

# Untersuchung der lösekinetischen Vorgänge beim Ersaufen der Staßfurter Kaligruben

Jürgen Bach

K-UTEC AG SALT TECHNOLOGIES, Am Petersenschacht 7, 99706 Sondershausen, juergen.bach@k-utec.de

## 1 Einleitung

Wesentliche Inhalte der Arbeiten zur Lösekinetik im Verbundvorhaben waren die folgenden Schwerpunkte:

- Untersuchungen an repräsentativen Gesteinsproben, Bohrkernproben, Laboruntersuchungen an Bohrkernen und kleinen Salzblöcken
- Aussagen zur Lösungsmetamorphose und Bodenkörperumwandlungen
- Zeitprozesse, Lösekinetik ausgewählter Salzminerale
- Berechnungen der stofflichen Umsetzungen
- Metamorphose vom Q- zum R-Punkt, Re- und Umkristallisation, Einfluss auf die Schließung von Klüften
- Übertragung der Ergebnisse auf die gefluteten Hohlräume

Die Basis der Bilanzierung der durch Auflösung gebildeten Hohlräume ist die Massenbilanz. Es gilt das Prinzip, dass Massen bei einer normalen chemischen Reaktion erhalten bleiben (sieht man von dem berühmt gewordenen Einstein'schen Masse-Energie-Äquivalent ab). Das bedeutet, dass vor der Auflösung genauso viel Masse vorhanden ist, wie danach. Dies gilt natürlich nur, wenn es keine Zu- oder Abflüsse über die Bilanzgrenzen hinaus gibt, sonst sind diese ebenfalls in die Bilanz einzubeziehen. Mit der Beziehung Masse [kg] = Volumen [m<sup>3</sup>] x Konzentration [kg/m<sup>3</sup>] für jede Komponente (entsprechend Freiheitsgrad des Systems) kommt man zu einem System von linearen Gleichungen, die mathematisch eineindeutig lösbar sind. Als Komponenten kommen in Betracht: MgSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, KCl, NaCl, CaSO<sub>4</sub> und mit Einschränkungen H<sub>2</sub>O

Wichtig ist es die richtigen Anfangs- und Randbedingungen zu kennen und entsprechend zu verwenden. Das sind vor allem:

- Anfangshohlraum (Volumen des Grubengebäudes reduziert um Versatz und Konvergenz)
- Mineralbestand (Zusammensetzung des zu betrachtenden Salzgesteins nach Mineralien in Vol%)
- Sättigungskonzentrationen

Mit diesen Werten können die aufgelösten Salzvolumina eindeutig berechnet werden. Nicht ganz so eindeutig sind die daraus resultierenden Schlussfolgerungen. Es wurde versucht eine anschauliche Beschreibung der ablaufenden Löse- und Zersetzungsvorgänge zu geben.

## 2 Experimentelle Untersuchungen

Es sind sowohl neue experimentelle Untersuchungen als auch die Auswertung und Übertragung früherer Experimente auf die speziellen Gegebenheiten der Staßfurter Lagerstätte, den vorhandenen und sich verändernden Grubengebäuden mit dem Szenario des Eindringens von Wasser bzw. Salzlösung bis zum Ersaufen der Gruben durchgeführt worden. Die experimentellen Untersuchungen wurden mit ausgewähltem Rohsalz aus vergleichbaren anderen Gruben durchgeführt, da aus naheliegenden Gründen kein ausreichendes Material aus den Staßfurter Gruben zur Verfügung stand. So wurden Löslichkeitsuntersuchungen durchgeführt mit

- geschichtetem Carnallit aus Bischofferode
- Trümmern carnallit aus Bleicherode
- Kainit aus Brefeld

Es wird eingeschätzt, dass die Ergebnisse, gewonnen mit den Rohsalztypen aus den genannten Kalilagerstätten, sehr gut auf Staßfurt übertragbar sind, da Mineralbestand sowie Feinstratigraphie der ausgewählten Salze durchaus vergleichbar sind. Es stellt sich vielmehr in diesem Zusammenhang die Frage nach anderen Faktoren, welche die Ergebnisse beeinflussen könnten, beispielsweise, in wie weit die Lösebedingungen im Labor und Technikum den in-situ Bedingungen beim Ersaufen und in der Zeit danach entsprechen. Es müssen Probleme der Maßstabsübertragung und der Ähnlichkeit bei der Auswertung der Versuche beachtet werden.

Abgeleitet aus den Versuchen und theoretischen Abschätzungen werden die weiteren, oben aufgeführten Fragen behandelt. Zunächst werden die Änderungen der Lösungskonzentrationen – die sogenannte Lösungsmetamorphose - beschrieben. Unmittelbar im Zusammenhang damit stehen selbstverständlich die Veränderungen der festen Phasen, da die Wechselwirkungen zwischen flüssiger und fester Phase maßgebend für die ablaufenden Prozesse sind. Sowohl der Mineralbestand des anstehenden Gesteins in der Lagerstätte und der nicht aufgelösten Mineralien (Rückstand) als auch die Veränderungen der Kristallite, welche aus der Lösung ausgesalzen werden, repräsentieren die feste Phase und sind in die Betrachtungen einzuschließen. Die sekundär gebildeten Kristallite sind vor allem NaCl, KCl (ganz wesentlich: Zersetzungs-KCl aus dem Carnallit), Kainit ( $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 2,75H_2O$ ) und Schönit ( $MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$ ).

Es wurden Lagerungsversuche von größeren Blöcken (bis 2 t und Abmessungen im Meterbereich) in entsprechend großen Wannen durchgeführt, die mit verschiedenen Lösungen gefüllt waren. Andere Versuchsreihen wurden in kleinerem Maßstab in aquariengroßen Behältern ausgeführt.

Zur Bestimmung der Auflösungsgeschwindigkeit der einzelnen Salztypen wurde ein sogenannter Solsimulator verwendet (Bach, Balzer, Liebeskind, Scherzberg, & Schmidt, 1981). Dieser besteht aus einem heizbaren, doppelwandigen Lösebehälter und einer Waage mit Datenausgang (siehe Abbildung 1). Der zu untersuchende Probekörper wird auf ein engmaschiges Sieb gestellt und die Gewichtsabnahme pro Zeiteinheit vom Computer erfasst. Neben der Salzprobe wird ein Auftriebskörper platziert, mit dessen Hilfe die Dichtekompensation durchgeführt wird.

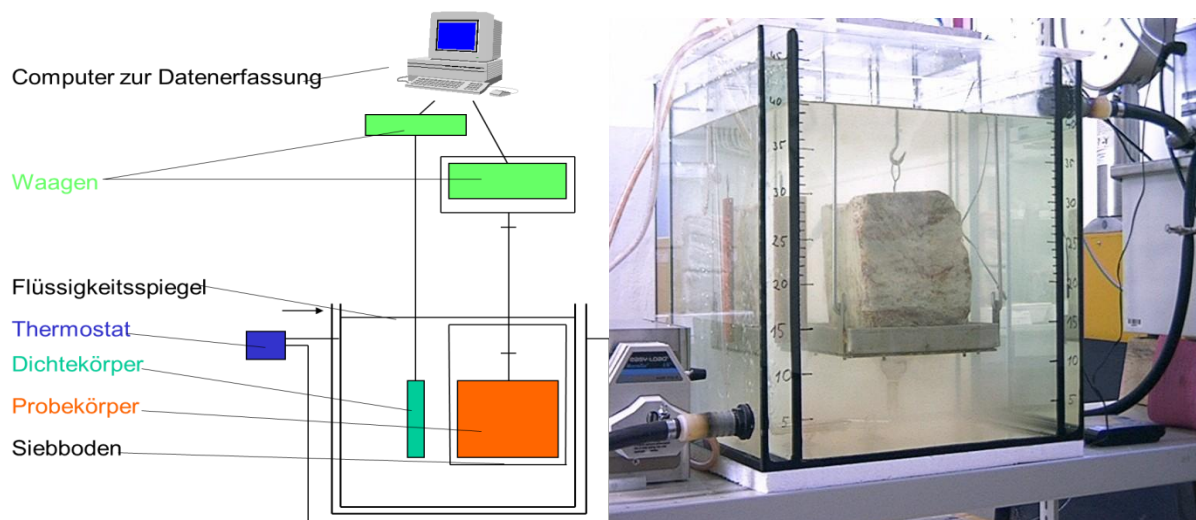


Abbildung 1: Schematische Darstellung und Foto des Solsimulators

Die Ergebnisse der genannten experimentellen Untersuchungen fließen in die nachfolgenden Ausführungen ein. Am interessantesten und für die Lösungsvorgänge insgesamt am wichtigsten sind dabei die Untersuchungen des Carnallitits und des Kainitits. Dies ist deshalb der Fall, weil die

Lösungsprozesse zunächst relativ schnell ablaufen (innerhalb von Wochen und Monaten), große Hohlräumvolumina gebildet werden und dieses Gestein in weiten Bereichen das Hauptmineral der genutzten Lagerstätte ist. Dabei ist der Umstand von größter Bedeutung, dass die tragenden „Elemente“ (Pfeiler und Schweben) überwiegend aus diesem Mineral bestehen. Neben den Kurzzeitprozessen sind auch Langzeitprozesse, welche über Jahre und Jahrzehnte andauern, zu betrachten.

