

**Eigenschaften und Entstehung der Eisenberger Klebsande  
(Pfalz)**

**Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
von der Fakultät für  
Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften  
der Universität Fridericiana zu Karlsruhe  
genehmigte  
DISSERTATION**

**von**

**Dipl.-Min. Kirstin Fuhlberg  
aus Hamburg**

**Tag der mündlichen Prüfung: 13. Juli 2005  
Hauptreferent: Prof. Dr. W. Smykatz-Kloss  
Korreferent: Prof. Dr. H.-G. Stosch**

**Karlsruhe (2006)**

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Mineralogie und Geochemie (IMG) der Universität Karlsruhe (TH) angefertigt. Bei allen Mitarbeitern des Instituts, die zur erfolgreichen Durchführung dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich mich herzlich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt:

**Herrn Prof. Dr. Werner Smykatz-Kloss** für die Vergabe und Betreuung der Arbeit sowie sein stetiges Interesse an ihrem Fortgang;

**Herrn Prof. Dr. Heinz-Günter Stosch** für die freundliche und spontane Übernahme des Korreferats;

**Herrn Prof. Dr. Rolf Nüesch** vom Institut für Technische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe für seine konstruktive Kritik, sein großes Interesse am Fortschritt der Arbeit und die Möglichkeit, im ITC-WGT Geräte und Räumlichkeiten zu benutzen;

den Mitarbeitern des Laboratoriums für Elektronenmikroskopie (LEM) der Universität Karlsruhe für die Hilfe bei der Anfertigung der REM- und TEM-Bilder, v.a. **Herrn Volker Zibat** für seine freundliche Unterstützung;

**Herrn Dr. Utz Kramar** für die Unterstützung bei den RFA-Analysen und für zahlreiche anregende Diskussionen;

**Herrn Dr. Markus Pohlmann** für seine Hilfe im Tonlabor des ITC-WGT;

**Frau Dr. Katja Emmerich** und **Frau Felicitas Wolters** (ITC-WGT) für ihre freundliche und kollegiale Unterstützung bei den CEC-Bestimmungen und der DTA-Analyse;

**Herrn Dr. Günter Beuchle** für seine Hilfe am ESEM (ITC-WGT);

**Herrn Dr. Frank Friedrich** für die freundliche Einweisung in die TEM-Präparation

**Herrn Ates Erk** und **Herrn Marc Beiser** für ihre Unterstützung bei der Korngrößen-separation im Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (Universität Karlsruhe);

**Frau Dr. Katharina Lauer** und **Frau Dr. Petra Bundschuh** für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts und

den **Eisenberger Klebsandwerken**, besonders **Herrn Dr. Manfred Jung**, für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im ersten Jahr.

Weiterhin wurde ich durch das Hochschul- und Wissenschaftsprogramm (HWP) im Rahmen des "**Wiedereinstiegsstipendiums**" von der **Universität Karlsruhe** 18 Monate lang gefördert, wofür ich mich herzlich bedanke.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem lieben Mann **Dr. Markus Hauser-Fuhlberg** für die unermüdliche Unterstützung während der Arbeit.

## Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis .....	IV
Tabellenverzeichnis .....	XII
1 Zusammenfassung .....	1
2 Einleitung und Fragestellung.....	3
3 Arbeitsgebiet.....	7
3.1 Entwicklung des Oberrheingrabens.....	8
3.2 Das Mainzer Becken.....	11
3.3 Das Eisenberger Becken.....	13
4 Probenmaterial und Probenvorbereitung.....	19
4.1 Klebsandproben (K-Serie).....	19
4.1.1 Eisenoxid-Entfernung.....	21
4.1.2 Korngrößenfraktionierung.....	22
4.2 Sedimente außerhalb des Klebsandbeckens (S-Serie).....	23
5 Untersuchungsmethoden .....	25
5.1 Mineralbestand .....	25
5.1.1 Röntgendiffraktometrie (XRD) .....	25
5.1.1.1 Herstellung der Texturpräparate.....	29
5.1.1.2 Ethylenglycol- und Glycerin-Behandlung der Tonminerale .....	29
5.1.1.3 Nachweis von Chlorit neben Kaolinit .....	30
5.1.1.4 CaCl <sub>2</sub> - und KCl-Belegung der Tonminerale .....	30
5.1.1.5 Interkalation mit Dimethylsulfoxid (DMSO).....	31
5.1.2 Differenzthermoanalyse (DTA) und dynamische Differenzkalorimetrie (DDK bzw.DSC) .....	32
5.1.3 Optische Methoden.....	33
5.1.3.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	33
5.1.3.2 Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM).....	34
5.1.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	35

