerungen (Berlin, R. Friedländer & Sohn 1914). Vgl. auch *Kali* 1913, Heft 10.

² Über die posthunen Umwandlungen der Kali- und Magnesiasalze in den Salzablagerungen der Werragegend [*Z. anorg. Chem.* 88 (1914), 321—332].

sauren Calciums teilweise auch bei den höheren Temperaturen der Dehydratation stattgefunden, so müßte in dem anhydritischen Steinsalze noch weniger Anhydrit vorhanden sein, als bei 25° angegeben wird.

Tatsächlich entfallen in der anhydritischen Steinsalzzone 4.2 % Anhydrit auf 95.8 % Steinsalz. Diese Zusammensetzung entspricht annähernd jenem Verhältnisse, in welchem die Salze CaSO_4 und NaCl im Meerwasser vorkommen. Nun wurde aus dieser Tatsache eine Bestätigung der OCHSENIUSSchen Barrentheorie abgeleitet und behauptet, daß zwei solche zusammengehörende Schichten den Eintrocknungsprodukten jener Menge des Ozeanwassers entsprechen, welche einem jährlichen Zufluß über die hypothetische Barre gleichkommt.

Aus dem Umstande, daß die Löslichkeit des schwefelsauren Calciums über der Dehydratationstemperatur abnimmt, wurde ferner der Schluß abgeleitet, daß die Ausscheidung des Anhydrits in den Sommermonaten geschah, während die Zwischenlagerungen von Steinsalz sich während der übrigen Jahreszeiten bildeten.

Aus physikalisch-chemischen Gesichtspunkten muß nun die Entstehung der periodischen Anhydritschichten in der Weise erklärt werden, daß nach der Bildung des Gips-Anhydritauptlagers, die Konzentration und die Gleichgewichtszustände der eintrocknenden Lauge schließlich das Stadium der konstanten Lösung von schwefelsaurem Calcium und von Chlornatrium erreichten, und unter der Dehydratationstemperatur des Gipses sich Steinsalz und geringe Mengen von Gips — später infolge von Temperaturerhöhungen des Bodens in Anhydrit umgewandelt — gemeinschaftlich ausscheiden konnten. Stieg nun in der warmen Jahreszeit die Temperatur der Lauge über die Dehydratationsgrenze des Gipses (ungefähr 25° bei dieser Konzentration und Zusammensetzung), so schied sich infolge der Löslichkeitsabnahme des entstandenen Anhydrits der Überschuß desselben aus, und bildete die anhydritischen Jahresschichten.¹

Nach der Ausfällung des überschüssigen Anhydrits, jedoch während der warmen Jahreszeit, erreichte die Lösung auch den Gleichgewichtszustand der gemeinschaftlichen Ausscheidung von Steinsalz und von Anhydrit. Während dieser Zeit, also noch in der warmen Jahreszeit schied sich daher die Hauptmenge des Stein-

¹ Über den organischen Aufbau der Staßfurter Salzablagerungen, S. 11.

salzes aus, mit minimaler Beimengung von Anhydrit. Bei Abnahme der Lufttemperatur nahm auch die Temperatur der Lauge ab, die Löslichkeit des Anhydrits aber bis zum Hydratationsgrade zu, demzufolge sich fast reines Steinsalz ausschied. Bei weiterer Abnahme der Temperatur, bis unter den Dehydratationsgrad des schwefelsauren Calciums, nimmt sowohl die Löslichkeit des Gipses, als auch jene des Steinsalzes ab, weshalb bei diesen Temperaturen sich ebenfalls Steinsalz ausschied, und zwar im Zusammenhange mit den Temperaturverhältnissen und je nach den Tiefen, in welchen die Lokalisationen der sättigenden Konzentrationsströme stattgefunden haben, mit variierenden geringen Mengen des Gipses.

Während der kühlen, regnerischen Witterung konnten sich infolge der Verlangsamung, eventuell infolge des temporären Ausbleibens des Sättigungsprozesses relativ größere Mengen schwebender Ton- und Sandteilchen aus der Lauge ablagern.¹ Erwärmten sich aber in der nachfolgenden neuen Periode der trockenen, warmen Jahreszeit die oberen Seeschichten, so kam es infolge der Verschiebung des Gleichgewichtszustandes zwischen dem Chlornatrium und dem schwefelsauren Calcium, bei über der Dehydratationsgrenze des Gipses liegenden Temperaturen, zu neuer Differenzierung der Ausscheidung beider Verbindungen und demnach zur isolierten Ausscheidung des überschüssigen Anhydrits. Mit dieser unmittelbaren Aufeinanderfolge der Ausscheidungen bzw. der Jahreszeiten hängt offenbar das gesteigerte Vorkommen von Ton, Sand und Bitumen in den periodischen Anhydritschichten zusammen.