### **3 Grundlagen der Auflösung und Schlussfolgerungen zur Modellbildung**

Die Auflösung von Salzgemischen ist ein sehr komplexer thermodynamischer Vorgang. Es handelt sich dabei um Phasenwechselprozesse, die ablaufen, wenn eine Flüssigkeit mit dem Feststoff Salz in Kontakt steht und kein Gleichgewicht herrscht. Grundsätzlich verändert sich jedes physikalische System solange bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Erst dann liegen stabile Verhältnisse vor.

Bei der Auflösung geht dabei solange Feststoff in die Lösung über bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat und die sogenannte Sättigungs- oder Gleichgewichtskonzentration erreicht wird. Der umgekehrte Vorgang ist die Kristallisation, bei der aus der flüssigen Phase Feststoff abgeschieden wird. Es auch wird der Fall wichtig sein, dass neben der Salzauflösung simultan die Kristallisation in einem System ablaufen kann. Dies ist bei der Carnallit-Auflösung der Fall, wenn durch die Erhöhung der  $MgCl_2$ -Konzentration die Komponenten KCl und NaCl ausgesalzen werden, weil die Sättigungskonzentrationen erreicht und überschritten werden.

Wenn das Gleichgewicht gestört wird, z.B. durch Zutritt von ungesättigter Lösung, wird das System instabil und es laufen die Auflösungs- und Kristallisationsvorgänge wieder bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes ab.

Aus thermodynamischer Sicht ist im Gleichgewichtszustand die Änderung der freien Enthalpie (Gibbs Energie) gleich Null, d.h. die freie Energie ist minimal. Wenn es sich um ein absolutes Minimum handelt ist das Gleichgewicht stabil. Bei einem lokalen Minimum, das von mindestens einem weiteren noch tieferen Minimum begleitet wird, ist ein metastabiles Gleichgewicht vorhanden, das allerdings recht ausgeprägt sein kann.

Die Auflösung der Salze ist begleitet von der Dissoziation in An- und Kationen. Diese geladenen Teilchen bilden eine „Ionenwolke“ im Elektrolyten. Jedes von ihnen hat ein Coulomb-Potential, das im Wesentlichen von der Ladung und dem Abstand abhängt. Entsprechend wechselwirken die Ionen in der Lösung. Die Konzentration der Ionen entspricht ihrer Aktivität, wobei die Aktivität des reinen Feststoffes gleich 1 ist. Unter diesen Voraussetzungen und Annahmen wurde die Debye-Hückel-Theorie entwickelt. Aus den Erweiterungen dieser Theorie leitete (Pitzer, 1973) Ansätze ab, deren Konstanten – die sogenannten Pitzer-Koeffizienten – die Löslichkeiten im jeweiligen System beschreiben. Ursprünglich sollten die Pitzer-Koeffizienten unabhängig von der Konzentration sein und nur von der Temperatur abhängen. Es stellte sich jedoch schnell heraus, dass dies nicht der Fall ist. Aus diesem Grunde werden die Koeffizienten für die jeweils zutreffenden Verhältnisse entsprechend der experimentellen Daten angepasst oder „gefittet“.

Zur Berechnung werden heute Computerprogramme eingesetzt, die meistens über die Berechnung der Löslichkeiten hinaus die kinetischen Abläufe chemischer Reaktionen simulieren können. Bekannt sind die Programme „FactSage“ von GTT-Technologies aus 52134 Herzogenrath oder EQ3/6 vom Lawrence Livermore National Laboratory (Wolery, 1992). Für die Berechnungen stand das Programm „ChemSage“ (Eriksson & Hack, 1990) dem Vorläufer von „FactSage“ zur Verfügung. Als Datenbasis werden gefittete Pitzer-Koeffizienten der Bergakademie Freiberg (Voigt, 1998) verwendet. Damit konnten problemlos Gleichgewichtskonzentrationen (Sättigungskonzentrationen) für die Verhältnisse der Staßfurter Kaligruben ermittelt werden.

Die Werte stimmen mit vorhandenen, tabellierten Mess- und Betriebsdaten und mit den Daten aus der einschlägigen Fachliteratur überein, z.B. (d'Ans, 1933) oder (Authenrieth, 1955). Die Ermittlung der Gleichgewichtskonzentrationen (Tabelle 1) dürfte, da diese gut bekannt sind, auch nicht das Problem der Untersuchungen darstellen. Marginale Abweichungen sollten dabei keine Rolle spielen.

Tabelle 1: Wichtige Drei- und Viersalzpunkte des quinären Systems der ozeanischen Salze, die bei den Berechnungen verwendet wurden

<b>T = 17°C</b>	<b>Konzentration g/l</b>					
	<b>MgSO<sub>4</sub></b>	<b>MgCl<sub>2</sub></b>	<b>KCl</b>	<b>NaCl</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>Stabile Bodenkörper</b>
<b>Punkt P</b>	81	236	58	53	879	Kainit Leonit Sylvin Halit
<b>Punkt Q</b>	34	313	40	21	885	Carnallit Kainit Sylvin Halit
<b>Punkt R</b>	42	385	11	9	878	Kieserit Carnallit Halit
	<b>g/1000gW</b>					
	<b>MgSO<sub>4</sub></b>	<b>MgCl<sub>2</sub></b>	<b>KCl</b>	<b>NaCl</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	
<b>Punkt P</b>	92	269	66	60	1000	
<b>Punkt Q</b>	38	354	45	24	1000	
<b>Punkt R</b>	48	438	13	10	1000	

Die Bilanzierung des Prozesses und die Kinetik der Abläufe sind recht komplex und hängen von zahlreichen Einflussfaktoren ab. Die wichtigsten sind:

- Temperatur
- Konzentration der Lösung
- Geometrie (vorhandene Hohlräume, Veränderung der Hohlräume, Orientierung der Lösefläche, Rauigkeit, Klüftung, Bedeckung mit Rückstand)
- Stoffbestand des Salzgesteins
- Lösungstransport, Zufluss von ungesättigter Lösung und Abfluss von Lösung mit höherer Dichte

Die genannten Faktoren beeinflussen sich größtenteils gegenseitig. Da es sich neben dem Phasenübergang um einen Stofftransportvorgang handelt, muss zwangsläufig die Strömung betrachtet und berücksichtigt werden.

Die Stoffverteilung erfolgt entweder infolge von Gradienten der Dichte und der Konzentration oder durch Zwangskonvektion durch Lösungszutritt und Abfluss. Es gibt demzufolge Bereiche mit

- Diffusion
- erzwungener oder Zwangskonvektion
- natürlicher oder freier Konvektion auch Dichtekonvektion genannt

Der Stofftransport durch Diffusion ist begründet durch die thermische Bewegung der Moleküle und Ionen in der Lösung (Brown'sche Bewegung). Statistisch bewegen sich mehr Teilchen aus Bereichen mit hoher Konzentration in Bereiche mit niedrigerer Konzentration als umgekehrt. Diese Art des Stofftransportes spielt bei der Beurteilung des Ersaufens der Grube zunächst nur eine sehr untergeordnete Rolle. Allenfalls in Muldenstrukturen mit dichter Lösung oder Hochpunkten mit dünnerer Lösung kann die Diffusion die vorherrschende Art des Stofftransportes sein, wenn von anderen Bereichen keine Lösung zufließt.

Eine größere Rolle spielt die erzwungene Konvektion. Diese findet statt, wenn die Lösung aufgrund eines aufgeprägten Impulses oder äußeren Energieeintrages bewegt wird. Dies ist der Fall beim Pumpen, Rühren, Fließen in Kanälen, Gerinnen, Rohren usw. Erzwungene Konvektion setzt ein Druckgefälle voraus. Sie ist demzufolge in der Anfangsphase des Ersaufens kennzeichnend, wenn die Lösung durch sich erweiternde Risse migriert, in den Hohlraum eindringt und die Strecken sowie Abbaue entlang läuft. Später, wenn die Grube vollgelaufen ist, findet man Zwangskonvektion nur in der Nähe von Ein- und Austrittsstellen sowie im Bereich von Engstellen beim Durchströmen von Hohlräumen. Diese bleiben aber nur „eng“ wenn sie nicht aus löslichem Material bestehen oder die Lösung nicht mehr lösefähig ist (im Gleichgewicht mit dem umgebenden Gestein ist). Andernfalls wird die Engstelle schnell durch intensive Auflösung erweitert werden.