---

5.1.3.4 Polarisationsmikroskopie .....	37
5.2 Chemische Analysen .....	38
5.2.1 Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (RFA) .....	38
5.2.1.1 Herstellung der Schmelztabletten.....	39
5.2.2 Kohlenstoff-Schwefel-Analyse .....	39
5.2.3 Bestimmung von röntgenamorphem Eisen, Aluminium und Silizium .....	39
5.2.3.1 Lösen durch starke Säuren und Laugen.....	40
5.2.3.2 Bestimmung des amorphen Anteils an Fe, Al und Si mittels Photometrie .	41
5.2.3.3 Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS) .....	42
5.3 Bestimmung der Kationenaustauschkapazität (CEC).....	43
5.3.1 Bestimmung des Wassergehaltes zur Berechnung des Trockengewichts .....	45
5.4 Oberflächengrößenbestimmung mittels BET .....	46
6 Ergebnisse.....	48
6.1 Mineralbestand .....	48
6.1.1 XRD-Untersuchungsergebnisse.....	48
6.1.1.1 Klebsand .....	48
6.1.1.2 Proben aus der Umgebung.....	57
6.1.2 DTA.....	64
6.1.3 Optische Untersuchungen.....	66
6.1.3.1 REM .....	66
6.1.3.2 ESEM .....	75
6.1.3.3 TEM.....	78
6.1.3.4 Polarisationsmikroskopie .....	81
6.2 Chemische Analysen .....	83
6.2.1 Röntgenfluoreszenzanalytik (RFA).....	83
6.2.1.1 Hauptelemente .....	84
6.2.1.2 Spurenelemente .....	89
6.2.2 Röntgenamorphes Eisen, Aluminium und Silizium .....	93
6.2.3 CSA-Analysen .....	95
6.3 Kationenaustauschkapazität (KAK) .....	96
6.4 BET-Messungen .....	97
7 Diskussion .....	98
7.1 Herkunft des Klebsandes .....	98

---

7.2 Häufigkeit des Auftretens .....	103
7.3 Klebsand-Entstehung unter besonderer Berücksichtigung der Stäbchen im Eisenberger Klebsand .....	104
7.4 Plastizität des Klebsandes.....	118
7.4.1 Amorphe Bestandteile .....	123
7.5 Ausblick.....	129
8 Literaturverzeichnis .....	130
9 Anhang.....	137