Die Resultate meiner diesbezüglichen Analysen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Die Mächtigkeit des mit dem neuen Meereseinbruch zusammenhängenden jüngeren Hauptanhydrits gegenüber der Mächtigkeit des jüngeren Steinsalzes im Staßfurter Lager, deutet ebenfalls auf den teilweisen Abfluß der auf Steinsalz gesättigten Lauge, welcher Abfluß diesmal infolge eines neueren Meereseinbruches erfolgte.

Die tonreichen Jahresschnüre des jüngeren Steinsalzes liegen weiter entfernt voneinander, als die periodischen Anhydritschnüre im älteren Steinsalz, demzufolge auch die zwischengelagerten Steinsalzschnüre in demselben bedeutend stärker sind. Die durch-

¹ Staubtürme haben jedenfalls zur Differenzierung des Ton- und Sandgehaltes beigetragen.

	Älteres Steinsalz						Jüngeres Steinsalz				Mittleres Steinsalz (Werragegend)			
	Jahresschnur			Steinsalzschiebt			Jahresschnur		Steinsalzschiebt		Jahresschnur		Steinsalzschiebt	
	Berlepsch		Ludwig II	Berlepsch		Ludwig II	Berlepsch		Berlepsch		Sachsen-Weimar		Sachsen-Weimar	
	1	2	3	1	2	3	1	2	1	2	1	2	1	2
	72.91 26.85 0.96 0.39 0.09 —	78.70 20.46 0.32 0.44 0.08 Spur	73.38 26.04 0.28 0.28 0.07 —	0.82 99.17 Spur Spur Spur —	1.44 98.55 Spur Spur Spur —	1.93 98.06 Spur Spur —	18.83 79.72 0.36 0.90 0.19 —	15.09 83.41 0.47 0.88 0.15 —	0.96 99.04 Spur Spur —	0.85 99.15 Spur Spur —	3.91 91.83 1.92 2.18 0.16 Spur	2.08 94.69 1.62 1.47 0.14 —	0.64 97.98 0.57 0.66 0.15 —	0.88 97.74 0.75 0.52 0.11 —
CaSO ₄														
NaCl														
Al ₂ O ₃														
Fe ₂ O ₃														
Bitumen														
CO ₂														

schnittliche Salzausscheidung zwischen den Perioden derselben Jahreszeit war demnach zur Bildungszeit des jüngeren Steinsalzes eine viel größere, weshalb auch die Dauer der warmen, trockenen Jahreszeit gegenüber der kühleren Witterung der älteren Salzausscheidungsperiode eine bedeutende Zunahme erhalten mußte.

Da das überflutende Meerwasser größere Mengen der chlormagnesiareichen Laugen in sich aufnahm, und stellenweise bedeutende Mengen von abgelagertem Carnallit auflöste,¹ so war auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß bei dieser Zusammensetzung der Lauge und bei den herrschenden Temperaturen des Eintrocknungsprozesses die Hauptmenge des jüngeren Hauptanhydrits sich als solcher ausschied, weshalb sich vor der Steinsalzausscheidung relativ mehr Anhydrit ablagern konnte, als im älteren Lager, und zur Zeit der Steinsalzausscheidung die Lauge geringere Mengen von schwefelsaurem Calcium enthielt. Infolge der kürzeren

¹ Hiermit verbunden läßt sich die Eventualität der primären Ausscheidung von Sylvit im jüngeren Lager erklären. Durch aufwärts strebende chlormagnesiareichen Laugen des älteren Lagers wurde derselbe stellenweise zu Carnallit umgewandelt. In den chlormagnesiareichen tieferen Beckenteilen schied sich jedoch der Carnallit auch primär aus (*Z. anorg. Chem.* 88 (1914), 323).

Dauer der kühlen Jahreszeit, welche durch die erwähnte Veränderung der klimatischen Verhältnisse verursacht wurde, ist die Differenzierung dieses zurückgebliebenen schwefelsauren Calciums im jüngeren Steinsalzlager von sehr geringem Maße. Bei der kurzen Dauer war nämlich diese kühle Jahreszeit gleichzeitig eine Regenzeit, so daß es in dieser Periode zu Ausscheidungen kaum gekommen sein konnte, weshalb auch in Anbetracht der geringen Mengen des in der Lösung zurückgebliebenen schwefelsauren Calciums — jene Verschiebungen des Gleichgewichtszustandes zwischen dem Chlornatrium und dem schwefelsauren Calcium, welche während der Ausscheidung des älteren Steinsalzes zur Übersättigung des Anhydritgehaltes führten, nur in sehr geringem Maße auftraten. Infolge dieser Umstände ist auch der Polyhalitgehalt des jüngeren Steinsalzes ein relativ geringer.¹

Es bleibt noch die Aufklärung jenes Umstandes übrig, woher der überaus große Anhydritgehalt des älteren Steinsalzes in Staßfurt her stammt.