Die freie Konvektion wird angetrieben durch Dichtegradienten. Am besten bekannt ist diese Art der Strömung bei der Raumheizung. Auch in den Rohren von Heizanlagen ist dieser Vorgang als sogenannte „Schwerkraftheizung“ bekannt. Der Umlauf des Heizungswassers erfolgt dabei ohne zusätzliche Pumpe nur durch Dichteunterschiede zwischen erwärmtem und abgekühltem Wasser.

In analoger Weise findet ein solcher Strömungsvorgang bei der Auflösung statt. Direkt an der Oberfläche der festen Phase befindet sich während der Auflösung eine dünne Schicht gesättigter Lösung. Diese hat aufgrund ihres hohen Salzgehaltes eine höhere Dichte als die benachbarte Lösung im Hohlraum. Dies hat zur Folge, dass die gesättigte Lösung nach unten sinkt. Dabei wird Platz für frische, ungesättigte Lösung gemacht. Gleichzeitig vermischt sich ein Teil der Lösung mit der Hohlraumlösung, so dass dort die Konzentration steigt. In den Bereichen unterhalb und oberhalb der beschriebenen Schicht findet im Prinzip ein analoger Vorgang statt. Der größere Teil der dichteren Lösung strömt nach unten. In der Folge entsteht im Hohlraum eine Dichteschichtung – unten dichtere Lösung und oben dünnere. Dies hat zur Folge, dass die Auflösung in den oberen Bereichen der Hohlräume größer ist als unten.

Es gibt zusätzlich Unterschiede, die sich aus dem Anstellwinkel oder der Orientierung der Lösefläche ergeben. Von den waagerechten Flächen, die von unten her angelöst werden, kann die gebildete Lösung gut abfließen. Deshalb werden große Lösegeschwindigkeiten erreicht. Die ablaufende zunächst gesättigte Lösung ordnet sich im Hohlraum unter Vermischung mit der umgebenden Lösung entsprechend ihrer Dichte ein. Diese Art der Strömung ist analog dem als Rayleigh-Benard-Strömung bekannten Phänomen aus der Strömungsdynamik (Griebel, Knapek, Zumbusch, & Caglar, 2004). Dabei bilden sich Strömungszellen aus, die im Idealfall hexagonal sind. Der Stoffübergang ist dabei sehr intensiv.

Bei senkrechten Löseflächen bildet sich, wie oben beschrieben, ebenfalls ein gesättigter Lösungsfilm an der Grenzfläche. Dieser fließt aufgrund seiner hohen Dichte nach unten ab und vermischt sich teilweise mit Hohlraumlösung, wobei sich im Hohlraum eine Dichteschichtung ausbildet. Dies führt wieder dazu, dass die Erweiterung der Hohlraumkontur nicht gleichmäßig über die Höhe erfolgt, sondern die Auflösung oben größer und weiter unten geringer ist.

An der Sohle der Grubenbaue kann die gesättigte Lösung bei waagerechten Flächen am Boden von Hohlräumen mit Muldenstruktur gar nicht abfließen. Deshalb findet nach unten nahezu keine Auflösung statt. Lediglich durch Diffusion kann die unten befindliche Lösung geringfügig verdünnt werden und wird dadurch wieder etwas lösefähig. Dieser Auflösungsmechanismus wird als nicht sehr verbreitet und eher als gering eingeschätzt. Er spielt mit zunehmender Aufsättigung der Hohlraumlösung eine immer geringere Rolle.

Bei der Modellbildung ist zu beachten, dass die Grubenbaue dreidimensionale Gebilde sind, die auch senkrecht zur Bildachse einfallen oder ansteigen. Damit ist auch ein Löseangriff nach unten zu erwarten. Von den Staßfurter Gruben ist bekannt, dass die Baue mit leichtem Einfallen zum Schacht hin angelegt wurden. Dies sollte die Förderung erleichtern indem die vollen Wagen bergab und die leeren Wagen bergauf transportiert wurden. Entsprechend gut kann auch die sich bildende schwere, gesättigte Lösung ablaufen und lösefähige Lauge nachströmen.

Während des Ersaufens der Gruben bis zum kompletten Volllaufen und der Zeit danach – mit oder ohne weiteren Zu- und Abflüssen - kommen mehr oder weniger alle Konvektionsarten vor. Auch Mischformen zwischen freier und erzwungener Konvektion sind möglich, wobei in der Gesamtheit eindeutig die freie Konvektion überwiegt. Bei der Modellierung der Prozesse ist dies zu beachten. Ebenfalls müssen die Bedingungen unter denen experimentelle Untersuchungen stattfinden sollen sich nach der Art der Konvektion richten. Es ist zu entscheiden, welche Art der Konvektion überwiegend anzutreffen ist, weil dies die Geschwindigkeit des Auflösungsprozesses entscheidend bestimmt. (Hofmann, 1968) hat ausführliche Untersuchungen zur Auflösung von Carnallit durchgeführt.

Es hat sich bewährt, bei Untersuchungen zur freien Konvektion die Salzproben einfach in Lösung einzuhängen und die Lösung nicht umzupumpen oder anderweitig künstlich zu bewegen. Dabei ist es von Vorteil, wenn das Lösungsreservoir groß gegen die Masse der aufzulösenden Salzprobe gewählt wird, weil dann die Änderung der Konzentration während des Versuches klein ist. Einige Flächen der Proben können beschichtet werden, um dort die Auflösung zu blockieren und so den Einfluss der Flächenausrichtung zu untersuchen.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass die Vorgänge beim Ersaufen von Salzgruben sehr komplex sind. Man muss den physikalisch-chemischen Vorgang der Auflösung (charakterisiert durch Massenwirkungsgesetz, chemisches Potential, Aktivität) verknüpfen mit dem gekoppelten Stoff- und Energietransport (Hydromechanik, Konvektion, Strömung, Wärmetransport) und das für einen komplizierten dreidimensionalen Fall mit wechselnden inhomogenen Anfangs- und Randbedingungen und dies alles unter instationären Bedingungen. Diese Aufzählung stellt klar, dass eine geschlossene exakte Modellbildung und Berechnung nicht möglich ist. Beispielsweise ist die Berechnung der Strömung allein (Lösung der Navier-Stokes-Gleichung) nur für spezielle Fälle (einfache Geometrie, einfache Randbedingungen) möglich. Im Allgemeinen sind dafür sehr aufwändige, numerische Berechnungsmodelle (CFD) erforderlich. Die sehr komplizierte Geometrie einer Grube kann so nicht modelliert werden.

Aus diesem Grund wurde eine pragmatische Lösung angestrebt. Wegen der komplizierten Verhältnisse wurde versucht, sich der Problematik mit eindeutig lösbarer, logisch schlüssigen und bewährten Methoden anzunähern. Dazu wird folgender Weg beschritten:

- Konzentration der Untersuchungen auf charakteristische Rohsalztypen, welche die Verhältnisse der Staßfurter Lagerstätte widerspiegeln
- Löslichkeitsuntersuchungen (Gleichgewichtskonzentration, Lösegeschwindigkeiten)
- Aufstellung von Massenbilanzen für geschlossene und offene Systeme
- Interpretation der Massen und Volumenbilanzen, Schlussfolgerungen

## **4 Löslichkeitsuntersuchungen**

### **4.1 Auswahl der Gesteinstypen**

Die Auswahl ist erforderlich, da nicht alle möglichen Salzgesteine in die Untersuchungen einbezogen werden können. Deshalb erfolgt die Beschränkung auf Salzgesteine, die

- charakteristisch für die Lagerstätte sind,
- am häufigsten anzutreffen sind und

- den Verlauf des Ersaufens signifikant beeinflussen.

Mit der Auswahl dieser Art sollte gesichert sein, dass einerseits die Lösevorgänge hinreichend genau untersucht werden aber andererseits der Aufwand dafür in Grenzen gehalten wird.

Die 4 ausgewählten Gesteinstypen sind:

- Halitit
- getrümmerter Carnallitit
- geschichteter Carnallitit
- Kainitit

Die genaue Zusammensetzung der Gesteine kann innerhalb der Typen schwanken. Es ist aber notwendig, dass die Untersuchungen an Gesteinen mit durchschnittlichen, mittleren Gehalten der einzelnen Typen durchgeführt werden. Die geologische Bearbeitung ergab die Empfehlung die oben genannten Gesteine für die Untersuchungen zu verwenden. Bei vorhandenem Material sollte die Zusammensetzung möglichst ähnlich sein. Dabei sollte die Herkunft zunächst unerheblich sein, d.h. es wird zum Beispiel unterstellt, dass sich Trümmercarnallitit aus einer Südharzlagerstätte durchaus ähnlich dem der Staßfurter Lagerstätte auflöst.

