

führt, ergibt sich im anderen Fall eine Vergrößerung derselben.

Der Autor ist Herrn Prof. Dr. E. BAGGE sehr dankbar für die Möglichkeit, diese Untersuchungen durchführen zu können. Der Fraunhofergesellschaft danken wir für finanzielle Unterstützung.

### Anhang

#### Rechnerische Abschätzungen zur Leerstellendiffusion

Nach 10-minütiger Temperung habe sich außerhalb der Defektzone des Fehlbereichs eine gewisse Leerstellenverteilung  $N(r)$  eingestellt. In diesem Moment, zur Zeit  $t=0$ , werde die Probe auf 77 °K abgekühlt und die Leerstellenproduktion unterbrochen. Die Defektzone (Radius  $r_1$ ) bilde nun eine ideale Senke für die Leerstellen, d. h.

$$N=0 \quad \text{für } r \leq r_1 \text{ und alle } t > 0. \quad (\text{A } 1)$$

Der äußere mittlere Radius der Leerstellenwolke sei  $r_z$ . Es sei  $r_z$  so gewählt, daß bei  $r=r_z$  die Leerstellenkonzentration klein gegen die Konzentration aller Gitterfehler ist und bleibt. Es sei daher

$$N=0 \quad \text{für } r \geq r_z \text{ und alle } t > 0. \quad (\text{A } 2)$$

Die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \Delta N \quad (\text{A } 3)$$

( $D$  = Diffusionskonstante,  $\Delta$  = Laplace-Operator)

lässt sich in dem vorliegenden kugelsymmetrischen Fall unter Berücksichtigung der Randbedingung (A 1) lösen mit dem Ansatz

$$N(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \frac{\sin[k_n(r-r_1)]}{r} e^{-D k_n^2 t}. \quad (\text{A } 4)$$

Dabei sind die  $\alpha_n$  und die  $k_n$  den Anfangs- und Randbedingungen anzupassen. Unter Berücksichtigung von (A 2) folgt

$$\sin[k_n(r_z-r_1)] = 0$$

und

$$k_n = \frac{n \pi}{r_z - r_1}; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Man erhält in erster Näherung für die Zeitkonstante der Rückdiffusion

$$\tau = \frac{1}{D k_n^2} = \frac{(r_z - r_1)^2}{\pi^2 D}. \quad (\text{A } 5)$$

## Untersuchung alter Luftproben aus Salzen des deutschen Zechsteins

H. D. FREYER und K. WAGENER

Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich  
und Lehrstuhl für Biophysik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. 25 a, 1427–1430 [1970]; eingegangen am 16. Juli 1970)

Samples of sylvomite, halite and kieserite of the German Zechstein formation have been analyzed for the content of atmospheric components. The gas contents are of the order of  $10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ NTP/g}$  salt.  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Ar,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  and sometimes  $\text{H}_2\text{S}$  have been analyzed. Obviously, all gases are molecularly dispersed in the crystal lattice and, probably, have been in equilibrium with the corresponding components solved in the solution. On this basis it seems to be possible to obtain quantitative data on the atmospheric composition at the time of the salt formation.

### 1. Einleitung

Die Veränderungen in der Zusammensetzung der Erdatmosphäre im Verlaufe geologischer Zeiten sind noch weitgehend ein Gebiet von Spekulationen; insbesondere gilt das bezüglich des zeitlichen Ablaufes der wesentlichen Epochen, die man vermutet<sup>1</sup>. Die Entwicklung des Sauerstoffpartialdrucks ist dabei ohne Zweifel sehr eng mit der Entfaltung der Biosphäre verknüpft gewesen.

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. D. FREYER, Institut für Physikal. Chemie, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, D-5170 Jülich 1, Postfach 365.