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1: Blick in den Tagebau der Eisenberger Klebsandwerke .....	3
Abb. 3-1: Ausschnitt aus der Geologischen Übersichtskarte von Rheinland-Pfalz (1:300.000) .....	7
Abb. 3-2: Der Oberrheingraben als Teilstück eines regionalen Bruchfelds zwischen Nordsee und Mittelmeer (aus PFLUG, 1982).....	8
Abb. 3-3: Übersichtskarte des Oberrheingrabens und angrenzender Gebiete (aus PFLUG, 1982) .....	9
Abb. 3-4: Geologische Übersichtskarte des Saar-Nahe-Gebietes, HRS = Hunsrück-südrand-Störung, SHÜ = Saarbrücker Hauptüberschiebung (aus WALTER, 1992) .....	12
Abb. 3-5: Ausschnitt aus der TK 25 Blatt 6414 Grünstadt-West mit Lage der Kernbohrungen Lautersheim 1 und 2, Ebertsheim und Eisenberg 3 (aus SCHÄFER, 2000) .....	13
Abb. 3-6: Mächtigkeits- und Faziesentwicklung im älteren Tertiär zwischen Eisenberg und Lautersheim (aus SCHÄFER, 2000) .....	15
Abb. 3-7: Schematisiertes geologisches Profil von Eisenberg nach Lautersheim (zehnfach überhöht, aus SCHÄFER, 2000).....	17
Abb. 4-1: Vergrößerter Ausschnitt aus der Topographischen Karte Grünstadt und Leininger Land (1:25000) mit ungefährender Lage der Proben K-1 bis K-6 in der Klebsandgrube "Katzenberg" .....	19
Abb. 4-2: Vergrößerter Ausschnitt (1:100.000) aus der Geologischen Übersichtskarte Rheinland-Pfalz; eingetragen sind die Herkunftsorte der Proben S-1 bis S-11, sowie das Klebsandlager (K).....	24
Abb. 5-1: Mechanische Kopplung eines variablen Divergenzschlitzes mit der $\theta$ - Drehung der Probe (aus Allmann, 2003).....	27
Abb. 5-2a: Diffraktogramme der Texturpräparate der Proben S-7 gemessen am D5000 (Firma Siemens, siehe Erläuterungen im Text); Offset 100 Counts.....	27
Abb. 5-2b: Vergleich zu Diffraktogrammen in Abb. 5-2a; Texturpräparate der Proben S-7 gemessen am D500 (Siemens).....	28
Abb. 5-3: "Systempeak" bei etwa $6,6 \text{ \AA}$ = doppelter d-Wert von Quarz-Hauptreflex bei $3,34 \text{ \AA}$ ( $26,6^\circ$ 2-Theta) gemessen am Siemens-Diffraktometer D500	

(unteres Diffraktogramm, Probe K-1b); im Vergleich dieselbe Probe am D5000 gemessen (oberes Diffraktogramm) .....	28
Abb. 5-4: Schematische Gegenüberstellung von Licht- und Elektronenmikroskop (STUART & KLAGES, 1990).....	34
Abb. 5-5: Schematische Darstellung der Wechselwirkungsprozesse zwischen Objekt und Elektronenstrahl in elektronenoptischen Geräten. REM: Rasterelektronenmikroskopie, ESMA: Elektronenstrahlmikroanalyse, EELS: Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie, TEM: Transmissions-Elektronenmikroskopie (aus PAVIĆEVIĆ & AMTHAUER, 2000).....	36
Abb. 5-6: I = Extraktionskurve einer Mischung aus kristallinem + amorphem Material; II = Gerade, nach Extraktion aus einem Material, das ausschließlich aus Kristalliten besteht (aus SEGALEN, 1968).....	40
Abb. 6-1: Diffraktogramme von gemahlenem Klebsand und Texturpräparat desselben Materials.....	48
Abb. 6-2: Diffraktogramme von Klebsand-Pulverpräparaten (Probe K-6) in Korngrößen $<2\ \mu\text{m}$ und $<0,2\ \mu\text{m}$ .....	49
Abb. 6-3: Diffraktogramme von Klebsand-Pulverpräparaten (Probe K-6) in Korngrößen $<2\ \mu\text{m}$ und $<0,2\ \mu\text{m}$ mit Dithionit-Vorbehandlung zur Reduktion amorphen Eisens .....	49
Abb. 6-4: Texturpräparate der Kornfraktionen $<2\ \mu\text{m}$ und $<0,2\ \mu\text{m}$ des Klebsandes .....	50
Abb. 6-5: Texturpräparate der Kornfraktionen $<2\ \mu\text{m}$ und $<0,2\ \mu\text{m}$ von Dithionit-behandelten Proben.....	50
Abb. 6-6: Röntgendiffraktogramme des Texturpräparates der Fraktion $<2\ \mu\text{m}$ und des mit Ethylenglycol gequollenen Texturpräparates (obere Kurve).....	51
Abb. 6-7: Diffraktogramme von Texturpräparaten der Kornfraktion $<0,2\ \mu\text{m}$ (Na-Dithionit-behandelt), der mit Ethylenglycol gequollenen (mittleres Diffraktogramm) und der bei $550\ ^\circ\text{C}$ gebrannten Probe (oben).....	51
Abb. 6-8: Texturpräparate der Fraktion $<2\ \mu\text{m}$ (unteres Diffraktogramm), mit $\text{CaCl}_2$ (Mitte) und mit $\text{KCl}$ (Oben) behandeltes Material derselben Korngrößen.....	52
Abb. 6-9: Texturpräparate der Fraktion $<0,2\ \mu\text{m}$ (unteres Diffraktogramm), mit $\text{CaCl}_2$ (Mitte) und mit $\text{KCl}$ (Oben) behandeltes Material derselben Korngrößen.....	52