## **4.2 Resultate der Löslichkeitsuntersuchungen**

### **4.2.1 Auflösung von Halitit**

Halitit besteht überwiegend aus dem Mineral Halit mit Beimengungen von Ton und mit mindestens einem der sulfatischen Mineralien Anhydrit, Polyhalit, Kieserit, Langbeinit sowie Glaserit. In unmittelbarer Nähe der Kaliflöze können auch geringe Mengen an Sylvit und Carnallit enthalten sein. Der überwiegende Teil des Halitits ist anhydritischen Typs. Der Halitgehalt des Staßfurtsteinsalzes ist in den meisten Fällen größer 95 Ma-%.

Die Löslichkeit von Halit in Wasser hängt nur wenig von der Temperatur ab. Die Sättigungskonzentration beträgt bei 15°C 317 g/l. Sie wird durch andere gelöste Mineralien beeinflusst. Wichtig für die Betrachtungen ist die Möglichkeit der Verdrängungskristallisation durch Erhöhung der  $MgCl_2$ -Konzentration. Dies wird bei der Auflösung von Carnallit auftreten. Es tritt dabei eine Aussalzung von NaCl aus der Lösung auf und gleichzeitig wird in diesem Fall im Gestein vorhandenes NaCl nicht mehr aufgelöst. NaCl ist dann stabiler Bodenkörper und im Gleichgewicht mit der Lösung.

Halit ist relativ schnell löslich. Im Mittel wurden in unseren Versuchen Stoffübergangszahlen von 0,07 m/d ermittelt. Die Auflösung von Halit spielt nur am Anfang eine geringe Rolle. In den späteren Phasen sind die Hohraumlösungen NaCl gesättigt und verhalten sich gegenüber Halitit inert.

### **4.2.2 Auflösung von getrümmertem Carnallitit**

Carnallitit ist ein Salzgestein, das aus den Mineralien Carnallit ( $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ ) als namensgebendes Hauptmineral mit Beimengungen im Wesentlichen von Halit (NaCl) und Kieserit ( $MgSO_4 \cdot H_2O$ ) besteht. Es kommen noch einige andere Beimengungen vor, die aber in den nachfolgenden Betrachtungen keine Rolle spielen sollen. Der Carnallitit kann geschichtet mit wechselnden Lagen der genannten Bestandteile oder als Trümmercarnallitit, bei dem durch tektonische Beanspruchungen die einstige Schichtung aufgehoben wurde, vorkommen. Typisch sind zentimeter- bis dezimetergroße Trümmer, die durch den Gebirgsdruck geformt und wieder zu einem festen, dichten Körper zusammengepresst wurden. Überwiegend werden dabei die Nebenbestandteile vom Hauptmineral Carnallitit umschlossen. Daher ist bei diesem Gesteinstyp die Charakteristik der Auflösung des Matrixmaterials Carnallitit prägend für die stofflichen Umsetzungen.

Als Beispiel einer typischen Zusammensetzung des Gesteins des Staßfurter Carnallits, wie sie in der Südharzregion und in Staßfurt angetroffen werden, sind Werte in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefasst (Bremer, 1984), wobei die Parameter im Vordergrund stehen, die für die nachfolgenden Berechnungen wichtig sind, ohne dass dadurch die Allgemeingültigkeit eingeschränkt wird.

Tabelle 2: Gehalt der wichtigsten Mineralien im Carnallit als Basis der Berechnungen

	Carnallit	Halit	Kieserit	Rest
Ma-%	55	26	17	2
Vol-%	63,9	22,3	12,3	1,5

Kommen Wasser und Carnallit in Kontakt geht zunächst das gesamte Mineral mit den Bestandteilen  $KCl$ ,  $MgCl_2$  und 6-mal Wasser von der festen in die flüssige Phase über. Da sich die Stoffe entsprechend ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung im Ausgangsmaterial auflösen, wird dieser Vorgang auch als „kongruentes Lösen“ bezeichnet. Die Masse der Lösung wird um die Masse der gelösten Stoffe erhöht. Man kann eineindeutig eine Massenbilanz vor und nach der Auflösung formulieren und den Vorgang damit quantifizieren. Anschließend ist es ohne besondere Schwierigkeiten möglich, eine Volumenbilanz zu berechnen und damit angenähert die Zunahme des Lösungsvolumens<sup>1</sup> sowie die Erweiterung des untertägigen Hohlraums auszuweisen.

Wie oben erwähnt beeinflussen die einzelnen Salzkomponenten die Sättigungskonzentrationen der anderen Komponenten mehr oder weniger stark. Beim Carnallit ist es nun so, dass mit dem Anstieg der  $MgCl_2$ -Konzentration die Löslichkeit vom  $KCl$  sinkt. Die  $KCl$ -Komponente ist, wenn man den Lösungspfad des Carnallits betrachtet, eher als die  $MgCl_2$ -Komponente gesättigt. Es laufen dann zwei Vorgänge parallel ab:  $MgCl_2$  und 6-mal Wasser gehen weiter in die flüssige Phase über. Das  $KCl$  geht nach Theorie ebenfalls kurzzeitig in die Lösung über. Es wird dann aber ein bestimmter Anteil des  $KCl$  aufgrund der sich erhöhenden  $MgCl_2$ -Konzentration aus der Lösung ausgesalzen. Die Auflösung verläuft jetzt insgesamt „inkongruent“. Man spricht auch von Zersetzung des Carnallits. Das ausgesalzene  $KCl$  heißt Zersetzungs- $KCl$ <sup>2</sup>. Dieser Vorgang läuft solange ab, bis der Carnallit mit der Lösung im Gleichgewicht ist. Dies ist der Fall, wenn die Lösungskonzentration gleich dem sogenannten Q-Punkt ist.

Da Carnallit ein schnell lösliches Salz ist, wird die Konzentration des Q-Punktes innerhalb weniger Wochen erreicht.

In der hier durchgeführten Betrachtung fehlen noch die  $NaCl$ - und  $MgSO_4$ -Bestandteile des Salzgesteins.

Zunächst soll ein Salzgemisch aus Carnallit und Halit betrachtet werden. Damit ist die Auflösung des Kieserits noch aus den Überlegungen ausgeschlossen. Der Carnallit löst sich ähnlich wie im zuvor diskutierten Fall zunächst kongruent, danach inkongruent und zusätzlich geht anfangs noch Halit in Lösung. Analog zur  $KCl$ -Löslichkeit wird auch die  $NaCl$ -Sättigungskonzentration durch den Gehalt der Lösungsgegnossen  $MgCl_2$  und  $KCl$  beeinflusst und erreicht die Sättigung. Bei weiterer Carnallitzersetzung ist die Auflösung „selektiv“. Dabei wird aus der Lösung Sekundärkristallit von

1 Die Volumenbilanz ist nicht mit der gleichen Exaktheit so einfach aufzustellen wie die Massenbilanz, da es bei der Auflösung ein Exzess-Volumen gibt. Die Summe der Volumina von Salz und Lösemittel vor der Auflösung ist nicht genau gleich der Summe von Salzlösung und Restfeststoff nach der Auflösung. Da der Unterschied aber relativ gering (wenige Prozent des gelösten Stoffes), genügt dies in erster Näherung für alle hier betrachtenden Fälle vollauf.

2 Kurz: Z- $KCl$ , Die Carnallitzersetzung ist der wichtigste Prozessschritt bei der Herstellung von Kalidünger aus Carnallit.



NaCl ausgesalzen und der im Gestein enthaltene Halit wird nicht mehr gelöst und verbleibt als Löserückstand im Hohlraum.

Nach Erreichen der Konzentration des Q-Punktes sind die Komponenten Carnallit, Kainit, Halit und Sylvin stabile Bodenkörper. Obwohl die Lösung an Kieserit noch nicht gesättigt ist findet bei Trümmercarnallit keine Auflösung mehr statt. Wie bereits erwähnt ist der Kieserit vom Carnallit umschlossen und deshalb für Lösung nicht mehr erreichbar. Der im Rückstand enthaltene Kieserit wird sich noch umsetzen. Dies sollte aber für die Erweiterung des Hohlräum eine untergeordnete Rolle spielen und wird deshalb hier aus der Betrachtung ausgeschlossen. Die Umsetzung des Kieserits wird im nächsten Kapitel ausführlicher betrachtet.

#### 4.2.3 Auflösung von geschichtetem Carnallit

Zunächst wird geschichteter Carnallit auf die gleiche Weise aufgelöst wie zuvor beim Trümmercarnallit diskutiert wurde, d.h. zunächst erfolgt die kongruente Auflösung des Carnallits, danach inkongruente Zersetzung mit Kristallisation von KCl und bei NaCl Sättigung selektive Auflösung. Im Unterschied zum Trümmercarnallit mit körnigem Rückstand ist dieser aber nun plattenförmig. Die Auflösung des Carnallits erfolgt in den zwischen den Halitbänken befindlichen Schlitzen. Die Rückstandsplatten brechen durch ihr Eigengewicht ab, wenn sie entsprechende Dimensionen erreicht haben. Beim Erreichen der Konzentration des Q-Punktes sind Carnallit, KCl, Halit sowie Kainit stabile Bodenkörper und werden nicht mehr aufgelöst.

