

Hans-Heinz Emons

Chemische Aspekte im Umfeld der Kali- und Steinsalzgewinnung*

Vorbemerkung

Eine Notiz in der „Frankfurter Allgemeinen Zeitung“, auch erschienen in der „Chemie-Ingenieur-Technik“ [1], über Verhandlungen der BASF, einem der drei großen deutschen Chemiekonzerne, zu dem die Kali- und Salz-Beteiligungs AG als Tochtergesellschaft gehört, über eine Beteiligung der Potash Cooperation of Saskatschewan (Kanada), mit 51 % an der deutschen Kali- und Salzindustrie sowie Ereignisse vor einigen Tagen in Teutschenthal mit dem Gebirgsschlag in der Kaligrube, der auch in Entfernungen von über 100 km zu bemerken war und auf Grund von Pfeilerbrüchen ein Feld von über 10^3 m³ Volumen zusammenfallen ließ, waren Veranlassung, die angekündigte Thematik des Vortrages zu aktualisieren. So soll zunächst ein Einblick in die internationale und nationale Situation der Mineralsalzindustrie gegeben werden, um sich dann chemischen Problemen zuzuwenden, die in unmittelbarem Zusammenhang mit Fragen der Bergbausicherheit bei Salzbergwerken stehen, auf denen ein Schwerpunkt unserer Arbeiten lag und liegt.

1. Bemerkungen zur Situation der Kali- und Steinsalzindustrie

Kali- und Steinsalzvorkommen gibt es weltweit (Abb. 1). Die Steinsalzgewinnung ist mit Sicherheit seit über 3000 Jahren bekannt [3]. Der Kalibergbau begann 1861 in Staßfurt. Deutschland war zunächst der einzige Kalisalzhersteller der Welt. Die Produktion wies gewaltige Zuwachs-

überarbeitete Fassung eines Vortrages, gehalten vor der Klasse Naturwissenschaften der Leibniz-Sozietät am 19. September 1996.

raten aus, der Exportanteil lag 1890 bei 80%, 85% der Produktionsmenge gingen in die Landwirtschaft, 1917 gab es in Deutschland 209 Kaliwerke, weitere 80 waren im Bau. Mit dem Ende des 1. Weltkrieges fielen die el-sässisehen Werke an Frankreich, damit endete das deutsche Kalimonopol.

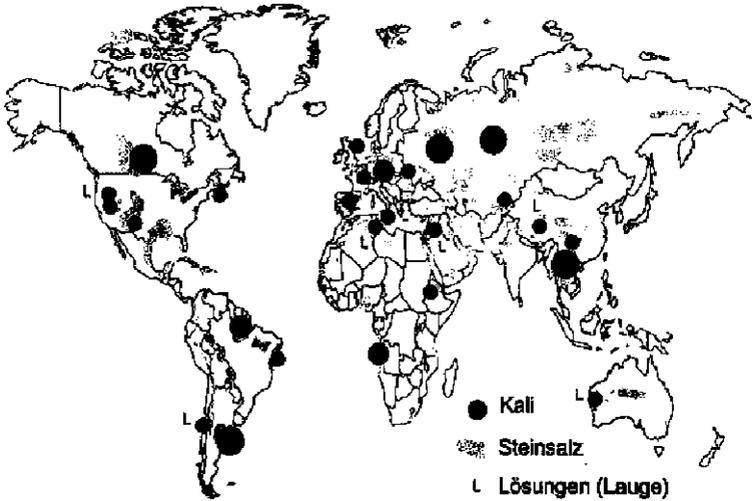


Abb. 1: Kali- und Steinsalzvorkommen der Welt [2]

Nach Genehmigung der Fusion der Mittel-deutschen Kali AG - der Nachfolgerin des VEB Kombinat Kali - und der Kali und Salz AG zur Kali und Salz GmbH gab es neben den drei Steinsalzwerken Bemburg, Braunschweig-Lüneburg und Niedersachsen-Riedel acht Kaliwerke in Sachsen-Anhalt, Thüringen, Hessen und Niedersachsen, von denen in der Zwischenzeit zwei weitere - Bergmannsseggen-Hugo und Niedersachsen-Riedel - die Produktion einstellten (Abb. 2),

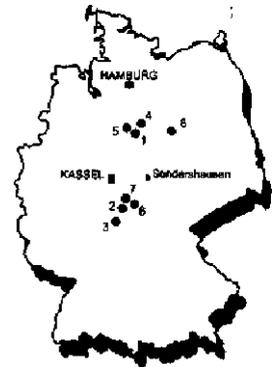


Abb. 2: Aktive Kaliwerke der Kali und Salz GmbH am 01.01.1994 [2]

Bergmannsseggen-Hugo
 & Siedershausen
 C. Wilmshagen
 3 Zülz

In Verbindung mit der Erdöl-Erdgasuche wurden in diesem Jahrhundert weltweit zahlreiche Kali Salzlagerstätten entdeckt, die bergmännisch erschlossen wurden und in Produktion gingen wie Carlsbad, USA; Beresniki, Rußland; bei Minsk, Weißrußland; südwestlich von Barcelona, Spanien; Sizilien, Italien; in den kanadischen Provinzen Saskatchewan und New Brunswick; am Toten Meer in Israel und Jordanien; in England, Kongo und Brasilien.

Weltweit sind unseres Wissens 56 Produktionsstätten verteilt auf drei Kontinente in Betrieb.

Weitere Erschließungen bzw. Überlegungen hierzu gibt es in Thailand, Äthiopien, Argentinien, Turkmenien und in der Provinz Manitoba in Kanada. Die Weltproduktion erreichte 1988 ihren Höhepunkt mit einem starken Rückgang bis 1993 auf das Niveau zu Beginn der 70er Jahre.

Tab. 1 weist für Kanada einen Anteil von -33 %, für die GUS-Staaten -23% und für Deutschland von -14% aus. Die Verbrauchsrückgänge resultieren aus den Auswirkungen der EU-Agrarpolitik, in Osteuropa aus den politischen und wirtschaftlichen Transformationsproblemen, in Fernost bei den wichtigsten Importeuren China und Indien in erster Linie aus finanziellen Schwierigkeiten. Daraus folgt zwangsläufig eine verstärkte Problematik zwischen Weltkapazität und -nachfrage (vergl. Abb. 3).

Tab. 1: Produktionszahlen 1988 und 1993 in Mio t K2O [2]

	1988	1993
UdSSR/GUS	11,3	4,7
Kanada	8,3	6,8
DDR	3,5	
BRD	2,3	
Deutschland	5,8	2,9
USA	1,5	1,5
Frankreich	1,5	0,9
Israel	1,2	1,3
Jordanien	0,8	0,8
Nahost	2,0	2,1
Spanien	0,8	0,7
England	0,5	0,5
Italien	0,1	0,0
Brasilien	0,05	0,2
Chile	0,02	0,04
China	0,05	0,06
Sonstige	1,5	1,5
Insgesamt	31,9	20,4

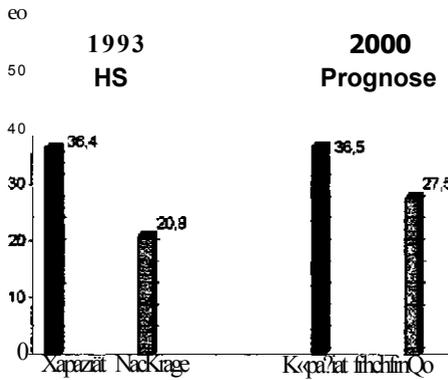


Abb. 3: Weltkapazität und -nachfrage in Mio t K_2O [4]

Nach dem Anstieg des Weltkali absatzes im Jahr 1994 um knapp 11% auf 23,7 Mio t K_2O weisen 1995 und 1996 eine Stabilisierung auf diesem Niveau aus.