Abb. 6-10: Mit Glycerin behandelte Texturpräparate der Ca <sup>2+</sup> - und K <sup>+</sup> -belegten Tonproben des Klebsandes .....	53
Abb. 6-11: DMSO-Interkalation von Kaolinit (150 Stunden) in den Fraktionen <2 µm und <0,2 µm .....	53
Abb. 6-12: Diffraktogramm der Fraktion <2 µm nach etwa 50 Stunden Behandlungsdauer mit Formamid .....	54
Abb. 6-13: Diffraktogramme verschiedener Klebsandproben (Pulverpräparate) aus dem Abbau der EKW (siehe Abb. 3-1 und Probenbezeichnung im Anhang) .....	54
Abb. 6-14: Probe K-1a unterhalb einer eisenreichen (braunen) Lage (K-1b) im Klebsandbecken.....	55
Abb. 6-15: Diffraktogramme der Proben aus dem Aufschluß eines weiß-grauen Sandsteins, anstehend in direkter Nähe zum Klebsandwerk (siehe Abb. 3-1 und Probenbeschreibung im Anhang) .....	56
Abb. 6-16: Diffraktogramme von Lesesteinen; K-02 stammt aus der Klebsandgrube, Probe K-3e wurde circa 5m unterhalb der beprobten Sandsteinwand K-3 genommen .....	56
Abb. 6-17: Bodenproben im Absetzbecken (siehe Probenbezeichnung im Anhang) .....	57
Abb. 6-19: Sandsteinaufschluß S-4 bei Stauf (siehe Abb. 3-2).....	59
Abb. 6-20: weißer Sandstein S-7 (Lokalität siehe Abb. 3-2) .....	59
Abb. 6-22: Diffraktogramme der mit Ethylenglycol gequollenen Texturpräparate der Proben aus S-15 .....	61
Abb.6-23: Texturaufnahmen der Proben aus Aufschluss S4 (siehe Probenbezeichnung) .....	61
Abb. 6-24: Texturpräparate der Proben aus Aufschluß S-4, mit Ethylenglycol gequollen .....	62
Abb. 6-25: Texturaufnahmen der Proben aus S-7 .....	62
Abb. 6-26: Mit Ethylenglycol gequollene Texturpräparate der Proben aus S-7 .....	63
Abb.6-27: Diffraktogramme von Texturpräparaten der Proben aus dem Aufschluß K-3 .....	63
Abb. 6-28: DTA-Kurven verschiedener Kaolin-Mineraie (aus SMYKATZ-KLOSS, 1974).....	64
Abb. 6-29a: DTA-, TG-Kurven der <2 µm-Fraktion des Eisenberger Klebsandes (Erläuterungen siehe Text) .....	65