Die Auflösung würde jetzt zum Stillstand kommen, wenn nicht im Salz das Mineral Kieserit vorhanden wäre. Die Lösung ist noch nicht an Kieserit gesättigt. Aus diesem Grunde wird dieser weiterhin zunächst selektiv aus dem Gestein und dem gebildeten Rückstand aufgelöst. Dies führt zu einer Erhöhung des  $MgSO_4$  Gehaltes der Lösung, so wie sie beispielsweise in den tieferen Niveaus der STF Bohrungen gefunden wurde.

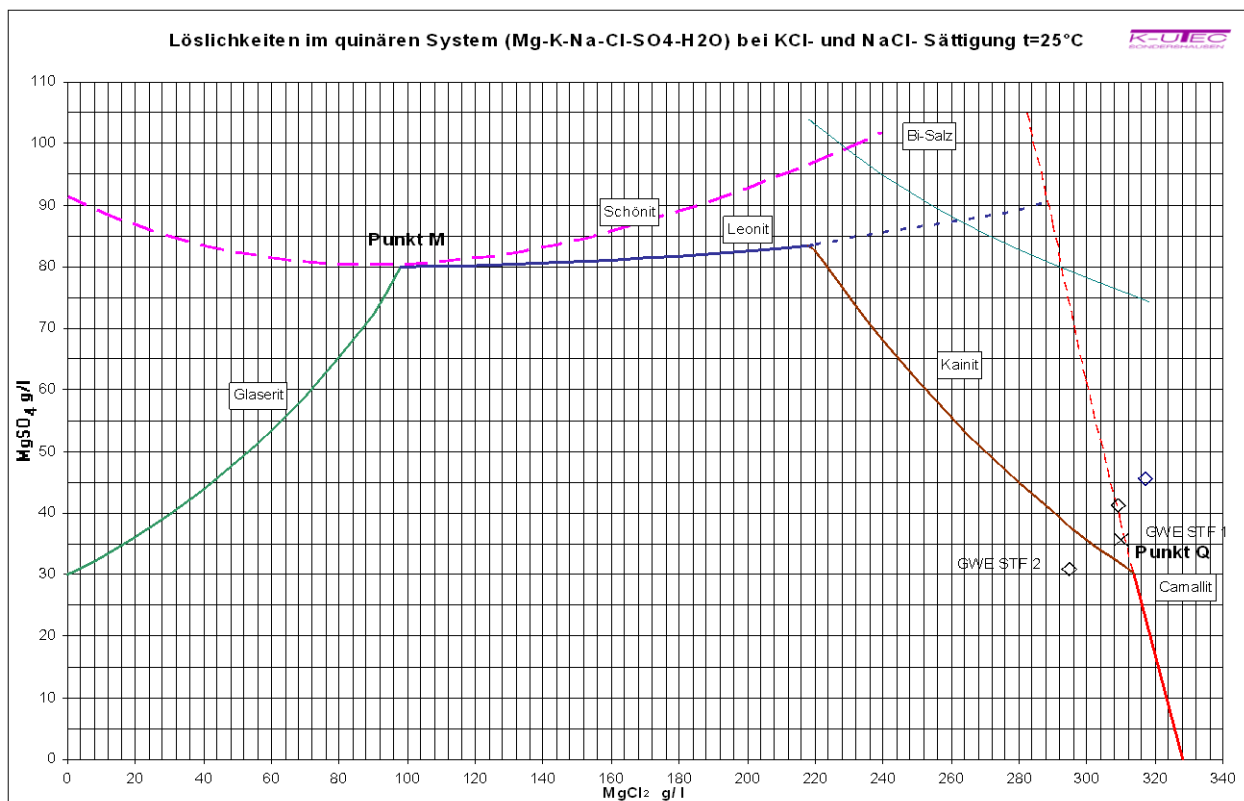


Abbildung 2: Löslichkeiten im quinären System der ozeanischen Salze

Die gestichelte Linie oberhalb des Q-Punktes in Abbildung 2 ist dadurch gekennzeichnet, dass dort Kainit stabil und Carnallit metastabil sind. Da reichlich KCl in Form von Zersetzungs-KCl's vorhanden sein sollte, erfolgt eine Umsetzung von  $MgSO_4$  aus der Lösung und dem Zersetzungs-KCl zu Kainit. Die Konzentrationen sind aber immer im Bereich des Q-Punktes zu finden. Der von (Sander, 1988) beschriebene „Kainit bildende Kreisprozess“ mit Lösungsmetamorphose zum Punkt R ist prinzipiell richtig, findet aber nicht statt, solange noch Zersetzungs-KCl vorhanden ist.



Abbildung 3: Block aus geschichtetem Carnallit nach der Versuchsdurchführung

Dies wird auch durch die durchgeführten Blockversuche bestätigt. In Abbildung 3 ist auch nach dem Versuch noch die ursprüngliche Schichtung des Carnallit sichtbar und zusätzlich ist das gebildete Sekundärkristallit aus NaCl gut erkennbar.

Tabelle 3: Umsetzungen am Q-Punkt, Kieserit und Sylvin bilden Kainit

	Vorher		->	Nachher		
	Kieserit	Sylvin		Kainit	Carnallit	Halit
Dichte $kg/m^3$	2.570	1.990		2.150	1602	2168
Masse t	1.768.186	952.608		3.123.644	72.545	10.234
Volumen $m^3$	688.010	478.698		1.452.858	45.284	4.720,5
Volumen der Feststoffe $m^3$	1.166.708			1.502.862,0		
Differenz $m^3$					336.154,3	

Die Massen und Volumina in Tabelle 3 beziehen sich auf das gesamte Lösungsvolumen in der Grube Leopoldshall1/2 und würden zutreffen, wenn sich die gesamte Kieseritmenge, die sich nach der Carnallitersetzung bis zum Q-Punkt im Löserückstand befand, umgesetzt werden würde. Im Rückstand waren daneben ca. 1,5 Mio t Sylvin vorhanden, von denen etwa 2/3 konvertiert werden würden. Es ist nach der Umsetzung noch reichlich Zersetzungssylvin vorhanden. Ob die ausgewiesene Carnallitmenge wirklich gebildet wird, ist nicht vollkommen geklärt.

In der Bohrung G01/07 wurde im Bereich um 220 m Löserückstand angetroffen (Bode, Allendorf, Seifert, Döhner, & Thormeier, 2008). Darin waren hauptsächlich die Mineralien Halit (Hauptanteil), Sylvin, Kieserit, Kainit und auch Carnallit enthalten. Dies zeigt, dass die beschriebenen Mineralkonversionen tatsächlich so ablaufen.

Bemerkenswert ist die mögliche Volumenzunahme der Feststoffe um 29% von 1,17 Mio m<sup>3</sup> zu Beginn auf 1,5 Mio m<sup>3</sup>. Dies kann zur Blockierung der Lösefläche führen.

Etwa 12% der Lösefläche entsprechend dem Volumenanteil ist Kieserit – das einzige Mineral, das noch nach dem Erreichen der Konzentration Q aus dem Gesteinsverband herausgelöst wird. Üblicherweise liegt der Kieserit in Schichten von wenigen Zentimetern Höhe – oft auch nur in Höhen im Millimeterbereich vor. Wenn diese Schichten selektiv aufgelöst werden, entstehen Schlitzlöcher in der genannten Höhe. Bei Eindringtiefen vom Mehrfachen der Höhe ist eine solche Blockierung der Lösefläche im Zusammenwirken mit Gebirgsdruck und der resultierenden Konvergenz der Grubenräume sehr wahrscheinlich. Mit der Darstellung in Abbildung 3 kann man nachvollziehen, dass es zu einer solchen Blockierung kommen kann, wenn die erwähnte Volumenzunahme der Rückstände eintritt. Dieser Vorgang wurde aber noch nicht beobachtet.

#### 4.2.4 Auflösung von Kainit

Die Untersuchungen erfolgten an Brefelder Kainitit mit der Tabelle 4 genannten Zusammensetzung.