Mit einem Verbrauchszuwachs von 1-2 %/a durch erhöhte Verbräuche u. a. in Südamerika und Asien erscheint die Prognose für das Jahr 2000 recht optimistisch. Aus Fracht- und Erlösgründen wird die deutsche Kaliindustrie an dieser Entwicklung nur unterrepräsentiert teilhaben.

Die Steinsalzproduktion verläuft relativ stabil. Sie ist in den Industrieländern stark abhängig von der z. Z. etwas entspannten Diskussion um die Chlorchemie und damit verbunden dem Chlorverbrauch bzw. der Alkalischmelzelektrolyse.

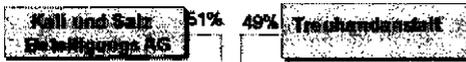
Wie sieht es mit der Weltreserve der diskutierten Salze aus?

Für das $NaCl$ stellt sich die Frage auf Grund der vielfältigen bekannten Vorkommen und seiner fast unerschöpflichen Reserven nicht als stoffliches Problem. Die Kalihydrogensealze reichen auf der Basis des heutigen Verbrauchs für viele Jahrhunderte aus. Sie sind damit keine strategischen bzw. politischen Rohstoffe.

Betrachtet man in diesem Zusammenhang die kumulative Weltproduktion an Kalisalzen, so betrug sie bis 1992 870 Mio t K_2O , davon entfallen auf Deutschland 250 Mio t, auf die GUS-Staaten 220 Mio t und auf Kanada 155 Mio t.

Zur Situation in Deutschland läßt sich das Folgende ergänzend aussagen.

Mit der schon aufgeführten Genehmigung zur Fusion der deutschen Kali-
produzenten durch die EU im Dezember 1993 kam es zur Bildung der Kali
und Salz GmbH (Abb. 4). Vorausgegangen waren Stilllegungen, Ratio-
nalisierungen und damit Kapazitätsanpassungen vor 1990 besonders in der
Kaliindustrie der Bundesrepublik aber auch in der DDR im Bezirk Halle;
bis 1993 verstärkt am Südharz und an der Werra (Abb. 5).



H. Kai _____ j
 | SpeziaKünger !
 i mguBireproomæ i
 - Salz _____ j
 | SrrfsorgJig _____|

Abb. 4:
 Gesellschafter
 und Arbeitsge-
 biete der Kali
 und Salz GmbH
 [14]

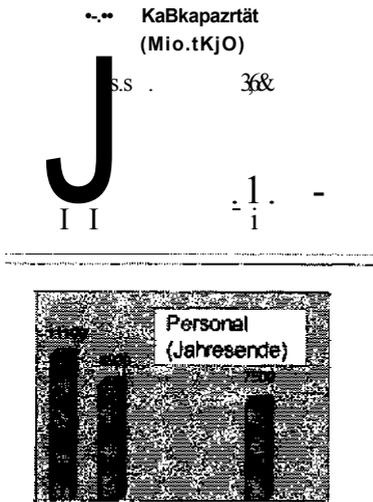


Abb. 5:
 Kalikapazität und
 Personal der Kali
 und Salz GmbH
 [4]

Da der angegebenen Kapazität 1993 eine Produktion von 2,9 Mio t K₂O gegenüberstand, ergab sich eine Auslastung von $\frac{2}{3}$ der vorhandenen Möglichkeiten und somit die Aufgabe der weiteren Anpassung um etwa 1 Mio t K₂O bei weiterer Reduzierung des Personals. Damit würde Ende 1997 einer Kapazität von 3,65 Mio t K₂O eine voraussichtliche Produktion - bei Beibehaltung des Niveaus von 1995 - von 2,3 Mio t K₂O gegenüberstehen. Die starken Absatzrückgänge bis 1993 basieren einerseits auf den dramatischen Einbußen in der strategisch maßgeblichen europäischen Region mit > 2 Mio t K₂O sowie den Importreduzierungen in China und Indien. Daraus resultierte das in Abb. 6 dargestellte Produktionsbild.

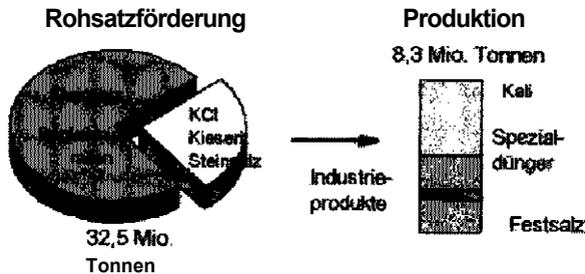


Abb. 6: Rohsatzförderung und Produktion der Kali und Salz GmbH 1993 [4]

Hinzukommt die in Bernburg geförderte NaCl-Sole. Die neue Siedesalzanlage mit 250.000 t/a wurde im Jahre 1996 eingeweiht. Sie führt zu einer beachtlichen Produkt- und Qualitätserweiterung. Es sei erinnert, daß eine solche Anlage zur Produktion eines sehr reinen NaCl von uns schon in Verbindung mit dem Bau von BUNA II und damit der Höchst-Uhde-Alkalichloridelektrolyse in den 70er Jahren gefordert wurde, um den technologischen Weltstandard dieser Anlage nutzen zu können. Leider blieb es ein Wunsch.

Das Kaligeschäft verteilte sich 1995 zu 76,5 % auf Europa und zu 23,5% auf Übersee [5]. Der Umsatz der Kali und Salz GmbH erreichte 1995 1,72 Milliarden DM, 2% mehr als 1994 und 16 % mehr als im Jahr der Fusion 1993. Trotz der sich abzeichnenden Konsolidierung und Reduzierung der Verluste mußten sich die Aktionäre der Kali und Salz Betei-

ligungs AG bei der Hauptversammlung zum Geschäftsbericht im Frühjahr 1996 „unter Murren“, wie es die Presse schrieb, erneut mit einer Nullrunde bei der Dividende abfinden.

Die weitere Entwicklung der Kali- und Steinsalzindustrie in Deutschland wird entscheidend von der zukünftigen Besitz- und Organisationsstruktur sowie der sich daraus ableitenden Konzernstrategie bestimmt werden. Die Beteiligung der PCS (Kanada) ist beschlossen, der Realisierung steht z. Z. (Anfang 1997) noch der Einspruch des Bundeskartellamtes entgegen.

Mit großer Wahrscheinlichkeit wird das Produktionsniveau bei möglichen Variationen in der Produktionspalette z. B. in Richtung Mehrkomponenten- und nichtchloridischen Düngern sowie einer weiteren Konzentration auf den europäischen Markt nicht über die Stabilisierung und Rationalisierung des jetzigen Standes hinausgehen.

Daraus wird sicher auch einleuchtend, daß Forschung und Entwicklung auf die Anpassung der Produktqualität und die Rationalisierung der Aufbereitungs- und Granulierungsverfahren ausgerichtet sind mit Schwerpunkten wie:

- Verbesserung der elektrostatischen Trennung von Salzen sowie der Salzflotation
- Suche nach hoch wirksamen, oberflächenaktiven Konditionierungsmitteln mit dem Ziel der Reduzierung jeglicher Salzlösungen und der Anwendung weitgehend trockener Aufbereitungsprozesse
- « Verbesserung der Kristallisationsvorgänge einschließlich Steuerung von Partikelgröße und -form (Fließeigenschaften, Verbackung).

Grundsätzlich neue Gewinnungs- und Verarbeitungsverfahren sowie neue anorganisch-chemische Synthesen zeichnen sich für die nächsten 10-20 Jahre kaum ab, was natürlich auch maßgeblich die naturwissenschaftliche Grundlagenforschung und damit die „Salzchemie“ beeinflusst.

2. Chemische Aspekte bei der bergschadenkundlichen Beurteilung stillgelegter Kali- und Steinsalzbergwerke [6]

Beim Wandern durch Mecklenburg-Vorpommern oder Sachsen-Anhalt sieht man manchmal Verschlüsse, die riesigen Brunnen gleichen, oder auch nur Zementplatten und wenige wissen ihre Bedeutung.