Die nächstliegenden Fragen betreffen die Hauptkomponenten der Atmosphäre, d. h. das Sauerstoff/Stickstoff-Verhältnis. Aber auch subtilere Fragestellungen, wie z. B. nach dem O-18-Gehalt im Luftsauerstoff, sind von erheblichem Interesse, nachdem man erkannt hat, daß darin (z. Z. erst unvollständig verstandene) Feinheiten des Sauerstoffzyklus zum Ausdruck kommen<sup>2</sup>. Die bisherigen Aussagen zur Entwicklung der Sauerstoffatmosphäre auf Grund geochemischer Befunde (z. B. der Ablagerung von

<sup>1</sup> H. D. HOLLAND, Geol. Soc. Amer., Buddington, Vol. 1962, 447.

<sup>2</sup> Vgl. etwa G. A. LANE u. M. DOLE, Science 123, 574 [1956].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Eisenoxyden)<sup>3</sup> bzw. aus dem Auftreten bestimmter Tierarten<sup>4</sup> liefern im wesentlichen nur qualitative Hinweise. Wir haben uns daher mit der Frage beschäftigt, wo noch echte atmosphärische Komponenten früherer Zeiten konserviert sein könnten. Wir vermuteten sie in Salzlagern und hatten auch schon mit den ersten Versuchen Erfolg. Im folgenden soll über vorläufige Ergebnisse dieser Untersuchungen berichtet werden, die zunächst nur die gefundenen Gasgehalte als eindeutig atmosphärischen Ursprungs und aus der Bildungszeit des Salzagers stammend erweisen. Für quantitative Aussagen über die Zusammensetzung der koexistenten Atmosphäre sind weitere Untersuchungen — insbesondere Bestimmungen von Gaslöslichkeiten — notwendig, die wir begonnen haben.

## 2. Die Untersuchungsproben

Die Proben entstammen dem deutschen Zechstein; stratigraphische Einordnung<sup>5</sup>:

Sylvinit:  $K_3Ro$ ; Halit:  $Na_3\epsilon$ ; Kieserit:  $K_3Be$ <sup>6</sup>.

## 3. Experimentelles

Orientierende Vorversuche zeigten zunächst folgenden Sachverhalt:

1. Die Gesamtgasgehalte (ermittelt durch Aufschmelzen und Sublimieren von Proben im Vakuum) sind von der Größenordnung einige  $mm^3$  pro Gramm Salz. Daraus stellt Wasserdampf nur einen Bruchteil dar.

2. Werden die Proben sukzessiv aufgemahlen (z. B. in einer Kugelmühle), so ist der Verlauf der Entgasung in Abhängigkeit von der erreichten Korngröße ein sehr gutes Indiz für den Verteilungsgrad des Gases im Kristall. Grob kristalline Proben, die bis auf eine mittlere Korngröße von etwa  $30 \mu$  zerkleinert wurden, gaben weniger als 5% ihres Gesamtgehaltes ab, so daß im wesentlichen eine molekulare Dispersion der Gase angenommen werden muß. Dieser Befund legt bereits die Vermutung nahe, daß es sich um *Lösungen* der Gase im Kristall handelt.

3. Enthalten sind zweifelsfrei folgende Gase:  $N_2$ ,  $O_2$ , Ar,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$  und gelegentlich  $H_2S$ . Es hängt nun von der Aufschlußmethode ab (Aufschmelzen und Sublimieren der Proben, Aufmahlen oder Auflösen), ob bzw. welche chemischen Reaktionen dabei mit den enthaltenen Gasen eintreten. Aufmahlen ist zweifellos das schonendste Verfahren, setzt allerdings nur einen

kleinen Teil des Gases frei. Beim Auflösen wird andererseits der  $CO_2$ -Wert zu niedrig erhalten. Aufheizen schließlich läßt den Sauerstoff mit den enthaltenen organischen Substanzen sowie dem  $H_2S$  (und evtl. dem  $CH_4$ ) reagieren. Letztlich erweist sich zur vollständigen Bestimmung der Gasgehalte die Kombination mehrerer Verfahren als notwendig, wobei vor die eigentliche Analyse (mit Hilfe des Massenspektrometers) bewährte Schritte der Gasreinigung vorgeschaltet werden können.