Tabelle 4: Zusammensetzung von Kainitit

	Kainit	Halit	Rest
Ma-%	74,6	22,6	2,8
Vol-%	75,2	22,6	2,2

Beim Kontakt von Kainitit und Wasser geht dieser in Lösung bis die Konzentration des P-Punktes erreicht ist (Tabelle 2). Die Lösegeschwindigkeit beträgt etwa 60 % der von Halit. Der Punkt P wird innerhalb weniger Monate erreicht. Auf dem Lösungspfad zum P-Punkt wird durch Erhöhung der MgSO<sub>4</sub>-Konzentration die Existenzlinie des Leonits (siehe Abbildung 2) erreicht. Für Temperaturen unter 25°C ist jedoch die darüber befindliche Schönitlinie maßgeblich. Ist diese erreicht, werden die Komponenten des Kainits nicht mehr kongruent gelöst sondern es wird bei weiterer MgSO<sub>4</sub> Zufuhr aus dem Kainit, der die Zusammensetzung MgSO<sub>4</sub>\*KCl\*2,75H<sub>2</sub>O hat, Schönit (MgSO<sub>4</sub>\*K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>\*6H<sub>2</sub>O) ausgesalzen. Der Zersetzungsprozess wurde auch experimentell untersucht. Er würde am Punkt P völlig zum Stillstand kommen. Allerdings ist das Kainititgestein von aufgeschlossenem Carnallitit unterlagert. Darin wurde bereits, wie im vorigen Kapitel beschrieben, Q-Lösung durch Carnallitersetzung gebildet oder befindet sich auf dem Weg dahin.

Nun ist der Umstand von besonderer Bedeutung, dass die P-Lösung mit ca. 1,31 g/cm<sup>3</sup> eine höhere Dichte hat als die darunter befindliche Q-Lösung (Dichte ca. 1,29 g/cm<sup>3</sup>). Aufgrund der Dichteunterschiede erfolgt ein Lösungsaustausch, d.h. P-Lösung sinkt nach unten und Q-Lösung

steigt auf und dringt in die Kainitabbaue ein. In der Q-Lösung ist aber der sekundär gebildete Schönit nicht stabil und wird deshalb zu Kainit konvertiert.

Die abgesunkene P-Lösung sättigt sich beim Kontakt mit Carnallit bis in die Nähe des Q-Punktes auf. Es wird dabei Carnallit zersetzt und etwas Kainit gebildet.

Es wurde oft Lösung in der Nähe des Q-Punktes mit leicht erhöhtem  $MgSO_4$ -Gehalt in den Staßfurter Gruben gefunden, so dass die oben gegebene Erklärung durch die Beprobung verschiedener Bohrungen (z.B. GWE/STF) und zahlreicher anderer Probenahmen gestützt wird. Diese im Rahmen des Verbundvorhabens gefundene Erklärung ist neu. Sie ist in dieser Form nicht literaturbekannt.

## 5 Berechnung der Lösevorgänge

### 5.1 Hohlraum Leopoldshall

Die Anfangshohlräume wurden nach den vorhandenen Grubenrissen (erfasst von (Dresbach, 2009) und durchschnittlichen Höhen für Abbaue, Strecken und Bergemühlen berechnet. Die offenen Hohlräume wurden anschließend um den Anteil des Versatzes reduziert. Die ermittelten Volumina enthält die folgende Tabelle 5.

Tabelle 5: Hohlraum des Grubengebäudes in Leopoldshall1/2 vor dem Ersaufen

	<b>Abbaue</b>	<b>Strecken</b>	<b>Bergemühlen</b>	<b>Summe</b>
KAS 1-3	139,886	18,837	235,656	394,379
TBS 1-5	3,292,194	186,024	723,334	4,201,552
TBS 6-15	2,580,547	249,158	868,018	3,697,723
Gesamt	<b>6,012,627</b>	<b>454,019</b>	<b>1,827,007</b>	<b>8,293,654</b>
	<b>minus Versatz</b>			
KAS 1-3	139,886	18,837	235,656	394,379
TBS 1-5	785,847	186,024	723,334	1,695,205
TBS 6-15	719,973	249,158	868,018	1,837,148
Gesamt	<b>1,645,706</b>	<b>454,019</b>	<b>1,827,007</b>	<b>3,926,732</b>

Der für die Modellierung der Auflösung wichtigste Faktor ist, dass das ursprünglich vorhandene Volumen von 8,3 Mio  $m^3$  durch das Einbringen von Versatz auf 3,9 Mio  $m^3$  reduziert wurde. Die Versatzmenge sollte demnach etwa 4,4 Mio  $m^3$  betragen. Dies ist durch das Volumen aus den Bergemühlen allein mit 1,8 Mio  $m^3$  nicht vollständig darstellbar. Es ist aber aus der Betriebsgeschichte bekannt, dass Schuttmassen in Größenordnungen in die Grube verbracht wurden.

Bei den weiteren Berechnungen wird davon ausgegangen, dass der ausgewiesene freie Hohlraum flutbar ist. Dementsprechend muss die eingedrungene Lösungsmenge 3,9 Mio  $m^3$  betragen haben.

Eine weitere für die Berechnung wichtige Größe ist die Anfangskonzentration, d.h. die Konzentration der eingedrungenen Lösung. Diese Frage war nicht eindeutig zu klären. Wahrscheinlich änderte sich die Konzentration der Lösung auch während der Dauer des Ersaufens. Nach (Stier, 1932) sollte der NaCl-Gehalt der Lösungen 20% betragen und im Laufe des Ersaufens MgCl<sub>2</sub>-frei geworden sein. (Spackeler, 1932) gab die Dichte der Lösungen von 1,125 bis 1,205 g/cm<sup>3</sup> an. (Bahn, 1907) hat die Verbindung der eindringenden Lösungen mit der Bode nachweisen können. Ebenso (Maenicke, 1918), der von eindringendem Süßwasser aus dem Grundwasserstrom berichtete. Es wurden weitere Quellen, die nicht mehr eindeutig zuordenbar waren, gefunden, in denen die Lösungen MgCl<sub>2</sub>-frei sein sollten und überwiegend NaCl enthielten.

Nach Sichtung dieser Quellen wurde angenommen, dass es wahrscheinlich ist, wenn der eindringenden Lösung eine NaCl-Konzentration von im Durchschnitt 90 g/l zugeordnet wird. Auf dieser Basis wurden die nachfolgenden Berechnungen ausgeführt. In Variantenrechnungen mit Sensitivitätsanalysen konnte gezeigt werden, dass der Vorkonzentration an NaCl keine so große Bedeutung beikommt und die nachfolgend dargelegten Berechnungsergebnisse nicht wesentlich davon beeinflusst werden. So erhöht sich das Volumen des zerstörten Salzgesteins lediglich um 3 % wenn man annimmt, dass statt Lösung mit einer Vorkonzentration von 90 g/l NaCl, reines Wasser eingedrungen wäre.

## 5.2 Berechnung der Hohlraumerweiterung durch Auflösung in der Grube Leopoldshall1/2

### 5.2.1 Lösevorgänge im Kainitit

Der Anfangshohlraum der Kainitabbau wurde in Tabelle 5 mit ca. 394.000 m<sup>3</sup> ermittelt. Durch das Eindringen von NaCl Lösung (90 g/l) ergaben sich Umsetzungen, die in Tabelle 6 mit zusammengefassten Volumina von Auflösung und Umsetzung erfasst wurden.

Tabelle 6: Auflösung in den Kainitabbauen

<b>Aufgelöstes Gestein m<sup>3</sup></b>	
Kainit	284.677
Schönit -	219.191
Sylvin	1.823
Halit -	5.592
<b>Zerst. Salzgestein m<sup>3</sup></b>	<b>378.787</b>
<b>Volumen Rückstand m<sup>3</sup></b>	<b>318.892</b>
davon Schönit	219.191
davon Sylvin	-
davon Halit	91.288
davon Unl.	8.413
neuer Hohlraum mit Lsng. m <sup>3</sup>	59.895
Gesamter Lösungserfüllter HR	453.895
gesamter beeinflusster HR	772.787

Wie oben beschrieben wurde, hat die neugebildete Lösung eine höhere Dichte als Q-Lösung. Sie wird deshalb nach unten in die Carnallitbaue absinken. Da die Lösung nicht an Carnallit gesättigt ist, wird dort zunächst bis zur Carnallitsättigung Salz aufgelöst. Die ermittelten Volumina enthält die nachfolgende Tabelle 7. Gleichzeitig enthalten ist die Konversion des Schönits zu Kainit, so wie es in 4.2.4 beschrieben wurde.

Tabelle 7: Aufsättigung der Lösung aus den Kainitabbauen

<b>Umsetzung [m³]</b>	
Schönit	219.191
Carnallit	423.220
Sylvin -	86.172
Halit -	3.575
Kainit -	260.837
<b>Zerst. Salzgestein m³</b>	<b>661.948</b>
darin Kieserit	37.688
darin Carnallit	423.220
darin Sylvin	-
darin Halit	201.041
darin Unl.	-
Volumen Rückstand m³	551.624
davon Schönit	-
davon Sylvin	86.172
davon Halit	204.615
davon Kainit	260.837
neuer Hohlraum mit Lsng. m³	110.324
Gesamter Lösungs erfüllter HR	564.219
<b>gesamter beeinflusster HR</b>	<b>1.115.843</b>

### 5.2.2 Carnallit - Erste Phase

Die Lösungsmetamorphose, welche mit Gesteinsauflösung und Umsetzungen des Kieserits, vorwiegend im Rückstand, wird in zwei Phasen betrachtet. In der ersten Phase wird vor allem Carnallit bis zum Q-Punkt der Lösung aufgelöst und in der zweiten Phase werden die Umsetzungen des Kieserits betrachtet.