Es handelt sich um Schachtverschlüsse alter Steinsalz- oder Kalisalzbergwerke und ihrer Schachtsysteme, die meistens in den Jahren 1890—1930 stillgelegt wurden, mehr als 500 m tief sind und ein Hohlraumvolumen von 200.000~500.000 m³ besitzen. Über lange Zeiten interessierte sich kaum jemand für diese Situation, aber plötzliche Tagesbrüche - mehr als 100 m lang und 20-30 m breit -, Probleme mit dem Untergrund und dem Grundwasser sind sichtbare Warnungen, daß die Erde lebt.

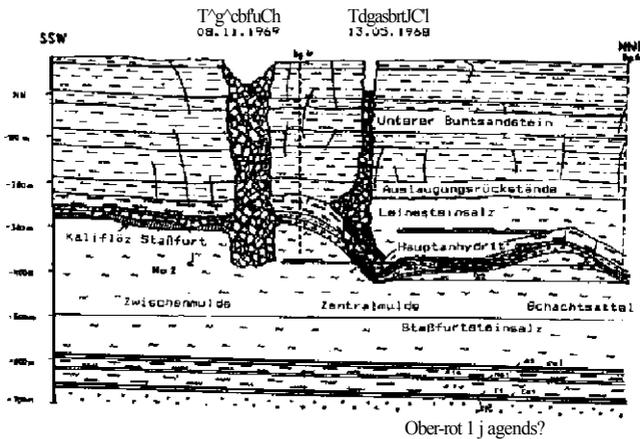


Abb. 7: Geologischer Schnitt durch die Tagesbrüche Friedenshall I/II vom 13.5.1968 und 8.11.1969 [16]

In Verbindung mit geologischen und hydrogeologischen Erkenntnissen ist es notwendig, auch die chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften und Verhaltensweisen zu untersuchen. Nur in einer solchen Komplexität sollte eine realistische Einschätzung bereits eingetretener bzw. noch zu erwartender salinärer Zerstörungen sowohl an Grubenhohlraumkonfigurationen als auch an Deckgebirgen möglich sein.

Wasser und ungesättigte Salzlösungen, die unkontrolliert ins Salzgebirge eintreten, reagieren mit dem Salinar - den unterschiedlichen Salzmineralen - in Lösungs-, Aussalz- und Kristallisationsprozessen. Unter Berücksichtigung aller Einflüsse, einschließlich der kinetischen, resultiert letztendlich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der flüssi-

gen und den festen Phasen, wobei es notwendig ist, die Existenz metastabiler Zustände zu beachten.

Da die Veränderungen der Kationenverhältnisse ein signifikantes Unterscheidungskriterium darstellen, wurden die Tiefenwässer nach den vorherrschenden Kationen typisiert [7]. Sie lassen sich im Kationendreieck schematisch darstellen.

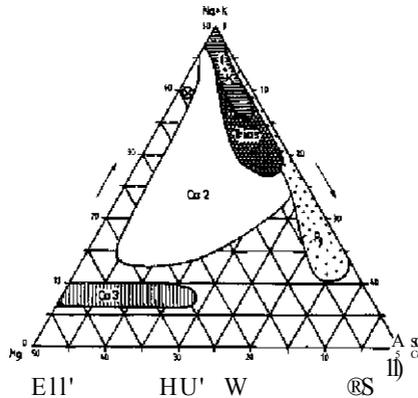


Abb. 8: Kationendreieck der Schichtwässer im Raum Mecklenburg-Vorpommern und im Thüringer Becken nach [8]

Die Konzentration der Tiefenwässer reicht von 5 g/dm^3 in Lösungen, die von Oberflächenwasser beeinflusst werden, bis zu den hochkonzentrierten Lösungen des Plattendolomits mit 600 g/dm^3 Lösung.

Zum Beginn unserer Arbeiten waren die Kenntnisse über die chemischen Eigenschaften und Abläufe in den alten Gruben und Schächten - gefüllt mit unterschiedlichen Lösungen - sehr heterogen und der Problematik nicht adäquat.

Basierend auf den bekannten Arbeiten von VANT HOFF, JANECKE, AUTENRIETH UND KURNAKOV, um nur einige der wichtigsten Autoren zu nennen, haben wir uns ausführlich mit den genannten Systemen, insbesondere in den kaum untersuchten Temperaturbereichen unter 10°C und über 100°C beschäftigt. Dem Nachweis der praktischen Anwendung dieser Arbeiten dienen auch diese Ausführungen.

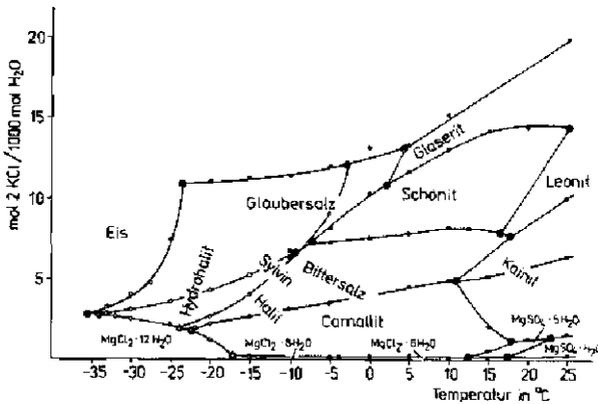


Abb. 9: Polytherme der NaCl ($\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) - KCl ($\text{KCl} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)- gesättigten univarianten Viersalzlösungen des quinären Systems Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4//\text{H}_2\text{O}$ im Temperaturbereich von $+25^\circ\text{C}$ bis $-35,4^\circ\text{C}$ (2KCl -Koordinaten) [9]

Abb. 9 zeigt als Beispiel eine Polytherme im für diese Arbeiten interessierenden Temperaturbereich [9], Für die Einschätzung salinärer Auflösungsprozesse im Staßfurtsalinar besitzt eine Viersalzparagenese Sylvit-Halit-Carnallit-Kainit bzw. magnesiumsulfathaltiger Bodenkörper, die sogenannte Paragenese Q, eine besondere Bedeutung. Diesem Punkt müssen sich die gesättigten Lösungen in Abhängigkeit von der Mineralführung der Lagerstätte und von Metamorphoseprozessen nähern.

Aus dem kurz dargelegten Stand ergibt sich, daß die chemische Charakterisierung von Lösungsproben aus tieferen, dem Einfluß von Tageswässern entzogenen Bereichen der Schachtröhren von Salzbergwerken als eine schnelle und aussagefähige Untersuchungsmethode zur umfassenden bergschadenkundlichen Interpretation beitragen kann.

Deshalb wurde in der vorgestellten Arbeit eine Untersuchung von anstehenden Wässern und Lösungen am Beispiel ausgewählter Schächte vorgenommen, ergänzt durch Langzeitlöseversuche an natürlichen Carnalliten des Kaliflözes Staßfurt bei unterschiedlichem Lösungsmiteinsatz und unter Grubenbedingungen sowie durch die Charakterisierung von Lösungsproben aus angebohrten Grubenbauen stillgelegter Salzbergwerke.

Löseversuche im Kaliflöz Staßfurt

Unser Versuchsfeld war die 500 m-Sohle. Die Bohrlöcher entsprachen einem 1 m-Raster, die Gesteinstemperatur betrug 26°C, als Lösungsmittel dienten Wasser und gesättigte NaCl-Lösung. Die Analyse der Proben erfolgte wöchentlich, später monatlich. Die nächsten Abbildungen zeigen ausgewählte Ergebnisse.