Nach diesen allgemeinen Erfahrungen entschlossen wir uns vorerst für die Auflösungsmethode, da wir zunächst nur an den Hauptkomponenten Stickstoff, Sauerstoff, Argon interessiert waren, und nahmen die systematischen Verfälschungen beim  $CO_2$  (und beim  $H_2S$ , welches mit dem Quecksilber der Töpler-Pumpe reagiert) in Kauf. Im einzelnen wurde in folgender Weise verfahren:

*Aufschluß:* Einsatzmenge jeweils etwa 100 g Salz mit einer ausgesiebten Korngröße zwischen 2 und 4 mm Durchmesser. Oberflächlich adsorbierte Gase wurden im Hochvakuum durch Erwärmen auf 200 °C und Reinigung in einer Hochfrequenz-Glimmentladung entfernt. Parallel dazu wurden in einem anderen Teil der Apparatur etwa 350 ml Wasser durch Kochen unter verminderter Druck sorgfältig entgast. In diesem Wasser wurde das Salz vollständig gelöst, das enthaltene Gas durch Kochen der Lösung am Rückflußkühler freigesetzt und mit Hilfe einer Töpler-Pumpe in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Aktivkohle-Falle gesammelt. Mitgekochter Wasserdampf wurde vorher in einer mit Trockeneis-Aceton gekühlten Falle ausgefroren. Gase, die dabei im Eis mit eingeschlossen wurden, wurden später — nach Absperren des Lösungsgefäßes — durch mehrmaliges Abtauen des Kondensats und Einkondensieren in eine zweite Kühlzelle sukzessiv und vollständig ebenfalls freigesetzt und der Aktivkohle-Falle zugeführt. Blindtests der gesamten Prozedur ohne Salz bzw. unter Zugabe definierter Gasmengen bekannter Zusammensetzung zeigten, daß die Aufschlußapparatur einwandfrei arbeitete.

Die *Gasanalyse* erfolgte massenspektrometrisch (Massenspektrometer CH 5 der Firma Varian MAT, Bremen; viskoses Einlaßsystem; Faraday-Auffänger und SEV). Die Identifizierung der von der Masse her nicht eindeutigen Komponenten erfolgte auf Grund des Fragmentierungsverhaltens ( $H_2$ ,  $CH_4$ ) bzw. aus dem Isotopenspektrum ( $N_2$ ,  $O_2$ ). Eine Absolutbestimmung (Mengenverhältnis der Gase) wurde zunächst nur mit mäßiger Genauigkeit an Hand von Eichmessungen erzielt; eine genaue Ermittlung durch Isotopenverdünnungsanalysen wird vorbereitet.

<sup>3</sup> P. E. CLOUD, Science **148**, 27 [1965].

<sup>4</sup> E. F. VANGEROW, Naturwiss. Rundsch. **20**, 152 [1967].

<sup>5</sup> Bezuglich der Klassifizierung vgl. G. RICHTER-BERNBURG, Z. Deutsch. Geol. Ges. **105**, 843 [1953].

<sup>6</sup> Wir danken der Kali-Chemie-AG, insbesondere Herrn Direktor H. ENGELKE und Herrn R. ALTSINGER vom Werk Friedrichshall in Sehnde, für die freundliche Bereitstellung der Proben.

#### 4. Ergebnisse

Tabelle 1 zeigt die gefundenen Gasgehalte in Sylvinit, Halit und Kieserit (aus je 5 Einzelmessungen von jedem Mineral). Bezuglich des nicht erfaßten  $H_2S$  vgl. Abschnitt 3.

	( $H_2$ ) *	$CH_4$	$N_2$	$O_2$	Ar **	$CO_2$
Sylvinit	1,4–2,7	1,2–4,1	360–470	12–15	2,9–3,3	0,1–0,5
Halit	1,1–1,5	10–16	660–1150	15–35	4,7–8,8	0,5–0,7
Kieserit	0,4–0,6	12–42	55–75	< 0,08	0,4–0,6	—

Tab. 1. Gasgehalte einzelner Mineralien aus Kalisalz Lagerstätten des deutschen Zechsteins [ $in 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ NTP/g}$ ].