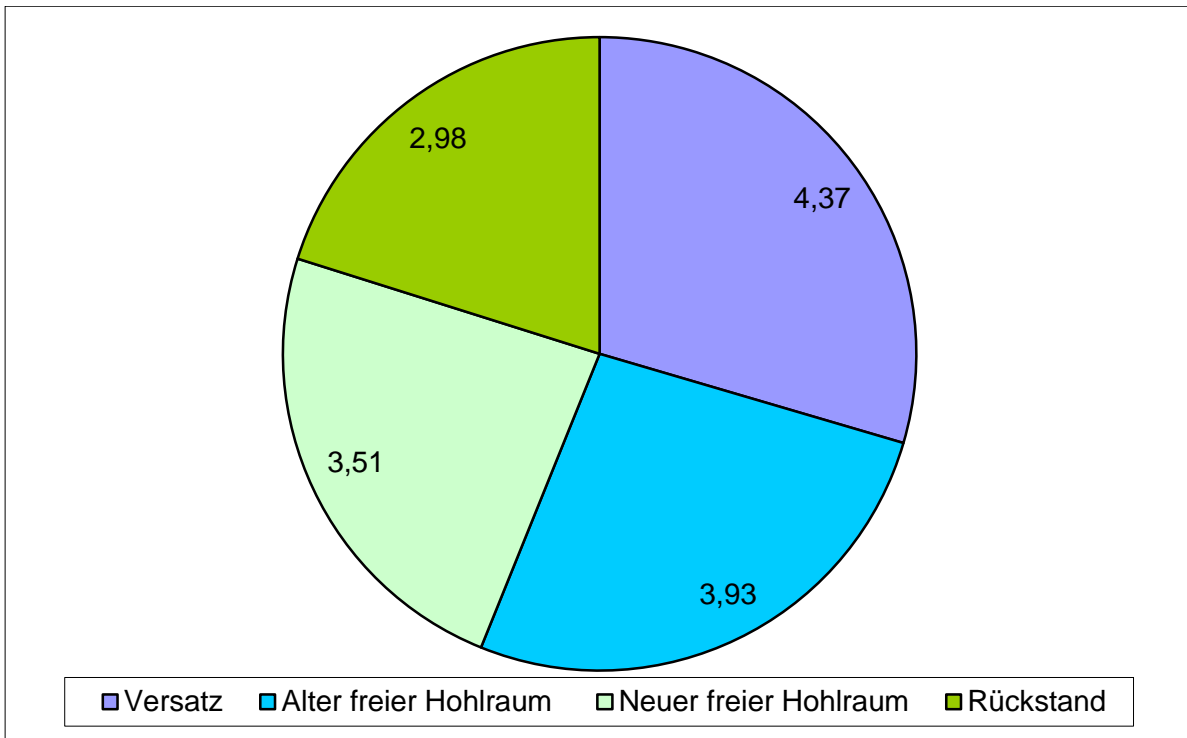
Der Zutritt von 3,9 Mio m³ NaCl-Lösung führte in der ersten Phase zu den in der nachfolgenden Tabelle 8 dargestellten Zahlen.

Tabelle 8: Hohlraumneubildung nach Eindringen von 3,9 Mio m³ NaCl Lösung mit 90 g/l NaCl in die Grube von Leopoldshall1/2 und Lösungsmetamorphose bis zum Q-Punkt

<b>Aufgelöstes Volumen m³</b>	
Kieserit	110.563
Carnallit	4.144.755
Sylvin -	749.136
Halit -	92.598
<b>Zerst. Salzgestein m³</b>	<b>6.487.721</b>
darin Kieserit	798.573
darin Carnallit	4.144.755
darin Sylvin	-
darin Halit	1.447.814
<b>neuer Hohlraum mit Lsng. m³</b>	<b>3.510.164</b>
<b>Gesamter Lösungserfüllter HR</b>	<b>7.436.896</b>
<b>gesamter beeinflusster HR</b>	<b>10.414.453</b>

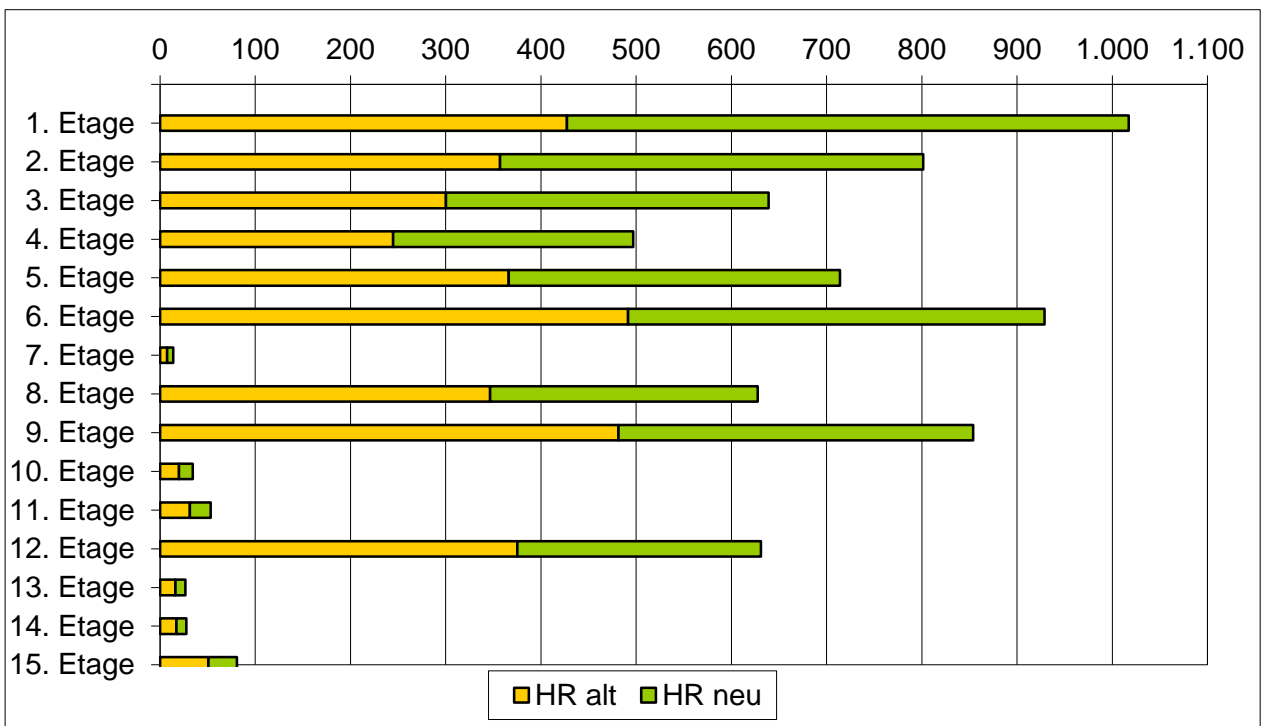
Das nachfolgende Diagramm Abbildung 4 veranschaulicht die ermittelten Volumina.

Abbildung 4: Volumina in Leopoldshall1/2 nach dem Ersaufen (Phase 1) in Mio m<sup>3</sup>



Wenn die einzelnen Sohlen des Grubengebäudes näher betrachtet werden, ergibt sich folgendes Bild (Abbildung 5).