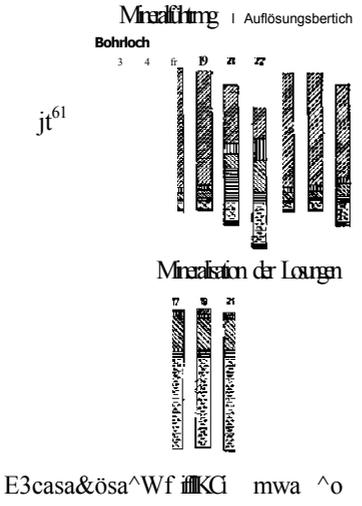


Abb. 10: Gegenüberstellung der Mineralführung natürlicher Camallitite und der sich bei der Auflösung in Wasser einstellenden Mineralisation der Lösungen; Grube Teutschenthal, Gesteinstemperatur 26°C; Versuchszeit: 3 Monate

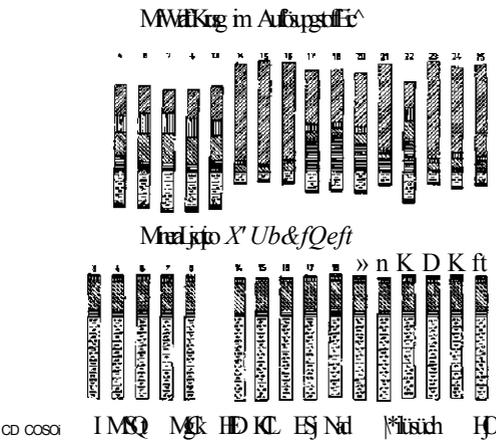


Abb. 11: Gegenüberstellung der Mineralführung natürlicher Camallitite und der sich bei der Auflösung in gesättigten NaCl-Lösungen einstellenden Mineralisation der Lösungen; Grube Teutschenthal, Gesteinstemperatur 26°C, Versuchszeit: 3 Monate

Die Abbildungen 10 und 11 zeigen die gleiche Tendenz: Salze werden gelöst, NaCl kristallisiert aus. Einige Differenzen treten in bezug auf die NaCl-Gehalte der Lösungen auf. Den gleichen Phänomenen begegnen wir im Schacht Conow, dem einzigen der Ende der 20er Jahre mit gesättigter NaCl-Lösung geflutet wurde. Eine Erklärung fehlt uns. Unter normaler natürlicher Konvektion weisen NaCl, KCl und MgSO₄ im ersten Monat die höchsten Löslichkeiten aus, anschließend sinken die Werte kontinuierlich bis in die Nähe der Gleichgewichtsdaten. Parallel hierzu wächst die MgCh-Löslichkeit im ersten Monat auf -280 g/dm^3 an. Es schließt sich eine kleinere Zunahme der Löslichkeit in Verbindung mit der jeweiligen Abnahme bei anderen Salzen an.

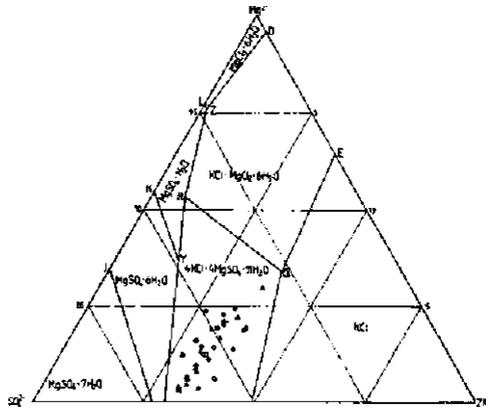


Abb. 12: Lösungen aus Bohrlöchern im Kaliflöz Staßfurt

Lösungsmittel Wasser

- Lösungen nach 3 Monaten Lösezeit
- Lösungen nach 6 Monaten Lösezeit
- 0- Mittelwert dieser Lösungen
- Mittelwert dieser Lösungen

Lösungsmittel NaCl-Lösung:

- A Lösungen nach 3 Monaten Lösezeit
- 4 Lösungen nach 6 Monaten Lösezeit
- A- Mittelwert dieser Lösungen
- 4 Mittelwert dieser Lösungen

Die Abb. 12 zeigt die Resultate im Diagramm des quinären Systems. Die Lösungen, die sich im Gleichgewicht mit den festen Phasen befinden, liegen im Kainitfeld nahe der R-Q-Linie. In diesen Fällen ist es berechtigt zu folgern, daß eine weitere Zerstörung des Salinars bei Berücksichtigung

stabiler hydrodynamischer Bedingungen auszuschließen ist. Andererseits sind Untersuchungen über drei Monate zu kurz, um das Gleichgewicht zwischen Lösung und carnallitischen Salzen zu erreichen.

Untersuchungen über 7 Jahre zeigten, daß etwa nach 2-3 Jahren stabile Lösungen mit Zusammensetzungen in unmittelbarer Nähe der R-Q-Linie resultieren.

Modellrechnungen von HERBERT und REICHELT [10] in Verbindung mit geochemischen Messungen im gefluteten Kalibergwerk Hope nördlich von Hannover führten bei der Bestimmung der an der Umlösung beteiligten Gesteinsmenge in Abhängigkeit von bestimmten Ionenkonzentrationen zu recht akzeptablen Übereinstimmungen (Abb. 13),

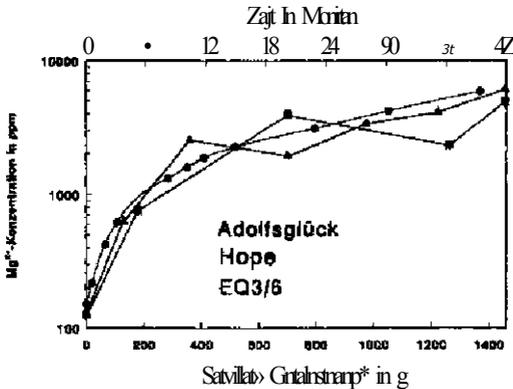


Abb. 13: Änderung der Mg^{2+} -Konzentration in den Lösungen der Schächte Hope und Adolfs glück in 500 m Teufe im Vergleich mit Ergebnissen der Modellierung der Reaktionen mit dem geochemischen Programm EQ3/6 [10].

Auf der Basis der chemischen Zusammensetzung der Lösungen und der Modellrechnungen nahmen die Autoren eine grobe Näherungsrechnung der Umlöseprozesse in Hope vor.

Es wurden 1,6 Mio m³ NaCl-Lösung in die Grube eingeleitet, die 2,24 Mio t Kalisalze (»1,06 Mio m³) durch Umlöseprozesse beeinflussten. Etwa 710.000 t KCl und 76.160 t MgSO₄ · H₂O (Kieserit) sowie etwas Anhydrit (CaSO₄) wurden aufgelöst. Damit erfolgte eine starke Beeinträchtigung des mechanischen Verbundes. Das zurückbleibende Steinsalz (NaCl) mit

634.000 m³ und der Anhydrit mit 12.820 m³ setzten sich auf dem Boden der Kammern ab und wurden aus dem festen Gebirgsgefüge entfernt.

Das Beispiel zeigt, welche stoffliche Dimensionen, welche Veränderungen hinter unserer Ausgangsaufgabenstellung stehen.

Untersuchungen an stillgelegten Steinsalz- und Kalibergwerken

Zur Erzielung aussagefähiger Ergebnisse war es notwendig, solche ersoffenen bzw. im Ersaufen begriffenen Schächte auszuwählen, die einerseits durch ihren derzeitigen baulichen Zustand eine Befahrung mittels Lotkörper und Probenehmer in größeren, der Oberflächen- bzw. Grundwasserbeeinflussung entzogenen Teufenbereichen zuließen und bei denen andererseits eine Verfälschung der chemischen Zusammensetzungen durch eingebrachte flüssige oder feste Substanzen, wie Fabrikrückstände, Aschen, Endlaugen u. ä. ausgeschlossen werden konnte.