Abb. 6-30: Unregelmäßig begrenztes Korn im Klebsand, 6.100-fache Vergrößerung.....	66
Abb. 6-31: Oberfläche des Korns in Abb. 6-28, 75.000-fache Vergrößerung .....	67
Abb. 6-32: Übersicht über eine aggregatförmige Struktur in der <2 µm-Fraktion des Klebsandes, 10.000-fache Vergrößerung .....	67
Abb. 6-33: Fraktion <0,2 µm einer Natriumdithionit-behandelten Probe (amorphes Eisen wurde entfernt), 60.000-fache Vergrößerung .....	68
Abb. 6-34: Fraktion <0,2 µm, 50.000-fache Vergrößerung .....	68
Abb. 6-35: Stäbchenförmiges Teilchen aus der Fraktion <2 µm, 6.720-fache Vergrößerung .....	69
Abb. 6-36: "Nadel" in der Fraktion <0,2 µm, 700-fache Vergrößerung .....	69
Abb. 6-37: Stäbchen aus der Fraktion <0,2 µm, 1.900-fache Vergrößerung .....	70
Abb. 6-38: Gewelltes Blättchen in der Fraktion <0,2 µm, 9000-fache Vergrößerung.....	70
Abb. 6-39: Randlich zerlapptes blättchenförmiges Mineral in der Fraktion <0,2 µm mit einer sich verzweigenden stäbchenförmigen Verdickung, die sich mitten durch das Blättchen zieht, 5.000-fache Vergrößerung .....	71
Abb. 6-40 Stäbchenförmige Verdickung innerhalb eines Blättchens in der Fraktion <0,2 µm, 5.000-fache Vergrößerung .....	71
Abb. 6-41: 40.000-fache Vergrößerung des Stäbchens in Abb. 6-40.....	72
Abb. 6-42: Partikel aus der Fraktion <0,2 µm, 9.000-fache Vergrößerung .....	72
Abb. 6-43: Circa 33.000-fache Vergrößerung des Stäbchens aus Abb. 6-42.....	73
Abb. 6-44: EDX-Aufnahme eines stäbchenförmigen Minerals .....	74
Abb. 6-45: Elementanalyse eines weiteren Mineral-Stäbchens der Fraktion <0,2 µm am REM .....	74
Abb. 6-46: Pseudohexagonales Blättchen aus der Fraktion <2 µm (Vergr.: 10.000- fach) .....	75
Abb. 6-47: Rechter Randbereich des Teilchens in Abb. 6-46, Vergrößerung 160.000-fach .....	76
Abb. 6-48: EDX-Aufnahme des Kaolinit-Blättchens aus Abb. 6-45 .....	76
Abb. 6-49: Tonmineralaggregat mit aufgebogenem "Röllchen" in der Mitte; Fraktion <0,2 µm Vergrößerung 4.000-fach .....	77
Abb. 6-50: Vergrößerung der röhrenförmigen Ausbildung aus Abb. 6-49, Vergrößerung 10.000-fach.....	77