Abbildung 5: Erweiterung der Carnallitsohlen des Grubengebäudes in Leopoldshall1/2 in 10<sup>3</sup> m<sup>3</sup>

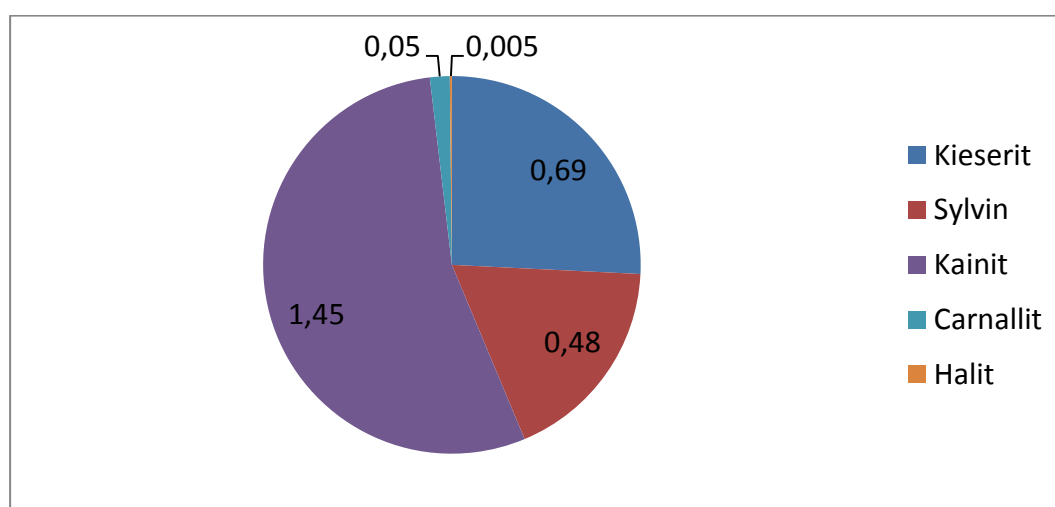


### 5.2.3 Berechnung der Umsetzungen zweite Phase

In der zweiten Phase erfolgt die Umsetzung des Kieserits im Rückstand und teilweise auch im Gestein, wo der Kieserit vorwiegend in Schichten oder Bändern vorkommt. Die errechneten umgesetzten Massen sind in Tabelle 3 enthalten und wurden auch dort in Kapitel 4.2.3 diskutiert. Das folgende Diagramm verdeutlicht die Volumina der stattfindenden Konversion von Kieserit und Sylvinit zu Kainit und wenig Carnallit sowie Halit. Erwähnenswert ist, dass selbst wenn der gesamte Kieserit im Rückstand umgesetzt wurde, immer noch Sylvinit vorhanden ist.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Ausgangsminerale Kieserit und Sylvinit (im rechten Teil der Abbildung 6) weniger Raum einnehmen als die Minerale Kainit, Carnallit und Halit, die während der Konversion gebildet werden. Wie bereits erwähnt, gibt die Volumenzunahme der Feststoffe Anlass zu der Vermutung, dass es zu einer Blockierung der Lösefläche kommen könnte.

Abbildung 6: Umgesetzte Mineralien in Phase 2 des Ersaufens in Mio m<sup>3</sup>



### 5.3 Hohlraumneubildung in den Gruben „Von der Heydt / Von Manteuffel / Achenbach“

Die Gruben „Von der Heydt / Von Manteuffel“ und „Achenbach“ sind mit großer Sicherheit über Leopoldshall erschaffen. Damit ist gemeint, dass nach Ansteigen des Lösungsspiegels in Leopoldshall Laugen in die genannten benachbarten Schächte übertraten. (Maenicke, 1918) berichtete, dass 1900 in der Nähe des Von der Heydt-Schachtes „gesättigte Chlormagnesiumlaugen auftraten“ deren Zuflussmengen sich ständig vergrößerten. Daraufhin wurden die Schächte und Gruben aufgegeben. Andere Quellen berichten über Zuflüsse mit 30% MgCl<sub>2</sub> und Dichte von 1,315 g/cm<sup>3</sup> sowie über Zuflüsse im Achenbachschacht.

Die beschriebene hohe MgCl<sub>2</sub>-Konzentration der übertretenden Lösungen führt zu der Schlussfolgerung, dass der größte Teil der Auflösung bereits in Leopoldshall erfolgt ist und in den Nachbargruben weniger Gestein aufgelöst wurde.

Mit diesen Überlegungen als Basis resultieren weitere Volumenerweiterungen in Leopoldshall, da die übertretenen Lösungen durch Nachströmen von Grundwasser mit 90 g/l NaCl ausgeglichen werden. In die Auflösung von Salzgestein in „Von der Heydt / Von Manteuffel / Achenbach“ wird als gering eingeschätzt. Dagegen wird durch den Zutritt von Grundwasser in Leopoldshall eine nicht unbedeutende Erweiterung der Hohlräume stattfinden. Geht man von einer übertretenden Lösungsmenge von etwa 2 Mio m<sup>3</sup> aus, so werden nochmals ca. 50% der in Tabelle 8 ausgewiesenen Volumina in Leopoldshall1/2 aufgelöst (siehe Tabelle 9).



Tabelle 9: Gesamter Hohlraum in Leopoldshall einschließlich der zusätzlichen Auflösung bedingt durch den Übertritt von 2 Mio m<sup>3</sup> Lösung nach Von der Heydt/Von Manteufel/Achenbach

<b>Aufgelöstes Gestein [m<sup>3</sup>]</b>	
Kieserit	167.261
Carnallit	6.270.270
Sylvin	- 1.133.308
Halit	- 140.084
<b>zerst. Salzgestein m<sup>3</sup></b>	9.814.758
darin Kieserit	1.208.097
darin Carnallit	6.270.270
darin Sylvin	-
darin Halit	2.190.282
<b>neuer Hohlraum mit Lsng. m<sup>3</sup></b>	5.310.248
<b>gesamter lösungserfüllter HR</b>	11.250.688
<b>gesamter beeinflusster HR</b>	15.755.199

## 6 Zukünftige Auflösungs Vorgänge

Die beschriebenen Lösungsvorgänge sind höchstwahrscheinlich abgeschlossen. Mehr als 100 Jahre Reaktionszeit sollten ausreichen, dass die beschriebenen Konversionsvorgänge des Kieserits und die Bildung von Kainit abgeschlossen sein sollten. Diese Aussage kann jedoch nur gelten, wenn die Gruben als abgeschlossene Systeme definiert werden. Wie bekannt ist, bestehen jedoch Verbindungen zwischen den Gruben und zum Grundwasser (Jahnke, Walter, Frank, Bohn, & Voigt, 2009). Noch nicht bekannt sind aber mögliche Austauschraten zwischen Grundwasser und den Lösungen im Grubenhohlraum.

Die Untersuchungen dazu sind noch nicht abgeschlossen und können deshalb erst im Abschlussbericht des Verbundvorhabens ausgewertet werden.

## 7 Schriftenverzeichnis

- Authenrieth, H. (1955). Neuere für die Kalirohsalzverarbeitung wichtige Untersuchungen im quaternären System der ozeanischen Salzablagerungen. *Kali und Steinsalz*, 1.
- Bach, J., Balzer, U., Liebeskind, G., Scherzberg, H., & Schmidt, E. (1981). *Patentnr. DD158277*.
- Bahn, F. (1907). *Das herzogliche Salzbergwerk Leopoldshall*. Köthen - Anhalt.
- Bode, B., Allendorf, A., Seifert, G., Döhner, C., & Thormeier, H.-D. (2008). *Erstellung von Erkundungs- und Forschungsbohrungen im Bereich Kali- und Steinsalztalbergbau in Staßfurt, Bohrungen B/2006, G1/2007, G4/2007*. Sondershausen.
- Bremer. (1984). *Kurzdokumentation der Ergebnisse der bergschadkundlichen Einschätzung und der geologischen Erkundung im Stadtgebiet Staßfurt*. Magdeburg.

- d'Ans, J. (1933). Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen. (B. Kali-Forschungs-Anstalt GmbH, Hrsg.) Berlin: Verlagsgesellschaft für Ackerbau mbH.
- Dresbach, C. (2009). *Hohlraummodell*. persönliche Mitteilung, Hanover.
- Eriksson, G., & Hack, K. (Dec. 1990). Chemsage-A Computer Program for the Calculation of Complex Chemical Equilibria. *Metallurgical Transactions B*, S. 1013 - 1023.
- Griebel, M., Knapek, S., Zumbusch, G., & Caglar, A. (2004). *Numerische Simulation in der Moleküldynamik*. Heidelberg: Springer Verlag.
- Hofmann, H. (1968). *Untersuchungen zur Lösungskinetik des Carnallits unter besonderer Berücksichtigung des Aussolprozesses von Mineralsalzlagerstätten*. Leuna-Merseburg.
- Jahnke, C., Walter, N., Frank, H., Bohn, A., & Voigt, H.-J. (2009). Hydrogeologie des Raumes Staßfurt. *EDGG*.
- Maenicke. (15. 3 1918). Wassereinbrüche im Kalibergbau. *Kali*, S. 11.
- Pitzer, K. S. (1973). Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations. *The Journal of Physical Chemistry*, 77(2), S. 268 - 277.
- Sander, W. (August 1988). Quantitative Beschreibung der Lösungsmetamorphose beim Eindringen von Wasser in ein Bergwerk im Zechsteinsalinar. *Kali und Steinsalz*, S. 54 ff.
- Spackeler. (1932). *Nachtrag zum Gutachten in Sa. Friederici / Preußag wegen Bergschadens*.
- Stier, K. (1932).
- Voigt, W. (1998). Datenfiles mit Pitzer Koeffizienten des quinären Systems (unveröffentlicht). Freiberg, Sachsen.
- Wolery, T. J. (14. September 1992). *EQ3/6, A Software Package for Geochemical Modelling of Aqueous ...* (L. L. Laboratory, Hrsg.)