Diesen Kriterien genügten eine Reihe stillgelegter Kali- und Steinsalzschächte in Sachsen-Anhalt und Mecklenburg-Vorpommern, die hauptsächlich das carnallitisch ausgebildete Kaliflöz Stafffurt erschlossen hatten. Das Gesamthohlraumvolumen der Gruben schwankt zwischen 200.000 und 400.000 ml. Vor der Schachtbefahrung mit dem Entnahmegesetz wurde mit einem Lotkörper der Befahrbarkeitszustand des Schachtes sowie die maximal erreichbare Teufe festgestellt. Gleichzeitig erfolgte durch einen in den Lotkörper eingeschraubten Rohrstützen die Entnahme einer Probe des Schachtgrundes. Da herkömmliche sogenannte Wasserschöpfer unter den gegebenen Bedingungen keine befriedigenden Proben aus den in den Schächten anstehenden Lösungen lieferten, wurde ein neuer Probenehmer von den Bergbauingenieuren entwickelt, der die Probenahme reproduzierbarer fester und flüssiger Proben ermöglichte.

Neben Schächten im Raum um Halle wurde auf Grund der guten Befahrbarkeit und weil dieses Werk als einziges mit gesättigter NaCl-Lösung geflutet worden war, der Schacht Conow in Mecklenburg in mehreren Teufenbereichen untersucht (Abb. 14 und 15).

Schicht Conow		Chiff-Analysen der Wässer bzw. SBZäufsur*gefi [zfl]							
		CaSCL	CaCl ₂	MgSO ₄		KCl	NaCl	H ₂ O	Dichte [l/ml ³]
-	- T. 50 m	.	0,20	.	0,19	Q,50	5,01	998,4	1,004
	- T. 100 m	.	0,20	.	0,19	0,20	5,01	998,4	1,004
-	- T. 200 m	3,16	.	.	6,77	3,51	262,46	922,61	1,202
	- T. 300 m	2,45	.	15,02	303,64	38,89	5,74	923,26	1,292
300 m-5-	- T. 400 m	1,22	.	25,87	317,80	37,01	7,20	910,10	1,299
400 m-S-	- T. 500 m	4,45	.	23,27	328,18	43,95	30,02	873,15	1,303
	- T. 600 m	.	.	28,12	316,85	44,12	2,57	866,41	1,288
Tosm-s-	- T. 675 m	.	.	26,49	320,76	44,21	3,84	804,70	1,290

Abb. 14: Zusammensetzung der Wässer und Salzlösungen aus der Schachtröhre des stillgelegten Kali- und Steinsalzwerkes Conow

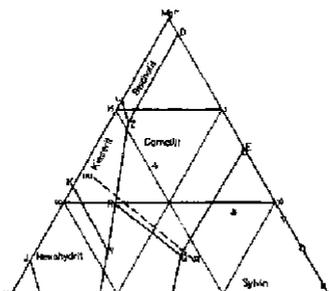


Abb. 15: Zusammensetzung der Lösungen aus den Schachtröhren stillgelegter Kali- und Steinsalzbergwerke Mecklenburgs

- 2 Schacht Herzog Regent (50 m T.)
- 2 Schacht Friedrich Franz (200 m T.)
- 4 Schacht Friedrich Franz (370 m T.)
- 2 Schacht Conow (400 m T.)
- 4 Schacht Conow (600 m T.)
- 1 Schacht Friedrich Franz (100 m T.)
- 3 Schacht Friedrich Franz (250 m T.)
- 1 Schacht Conow (300 m T.)
- 3 Schacht Conow (500 m T.)
- 5 Schacht Conow (675 m T.)

Beginnend bei 300 m finden wir die Werte für ein typisches Carnallitfeld. Die Carnallitablaugungslösungen liegen in der Nähe der **R-Q**-Linie, die

beiden ersten Messungen - da ohne MgSC^{\wedge} -Gehalt - auf der Mg^{2+} - 2K^{+} -Achse. Die bestimmten Löslichkeiten von KCl , MgCl_2 und MgSCU stimmen gut mit der 25°C -Isotherme des quinären Systems überein, die NaCl -Werte differieren teilweise, worauf früher schon hingewiesen wurde.

Basierend auf diesen Ergebnissen bedarf die oft übliche bergschadenkundliche Praxis, den quantitativen Grad der salinaren Auflösung auf der Basis der MgCh -Bilanz zwischen dem aufgeschlossenen Carnallitgestein und der gewählten Lösung der Paragenese Q zu berechnen, einer Präzisierung.

Das folgende Beispiel soll diese Folgerung belegen. Basis des Vergleiches ist die Carnallitzerstörung im Flöz Staßfurt bei Annahme einer durchschnittlichen Zusammensetzung von 55% *Camallit*, 26% *Steinsalz*, 17% *Kieserit* und 2% *Unlösliches* (Tab. 2).

Tab. 2: Ergebnisse der verschiedenen Berechnungsverfahren zur Ermittlung der salinaren Zerstörung im Flöz Staßfurt

Berechnungsverfahren	SaÜnare Zerstörung (1 m3 H ₂ O zersetzt x m3 Carnallit)
Stoffbilanz mit der Lösung aus den Grubenbauen	x = 1,412
Stoffbilanz mit der Lösung Q bei in-situ-Temperatur (15°C) (nach MÜLLER)	x = 1,456
Stoffbilanz mit Lösung Q (25°C)	x = 1,526
Berechnung auf Basis der MgCb -Bilanz nach [1] bei teilweiser Berücksichtigung der kristall wasserhaltigen Bodenkörper (25°C)	x = 1,684
Berechnung auf Basis der MgCl_2 -Bilanz ohne Berücksichtigung der Bodenkörper (25°C)	x = 1,798

Die recht gute Übereinstimmung des praktischen Wertes mit dem theoretischen Wert unter Berücksichtigung der Lösung Q bei in-situ-Temperatur und unter Einbeziehung aller Bodenkörper - Abweichung -3% - bestätigt die obige Aussage. Allein die Vernachlässigung der tatsächlichen Gesteinstemperatur führt zu einem Fehler von über 8%, die teilweise oder ganze Vernachlässigung der Bodenkörper sogar zu Differenzen von 19 bzw. 27% (vergleiche Tab. 2). Die Überprüfung des errechneten Wertes durch eine Brombestimmung - Ausgangsgestein, flüssige und feste Phasen - ergab eine akzeptable Übereinstimmung.

Subrosive Prozesse sind multifaktorieller Art und bestehen im wesentlichen aus folgenden Auswirkungen:

- Auflösungs- und Deformationsvorgänge im Grubengebäude
- Veränderungen in den geologischen Barrieren, d. h. den liegenden und hangenden Schichten und des Deckgebirges bis hin zur Tagesoberfläche
- Auspressen von kontaminierten Lösungen aus dem konvergierenden Grubengebäude in die Biosphäre
- Austrag kontaminierter Lösungen in die Biosphäre durch andere Mechanismen.

Für eine komplexe und umfassende, besonders sicherheitsrelevante Betrachtung solcher Lösungszutritte ist die Einbeziehung geomechanischer, hydrogeologischer und geochemischer Effekte und insbesondere ihrer Wechselwirkungen erforderlich. Der Geochemie sollte dabei eine zentrale Stellung zukommen, da Auflösungs- und Kristallisationsprozesse den dichteabhängigen Stofftransport über große räumliche Ausdehnungen beeinflussen und Veränderungen der Porosität und Permeabilität des Salzgesteins und damit natürlich auch Gebirgsspannungen hervorrufen, auf deren letztendliche Auswirkungen bereits hingewiesen wurde.