\* Unsicher. \*\* Gesamt-Argon.

Tabelle 2 zeigt die Abhängigkeit der Ergebnisse von der Aufschlußmethode, wobei die Mengenangaben der Gase auf Stickstoff = 100 bezogen wurden.

	Sylvinit aufgeschmolzen	Sylvinit zerkleinert	Sylvinit gelöst	Halit gelöst	Kieserit gelöst
$CH_4$	1,1–1,7	1,3	0,6–0,9	0,9–1,8	21–32
$N_2$	100	100	100	100	100
$O_2$	2,5–7,7	2,0–7,4	3,2–4,2	2,6–3,3	—
Ar *	0,2–0,5	0,6–0,9	0,7–0,8	0,7–0,8	0,7–0,8
$CO_2$	(100–240)	0,6–2,4	0,03–0,06	0,05–0,06	—

Tab. 2. Volumenverhältnisse der enthaltenen Gase unter verschiedenen Aufschlußbedingungen (Werte auf  $N_2=100$  normiert).

\* Gesamt-Argon.

Die wesentliche Frage war nun, ob diese Gase aus der Zeit der Mineralisation (Salzausscheidung) stammen oder spätere (z. B. oberflächliche) Kontamination darstellen. Folgende Befunde sprechen für alte Gase:

1. Prüfung auf oberflächlich adsorbierte Gase: Das grobkörnige Probenmaterial wurde vor dem Aufschluß (s. o.) im Hochvakuum bei  $200^\circ\text{C}$  und in einer Hochfrequenz-Glimmentladung oberflächlich ent gast. Außerdem wurde folgender Versuch unternommen: Nach einer solchen Behandlung wurde bei Zimmertemperatur Argon unter Atmosphärendruck eingelassen und die Probe für mehrere Stunden dieser Atmosphäre ausgesetzt. Anschließend wurde sie in der gewohnten Weise aufgeschlossen. Der Ar-Gehalt war danach unverändert. Rasch austauschende adsorbierte Gase spielen also keine Rolle.

2. Der Nachweis der dispersen Verteilung des Gases im Kristall durch fraktioniertes Aufmahlen wurde bereits erwähnt. Zusätzlich wurde fraktioniert aufgelöst (Abätzen der Oberflächenschichten vom grobkörnigen Probengut und späteres vollständiges Auflösen); dabei ergab sich, daß die Gasgehalte im Rahmen der Meßgenauigkeit den aufgelösten Probenvolumina proportional sind.

3. Das enthaltene Argon erwies sich auf Grund der Isotopenzusammensetzung als zu weniger als 20% aus Luft-Argon bestehend; der Rest entstammte

dem  $^{40}\text{K}$ -Zerfall<sup>7</sup>. Eine Datierung ergab folgende K-Ar-Modellalter:

Halit (K-Gehalt ca. 7,2%) | (200  $\pm$  60)  $\cdot 10^6$  Jahre,  
Kieserit (K-Gehalt ca. 0,7%) |

Sylvinit (K-Gehalt ca. 15,3%)  $< 40 \cdot 10^6$  Jahre.

Der niedrige Wert beim Sylvinit ist wohl als Folge einer späteren Umlösung des Salzes zu deuten. Der wesentliche Punkt ist jedoch, daß alle Gase (einschließlich des radiogenen Ar-40) den gleichen Dispersionsgrad besitzen. Eine nur teilweise Freisetzung (z. B. beim Aufmahlen) ändert nicht die relativen Mengenanteile der Gase.