Die während der Regenzeit stattgefundene Vermischung der von den bereits trockengelegten Gebieten zufließenden Laugen mit der Mutterlauge konnte jedenfalls zur Sättigung in den oberen Seeschichten beitragen. Die Mengenverhältnisse und die Regelmäßigkeit der periodischen Anhydritschichten schließen jedoch die Annahme, daß die quantitativen Abweichungen dieser rezidiven Anhydritbildung ausschließlich auf diese Zuflüsse zurückzuführen seien, gänzlich aus. Nach den Lagerungsverhältnissen beurteilt, machte sich die Wirkung der Zuflüsse zur Zeit der carnallitischen Schichtbildung, also im vorgeschrittenen Stadium der Laugeneinschrumpfung und bei relativ großem Zuwachs des Inundationsgebietes am meisten geltend.

Die quantitativen Abweichungen in der Zusammensetzung des anhydritischen Steinsalzes hängen mit stattgefundenen Lokalisationen der Konzentrationsströme zusammen, da die Bodenlauge spezifisch schwerer war als die Lauge der höheren Seeschichten, weshalb auch die während der warmen Jahreszeit stattgefundene Ausscheidung des Steinsalzes und des Anhydrits bis in gewisse Seetiefen lokalisiert blieb. Die Abkühlung und die Dichtigkeitszunahme der oberen Schichten während der kühlen Jahreszeit verursachten nun, infolge der tiefer eindringenden Zirkulation des Salzwassers, eine partielle

¹ Über den organischen Aufbau der Staßfurter Salzablagerungen, S. 33.

Regeneration der Zusammensetzung in den oberen Seeschichten und trugen daher zu den quantitativen Abweichungen der periodisch auftretenden Rezidiv-Anhydritschichten bei.

Das periodische Auftreten von Kieseritschnüren in Staßfurt kann als sicherer Beweis der Annahme betrachtet werden, daß in den oberen Seeschichten Ausscheidungstemperaturen auch über 30° geherrscht haben. Wenn auch infolge der erwähnten Lokalisationen und infolge der Trägheit der sättigenden Konzentrationsströme in den unteren Regionen der tieferen Seen gleichzeitig niedrigere Temperaturen vorausgesetzt werden, so verhinderte dieser Umstand die Ausscheidung von dehydratisierten Sulfaten aus den oberen Seeschichten doch nicht, wenn auch die Gleichgewichtszustände der kälteren Bodenlange zeitweise ein Übergangsstadium der Rehydration bei der Ablagerung verursachen konnten.

Deszendente Laugen, infolge der teilweisen Wiederauflösung von Salzlagern entstanden, konnten das schwerlösliche schwefelsaure Calcium in solch geringer Menge enthalten, daß es zum Gleichgewichtszustande der Differenzierung des letzteren überhaupt nicht kam.

Meine Untersuchungen über die Ablagerungen im Adsch Darja-Busen mußte ich infolge der kriegerischen Ereignisse leider unterbrechen. Sobald es jedoch möglich wird, gedenke ich dieselben weiter fortzusetzen.

Zusammenfassung.

Die von OCHSENIUS aufgestellte Barrentheorie, welche sich auf die Salzausscheidungen im Adsch Darja-Busen stützt, widerspricht den physikalisch-chemischen Bedingungen, die während der Entstehung des Anhydritlagers und des anhydritischen Steinsalzes in den Zechsteinbinnenseen bestanden haben.

Die während des Eintrocknungsprozesses in den tieferen Beckenteilen von großen Flächen stattgefundene Zusammenschrumpfung isolierter Meereslaugen, und die infolge tektonischer Bodengestaltungen stattgefundenen Überlagerungen von Laugen, ergeben eine natürliche Erklärung der bedeutenden Schichtmächtigkeiten des Anhydrits und des Steinsalzes.

Die Entstehung der anhydritischen Jahresschichten und die quantitativen Verhältnisse der periodischen Differenzierungen zwischen dem Calciumsulfat und dem Chlornatrium wurden hauptsächlich durch die herrschenden klimatischen Verhältnisse und durch die er-

folgten Lokalisationen der sättigenden Konzentrationsströme verursacht.

Während der Ausscheidung des älteren Steinsalzes fand infolge tektonischer Bodengestaltungen vom Staßfurter Becken her ein bedeutender Abfluß — Flächenverbreiterung — der Zechsteinlauge statt.

Budapest, II. Städt. chem. Laboratorium, den 12. Oktober 1914.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. November 1914.