Die Interpretation der Untersuchungsergebnisse mit der Zielstellung einer Aussage zum derzeitigen Stand der salinaren Auflösungserscheinungen in den bergmännischen Auffahrungen sowie im darüber befindlichen Deckgebirge - also die Beantwortung der Frage, ob die durch das Ersaufen oder das Fluten einer Schachtanlage zwangsläufig eingetretenen Zerstörungen im salinaren Gebirge zum Stillstand gekommen sind oder weiter ablaufen - kann nur im Einzelfall und in einer komplexen Betrachtung der physikalisch-chemischen bzw. hydrogeochemischen Situation und der spezifischen geologischen, hydrogeologischen und bergbautechnischen Bedingungen erfolgen. Die Chemie anorganischer Salze kann hierzu einen nützlichen Beitrag liefern.

3. Speicherung und Deponie im Salz

Stillgelegte und abgeschottete Grubenfelder werden seit Jahrzehnten als Deponien und Speicher genutzt. Die vielfältigen Anwendungsbeispiele

beginnen bei eigenen Produktionsrückständen, die wir als typische, sichtbare Salzhalden in der Nähe der Fabriken beobachten, die aber auch als Versatz zurück in die Grube gelangen. Vergewenwärtigen wir uns an dieser Stelle kurz die Dimensionen von Salzbergwerken mit Höhen von 30-50 m im Steinsalz und kilometerweiten Grubenbauen im Kalisalz.

Als Beispiel für die Feststoffeinlagerung sei die Untertagedeponie Herfa-Neurode genannt (Tab.3), die bestimmte Industrieabfälle aufnimmt, u.a. auch toxische, wasserlösliche und umweltgefährdende feste Abfälle [11],

Tab. 3: Eingelagerte Abfallarten - Untertagedeponie Herfa-Neurode [U]

- *Härtesalzurückstände*
Verbrauchte Cyanid- sowie nitrit-/nitrathaltige Altsalze aus der Stahloberflächenhärtung
- *Galvanikrückstände*
Entwässerte Bodensätze aus Galvanikbädern sowie schwermetallhaltige Rückstände aus deren Spülbädern
Rückstände aus Brünierbädern
- *Chemie-Rückstände*
Filterrückstände aus der Klärung von Abwässern
Destillationsrückstände aus der Herstellung einer Vielzahl von chemischen Produkten
Eindampfrückstände aus Produktions- und Spülwässern
- *Trockenstoffe*
Leuchtstoffröhrenbruch
kontaminiertes Erdreich (auch bestimmte Altlasten)
kontaminierter Bauschutt (auch bestimmte Altlasten)
PCB-haltige Feststoffe
Filterstäube aus Aluminium-Schmelzanlagen
- *Rückstände aus Rauchgasreinigungsanlagen von:*
Sondermüllverbrennungsanlagen
Hausmüllverbrennungsanlagen

Bedingung für die Aufnahme der Abfälle ist, daß sie nicht radioaktiv, explosiv oder selbstentzündlich sind, sie dürfen nicht selbst entgasen und müssen in chemisch und mechanisch beständigen Behältern verpackt sein.

Der Demonstrationsversuch wurde bzw. wird im Salzbergwerk Asse auf der 800 m Sohle durchgeführt. Wie aus dem folgenden Diagramm Abb. 17 hervorgeht, sind die Druck- und Temperaturverhältnisse von beachtlicher Bedeutung.

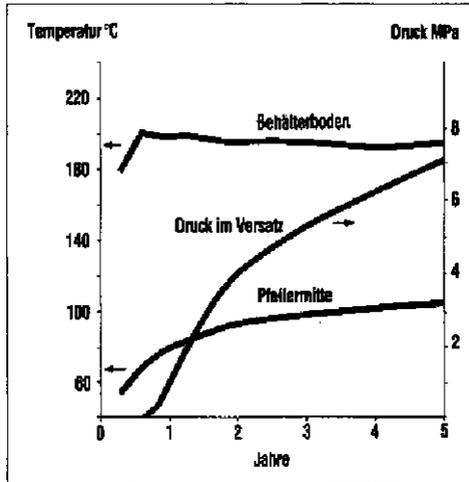


Abb. 17: Berechneter zeitlicher Verlauf der Temperatur am Behälterboden und im Salzgebirge (Pfeilermitte) und des Druckes im Versatz [12]

Die aus den Behältern abgeleitete Wärme an Salzgrus und Gebirge führt zur Beschleunigung der Konvergenz und zur Verdichtung des Versatzmaterials, wodurch die aufgefahrenen Hohlräume geschlossen werden und sich in etwa dem Ausgangszustand nähern.

Bei diesen Vorgängen müssen, um zu komplexen Aussagen zu gelangen, die thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften der Salze in den auftretenden Temperaturbereichen berücksichtigt werden. Das Wissen über die Chemie von Salzschnmelzen und Salzhydratschnmelzen, die praktischen Erfahrungen und experimentellen Möglichkeiten führten zur Einbeziehung Freiburger Chemiker, heute unter Leitung von Prof. Dr. W. Voigt - meines langjährigen Mitarbeiters - in die Versuchsprojekte.

So wie feste Stoffe werden seit Jahren auch flüssige und gasförmige Stoffe in Salzkavernen gespeichert, die z. T. direkt dafür ausgespült werden. Die Basisdaten für die Lösungsprogramme stammen, wie die Welt-

salzkongresse zeigten, wesentlich aus unseren Grundlagenuntersuchungen.

Soweit wir wissen, sind etwa 800 Salzkavernen in der Welt in Betrieb, die Größe liegt für Öl und Raffmerieprodukte zwischen 0,5 und 2-3 Mio m³, für Gase wie komprimierte Luft und Kohlenwasserstoffe bei 400,000 m³. Als Unterschiede registrieren wir, daß Ölkavernen eine größere Oberfläche wegen des Wärmeaustausches mit dem Salzgestein und Gaskavernen (20 MPa bei Naturgas) ein dichtes Gefüge besitzen.

4. Zur Abdichtung von Salzgesteinen

Die besondere Gefährdung des Kali- und Steinsalzbergbaues durch Wasser- und Salzlösungszuflüsse wurde schon demonstriert (Abschnitt 2). Das Auftreten solcher Zuflüsse bei der Deponie und Speicherung in Salzstöcken könnte katastrophale Geschehnisse nach sich ziehen (Abschnitt 3).

Während für eine Abdichtung von großflächigen Zuflüssen eine Vielzahl von Verfahren existieren, ist eine Feinabdichtung kleinster Risse, Poren und Klüfte im Salinar mit großen Schwierigkeiten verbunden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß durch die bisher angewandten Injektionsverfahren und Injektionsmittel diese Fließwege nicht oder nur unter hohem Aufwand erreicht werden können. Weitere Nachteile sind vor allem in der Abhängigkeit der Beständigkeit der Injektionsmittel von der chemischen Zusammensetzung anstehender Salzlösungen sowie in der teilweise hohen Viskosität der injizierten Polymere zu sehen.

Seit Bestehen des Kali- und Stein**Salzbergbaus** existiert der Gedanke, Salzlösungszuflüsse sowie klüftiges und poröses Salzgestein durch die gezielte Kristallisation von natürlichen, zum Lagerstättenbestand gehörenden Salzmineralen abzudichten. So sind **aus** den Jahren 1902/03 Versuche bekannt, einen Salzlösungszufluß durch die Injektion von CaCh- und NaCl-Lösung zu bekämpfen.

Weitere vorgeschlagene Verfahren beinhalten u. a. den Einsatz von organischen Lösungsmitteln, von CaO bzw. Ca(OH)₂-Suspensionen sowie von NajCOa-Lösungen. Eine erfolgreiche Anwendung eines derartigen Verfahrens ist jedoch nicht bekannt.