#### 5. Interpretation der Ergebnisse und Diskussion

Wir kommen auf die Ausgangsfrage zurück, inwieweit die in den Kristallen enthaltenen Gase atmosphärische Komponenten sind und in welcher Beziehung ihre relativen Mengenanteile zur Zusammensetzung der damaligen Atmosphäre stehen. Die Beantwortung des zweiten Teils der Frage setzt eine Kenntnis der Entstehungsbedingungen des Salzlagers voraus. Wir wollen eine diesbezügliche Beurteilung

<sup>7</sup> Vgl. auch die Ergebnisse von F. SMITS u. W. GENTNER, Geochim. Cosmochim. Acta 1, 22 [1950].

der von uns untersuchten Proben im Augenblick zurückstellen; sie dienten uns in erster Linie als Testmaterial um zu sehen, ob auf diesem Wege überhaupt Informationen zu erhalten sind. Daß es sich beim  $O_2$ ,  $N_2$  und dem nicht radiogenen Ar um Komponenten der *damaligen Atmosphäre* handelt, dürfte zweifelsfrei feststehen.  $H_2S$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$  sind sicher ebenso zweifelsfrei als Abbauprodukte organischer Substanz anzusehen.

Wir wollen uns an dieser Stelle darauf beschränken, einen idealisierten Modellprozeß zu skizzieren, der es erlauben würde, aus Gasbestimmungen an Salzen Aussagen über die Zusammensetzung der koexistenten Atmosphäre zu machen. Dabei wird angenommen, daß stets Lösungsgleichgewichte für die Gaskomponenten vorliegen, und zwar zwischen den Phasen Atmosphäre  $\rightleftharpoons$  Salzwasser und Salzwasser  $\rightleftharpoons$  kristalliner Bodenkörper. Bei der Einengung eines abgesperrten Seewasservolumens erwartet man bekanntlich eine sogen. ideale Schichtenfolge der Ausscheidungen. Zu jeder Schicht läßt sich die Zusammensetzung der im Gleichgewicht befindlichen Lösungssphase angeben, und für diese Systeme können dann jeweils die Gaslöslichkeiten experimentell im Labor bestimmt werden. Damit wäre der quantitative Zusammenhang zwischen den im Kristall gelösten Gasen und der Zusammensetzung der freien Atmosphäre gegeben.

Es muß dann allerdings im Einzelfall geprüft werden, inwieweit ein solcher Modellprozeß bei der Auswertung zugrunde gelegt werden kann. Das Auftreten von  $H_2S$  zeigt anaerobe Verhältnisse im Seewasser an, und auch bei aeroben Verhältnissen muß

mit einer Reduktion der Gleichgewichtskonzentration an Sauerstoff infolge von Oxydationsprozessen gerechnet werden. Erst bei Ausscheidungen aus hochkonzentrierter Sole (z. B. KCl) kann mit einem weitgehend ungestörten System gerechnet werden, in dem Sauerstoff-verbrauchende Prozesse keine Rolle mehr spielen. Zweifellos wird erst eine systematische Untersuchung der gesamten Schichtenfolge einer Lagerstätte zuverlässigere Aussagen hierzu liefern können.

Die allgemeine Beurteilung der Ablagerungsbedingungen (und damit für die Anwendbarkeit der erwähnten Modellverhältnisse) wird sich durch zusätzliche Beobachtungen weiter absichern lassen. So führt etwa ein teilweiser Sauerstoffverbrauch durch Oxydationsprozesse bekanntlich zu einer O-18-Überhöhung im unverbrauchten Rest; es müßten sich also diesbezüglich systematische Zusammenhänge ergeben. Weiterhin erfahren Stickstoff und Argon beim Auftreten anaerober Verhältnisse im Seewasser bekanntlich keine Veränderungen in ihren Konzentrationen; andererseits könnten sie einen unterschiedlichen Verlauf der Löslichkeit in Abhängigkeit von der Solezusammensetzung zeigen, so daß ihr Mengenverhältnis im Bodenkörper in Zweifelsfällen zur Charakterisierung der koexistierenden Solezusammensetzung herangezogen werden könnte. Es wird sich zeigen müssen, ob auf diesem Wege eindeutige quantitative Angaben über die atmosphärischen Hauptkomponenten in früheren Zeiten gewonnen werden können. Da es Salzlager sehr unterschiedlichen Alters gibt, wäre damit prinzipiell ein beträchtlicher Zeitraum analytisch zugänglich.