Folgende Gründe sind dafür ausschlaggebend:

- Aussalz- und Fällungsprozesse beim Vermischen zweier Lösungen verlaufen in der Regel spontan und beinhalten keine Möglichkeiten einer gezielten zeitlichen Steuerung.
- Die Ergebnisse von Strömungs- und Vermischungsversuchen an einem Kluftmodell sowie Tracerversuche in situ zeigten, daß ein gezieltes Vermischen zweier Komponenten im Gebirge zur Steuerung eines Mineralisationsprozesses nicht realisierbar ist. Auf Grund der sich ausbildenden Pfropfenströmung erfolgt eine Vermischung nur partiell in den Randzonen.
- Die Injektion heißer, übersättigter Lösungen führt oftmals zu Kristallisationsprozessen vor Erreichen der abzudichtenden Bereiche, da sich die Lösungen sehr schnell abkühlen.
- Ein Aufwachsen der gebildeten Salzminerale auf dem umgebenden Salzgestein erfolgt nicht oder nur in einem sehr geringen Ausmaß.

Wir stellten uns die Aufgabe, neuartige Methoden eines zeitlich steuerbaren Kristallisationsprozesses, durch den eine vollständige Abdichtung von Fließwegen im Salinar möglich ist, zu finden.

Ausgehend von den fest-flüssig Phasengleichgewichten des hexären Systems der ozeanischen Salze sind, auf Grund sehr niedriger Sättigungskonzentrationen, Gips sowie Anhydrit als bevorzugte Minerale für die Abdichtung sehr unterschiedlich zusammengesetzter Salzlösungen anzusehen. Zur Abdichtung von NaCl-, KCl-gesättigten Salzlösungen, die als weitere Bestandteile MgCb und MgSCM enthalten, ist weiterhin die Möglichkeit der Bildung von Syngenit ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot 4H_2O$) zu berücksichtigen.

Eine gezielte Synthese von Gips, Anhydrit und Syngenit ist durch ein Vermischen von Ca^{2+} -haltigen und SO₄- bzw. K⁺- und SCV-haltigen Lösungen möglich. Jedoch kommt es dabei zu spontanen Fällungsprozessen, die zeitlich nicht steuerbar sind.

Der Grundgedanke unserer Untersuchungen [13] bestand darin, Möglichkeiten zu suchen, Ca^{2+} -Ionen in hochkonzentrierten Salzlösungen komplex zu binden, um damit einen sofortigen Kristallisationsprozeß zu verhindern. Der gebildete Komplex darf jedoch nur eine begrenzte Existenzdauer besitzen, um in einer möglichst zeitlich steuerbaren Reaktion Ca^{2+} -Ionen freizusetzen, die dann zu einer Anhydrit-, Gips- oder Syngenitbildung führen.

Eine diesbezügliche Möglichkeit stellt der Zusatz von kondensierten Phosphaten dar. In Abhängigkeit von Temperatur, Lösungszusammensetzung und zugesetzten Katalysatoren kommt es zum Abbau der kondensierten Phosphate und damit verbunden zur Freisetzung von Ca^{2+} -Ionen. Für eine gezielte Synthese von Syngenit ergibt sich als weitere Möglichkeit die Umwandlung von in einer Salzlösung suspendiertem Anhydrit oder Gips, Die Voraussetzung dafür ist, daß beide in der Lösung metastabile Bodenkörper darstellen.

Möglichkeiten der Beeinflussung eines derartigen Prozesses sind vor allem in der Variation der Lösungszusammensetzung sowie in der Vorlage der Ausgangsbodenkörper Gips oder Anhydrit gegeben. Einige Ergebnisse seien kurz diskutiert.

Der zeitliche Verlauf der Gipskristallisation in einer NaCl-gesättigten Lösung ist in Abb. 18 dargestellt.

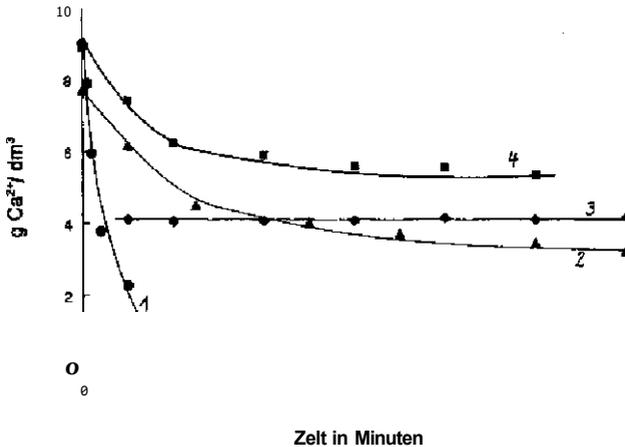


Abb. 18; Veränderung des Ca^{2+} -Gehaltes als Maß für die Gips-Bildung in einer NaCl- gesättigten Lösung

Kurve 1: ohne Phosphatzusatz Kurve 2: mit 1 g NasPiOic/dm³

Kurve 3: mit 1 g NasPiOia/dm³ Kurve 4: mit 2 g NaaPiOxJ dm³

Während ohne die Anwesenheit von kondensierten Phosphaten eine sofortige, praktisch quantitative Gipsfallung erfolgt, ist schon bei einem Gehalt von 1 g NasPscW dm³ eine deutliche Verzögerung des Kristallisations-

prozesses zu verzeichnen. Wie die Kurven 3 und 4 verdeutlichen, ist der zeitliche Verlauf der Gipsbildung sowohl von der gewählten Ca^{5+} -Anfangskonzentration als auch von der Menge der zugesetzten Phosphate abhängig. Bei konstantem Polyphosphatgehalt führt eine Erhöhung der Ca^{2+} -Konzentrationen der Lösung zu einem schnelleren Kristallisationsprozeß. Eine beliebige Erhöhung des Polyphosphatgehaltes ist auf Grund des Auftretens kolloidaler Ca-Phosphatausscheidungen nicht möglich.

Ein analoges Bild ergibt sich bei der Untersuchung der Syngenitbildung in NaCl-, KCl-gesättigten Lösungen (Abb. 19).

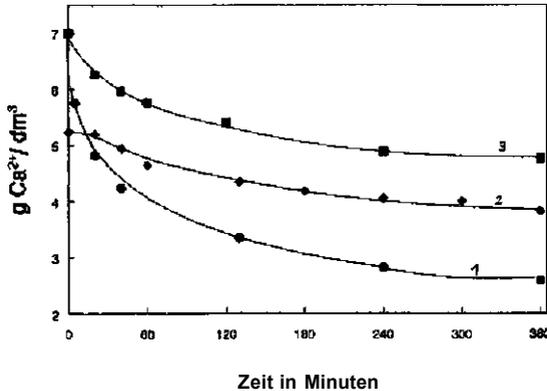


Abb. 19: Veränderung des Ca^{2+} -Gehaltes als Maß für die Syngenit-Bildung in einer NaCl-, KCl-gesättigten Lösung mit 25 mol MgCh/1000 mol H_2O

Kurve 1: mit 2 g $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{dm}^3$ Kurve 2: mit 2 g $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}/\text{dm}^3$

Kurve 3: mit 5 g $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}/\text{dm}^3$

Zum Erzielen gleich hoher Ca^{2+} -Übersättigungen sind jedoch höhere Polyphosphatkonzentrationen erforderlich. Wesentlich ist, daß neben dem Ca^{2+} - und Polyphosphatgehalt auch die MgCb-Konzentration den zeitlichen Verlauf der Kristallisation beeinflusst.

Wie aus den Abb.20 und 21 hervorgeht, führt sowohl eine Erhöhung der MgS(X) als auch KCl-Gehalte der Ausgangslösung zu einem deutlichen Syngenitbildungsprozeß. Wesentlich ist dabei, daß auf Grund der höheren

Übersättigung die Bildung von Syngenit aus Gips gegenüber der aus Anhydrit bevorzugt abläuft.

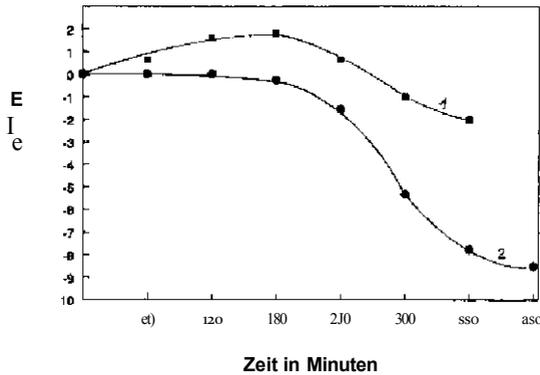


Abb. 20: Veränderung des SO₄²⁻-Gehaltes als Maß für die Syngenitbildung bei Erhöhung des MgSO₄-Gehaltes der Originallösung um 0,25 mol/dm³

Kurve 1: mit synthetischem Anhydrit Kurve 2: mit synthetischem Gips

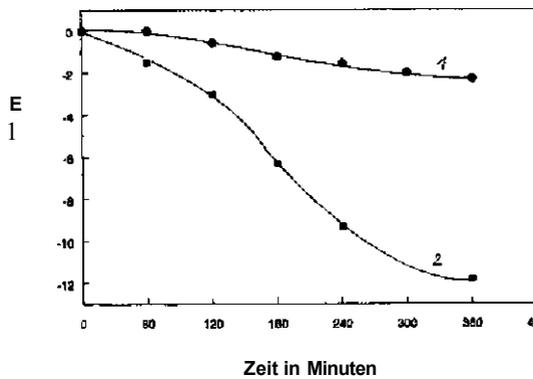


Abb. 21: Veränderung des SO₄²⁻-Gehaltes als Maß für die Syngenitbildung bei Erhöhung des KCl-Gehaltes der Originallösung um 0,25 mol/dm³

Kurve 1: mit synthetischem Anhydrit Kurve 2: mit synthetischem Gips

Mikroskopische Korngrößenmessungen an Suspensionen aus synthetischem Gips ergaben, daß bei einer optimalen Gestaltung der Fällungsbedingungen eine Teilchengröße erreichbar ist, die unter 10 µm liegt. Daraus resultiert eine theoretische Eindringfähigkeit in Fließwege mit einer Öffnungsweite von 30 µm. Experimentelle Untersuchungen an einem aus zwei Stahlplatten von 25 cm Durchmesser bestehenden Injektionsmodell bestätigten diese Aussage.

Von besonderem Interesse ist die Sedimentationsstabilität der Injektionssuspension, Diese ist durch Zusatz von 2-3% Quellstärke zu erreichen,

Zielstellung der in situ Versuche war es, die Anwendbarkeit der entwickelten Verfahren unter bergbautypischen Bedingungen nachzuweisen. Der Versuchsort lag dabei in der Grube Springen im Weira-Kaligebiet nur wenige Meter entfernt von einem Liegendzufluß, der zu einem offenen geologischen System gehört.

Die Resultate waren verheißungsvoll. Unter Bildung von Gips und Syn-genit konnte eine vollständige Abdichtung des Gebirges erreicht werden. Unter erhöhten Prüfdrücken blieb der Stoß trocken. Das Entstehen der neuen Bodenkörper, die fest auf dem Hartsalz aufgewachsen und von hoher mechanischer Festigkeit waren - sie erreichten eine Größe bis zu 0,5 mm - konnte an den im Nachgang gewonnenen Proben bewiesen werden. Leider haben die im 1. Abschnitt dargelegten Veränderungen in der deutschen Mineralsalzindustrie zu einem Abbruch der Arbeiten vor Ort geführt.

G, Ziegenbalg, der an diesen Arbeiten maßgeblich beteiligt war, baute das Prinzip der provozierten und kontrollierten Mineralsynthese erfolgreich aus u. a. bei der Anwendung von wenig löslichen Carbonaten, Sulfaten und Silicaten [14], Basierend auf Laboruntersuchungen wurden die Ergebnisse in Pilotprojekten in Kanada und Deutschland getestet, z. B. auch um poröses Sandgestein zu dichten. Besonders hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang die in situ Fixierung von Schadstoffen in Sandsteinen der ehemaligen Uranerzgrube Königstein/ Sachsen [15]. Die steuerbare Auskristallisation von BaSO₄ führte sowohl zu einer drastischen Verringerung der Permeabilität der durchströmten Blockabschnitte als auch zu einer langzeitbeständigen Fixierung der Schadstoffe. Damit ist es möglich, in noch zugängigen Sandsteinblöcken

mobile oder leicht zu mobilisierende Schadstoffe bereits vor der Flutung zu immobilisieren.

Zum Schluß sei den Herren Prof, Dr. W. Voigt, Dr. rer. nat. habil. Th. Fanghänel, Dr. G. Ziegenbalg und Dr. G. Pinske - meinen Schülern und heutigen Fachkollegen - gedankt für die fruchtbare Zusammenarbeit und die Überlassung neuester, eigener Ergebnisse. Vertretern der Mineralsalzindustrie danke ich für die wirtschaftsbezogenen Materialien und Informationen,

Ganz besonders gilt mein Dank Frau Dr. Heide Lore Voigt für das bis zum heutigen Tag so freundschaftliche und erfolgreiche gemeinsame Wirken.

„Bedenke, daß Du zu jeder Erkenntnis ihre Nutzenanwendung setzen mußt, damit die Wissenschaft nicht unnütz sei.“

Wir haben uns bemüht und bemühen uns diesem Ausspruch Leonardo da Vinci's gerecht zu werden. Vielleicht bestätigt dies auch das hier Vorgestellte.

5. Literaturverzeichnis

- [1] Frankfurter Allgemeine Zeitung 1996; s. a. Chem. Ing, Techn. **68** (19%), 1031
- [2] Käding, K.-Chr.: Kali und Steinsalz **11** (1995) 10, 319-25
- [3] Emons, H.-H.; Walter, H.-H.: Mit dem Salz durch die lahrtausende, VEB Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 2. Auflage, Leipzig 1986
- [4] Bethke, R.: Kali und Steinsalz **11** (1994)7,202-210
- [5] Geschäftsbericht 1995 der Kali und Salz Beteiligungs AG Kassel 1996
- [6] Pinske, G. Emons, H.-H.; Voigt, H.: BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte **140**(1995), 108-14
- [7] Müller, E. P.: Z. f. angew. Geol.. Berlin **15** (1969), 113-23
- [8] Müller, E. P.; Papendieck, G.: Z. Geol. Wiss. Berlin **3** (1975) **2**, 167-96
- [9] Emons, H.-H.; Voigt, H.: XVII. International Mining Processing Congress, Dresden 1991; Reprints Bd. VI, 71-83
- [10] Herbert, H.-J.; Reächelt, Chr.: Kali und Steinsalz **11** (1992) 1-2,44-48
- [11] Kind, H.-J.: Beitrag auf der 2. Internationalen Kalitechnologie-Konferenz, Hamburg 1991
- [12] Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH: Thermische Simulation der Streckenlagerutsg (Demonstrationsversuch) 1090
- [13] Emons, H.-H.; Ziegenbalg, G.; Gaitzsch, H.; BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte **135** (1990), 256-61

- [14] Ziegenbalg, G.: Beitrag auf dem „Fall 1995 Meeting“ San Antonio, Texas USA, Solution Mining Research Institute, 1745 Chris Court Deerfield, Illinois
- [15] Ziegenbalg, G.; Holldorf, H.: Beitrag auf dem DEHEMA-Regional-Kolloquium, Freiberg 1996
- [16] Schwandt, A.: Salzlösungs- und Wasservorkommen im Salz- und Kupferschieferbergbau am Bernburger Hauptsattel und im Sangerhäuser Revier. GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Institut für Heflagerung, GSF-Bericht 21/93
- [17] Berg, H. P.; Brennecke, P.; Harnack, K.: Kernenergie 34 (1991) 4, 159-68