Abb. 6-51: Weitere Vergrößerung des linken Randbereiches des Teilchens, Vergrößerung 25.000-fach.....	78
Abb. 6-52: TEM Aufnahme der Fraktion $<0,2 \mu\text{m}$ , Vergrößerung 20.000-fach.....	79
Abb. 6-53: 40.000-fache Vergrößerung einer Probe der $<0,2 \mu\text{m}$ -Fraktion .....	79
Abb. 6-54: Rundliche Gebilde auf den Mineraloberflächen, Vergrößerung 40.000- fach .....	80
Abb. 6-55: 80.000-fache Vergrößerung derselben Probe.....	80
Abb. 6-56: Stäbchen in der Fraktion $<0,2 \mu\text{m}$ ; gekreuzte Nicols, Vergrößerung 200-fach .....	81
Abb. 6-57: 500-fache Vergrößerung des Stäbchens in der Mitte von Abb. 6-56, Hellfeldaufnahme .....	81
Abb. 6-58: Stäbchen am Rand eines dünnen Blättchens, Korngrößenfraktion $<0,2$ $\mu\text{m}$ , gekreuzte Polarisatoren, Vergrößerung 200-fach .....	82
Abb. 6-59: Hellfeldaufnahme der Abb. 6-58, Vergrößerung 200-fach .....	82
Abb. 6-60: Korngrößenfraktion $<2 \mu\text{m}$ mit vorheriger Eisenabtrennung; Hellfeld, Vergrößerung 200-fach.....	83
Abb. 6-61: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnisse mit Korrelationsgerade und -koeffizient R aller Proben (außer S-4c und S-4d) .....	85
Abb. 6-62: $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnisse aller Proben (außer Eisenbänder S-4c und S- 4d) und linearer Korrelationskoeffizient der Klebsandproben .....	86
Abb. 6-63: $\text{MgO}/\text{K}_2\text{O}$ -Verhältnisse mit Korrelationsgerade und -koeffizient der Klebsandproben .....	87
Abb. 6-64: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ -Verhältnisse der Proben .....	88
Abb. 6-65: $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnisse aller Proben (außer K-6 $<2\mu\text{m}$ ) und die der Perm-Sedimente mit den Klebsandproben mit Korrelationsgeraden und -koeffizienten.....	89
Abb 6-66: Rb/Sr-Verhältnisse aller Proben mit Korrelationskoeffizient der Klebsandproben (ohne K-3) .....	90
Abb. 6-67: Sr/Ba-Verhältnisse aller Proben; Korrelationsgeraden und - koeffizienten der Klebsandproben ohne Aufschluß K-3, von Aufschlussproben S-7 sowie von den Buntsandsteinproben (ohne S-10).....	91
Abb. 6-68: Rb/K-Verhältnisse.....	92
Abb. 6-69: Durch Säuren-/Laugen-Extraktion gelöstes Aluminium aus vier Proben des Klebsand-Ausgangsmaterials .....	93

---

Abb. 6-70: Abgeschätzter Gehalt an Monokieselsäure im Eisenberger Klebsand.....	94
Abb. 6-71: AAS-Messergebnisse der Silizium-Extraktion nach Segalen (1968) mit an die Messpunkte angelegten Tangenten für die Abschätzung des Gehaltes an amorphem Silizium.....	94
Abb. 6-72: Aus Extraktionskurven abgeleiteter Gehalt an amorphem Eisen.....	95
Abb. 7-1: Vergleich der Textur-Aufnahmen von Klebsand (Oben), Probe S-4a (Zechstein, Mitte) und S-9 (Buntsandstein, Unten).....	99
Abb. 7-2: Gegenüberstellung der Diffraktogramme von Texturpräparaten der Proben aus den beiden gebleichten Sandstein-Aufschlüssen K-3 und S-7 ..	101
Abb. 7-3: Diffraktogramme der Pulverpräparate von Klebsand, Sedimenten des Perm und Buntsandstein .....	102
Abb. 7-4a: REM-Aufnahme; 20.000-fache Vergrößerung der Nadel in Abb. 6-36.....	105
Abb. 7-4b: 75.000-fache Vergrößerung des Partikels in Abb. 7-4a.....	105
Abb. 7-5a: 8.000-fache Vergrößerung eines Stäbchens im REM; Fraktion $<0,2 \mu\text{m}$ ....	106
Abb. 7-5b: 25.000-fache Vergrößerung des Tonmineralaggregates in Abb. 7-5a .....	106
Abb. 7-5c: Ausschnittsvergrößerung der Abb. 7-5b .....	107
Abb. 7-6a: 10.000-fache Vergrößerung eines Partikels der Korngrößenfraktion $<0,2 \mu\text{m}$ im Elektronenmikroskop.....	107
Abb. 7-6b: 30.000-fache Vergrößerung des Teilchens in voriger Abbildung.....	108
Abb. 7-6c: 60.000-fache Vergrößerung.....	108
Abb. 7-7: Aufnahme am Polarisationsmikroskop; Fraktion $<0,2 \mu\text{m}$ des Eisenberger Klebsandes; Hellfeld .....	110
Abb. 7-8a: 30.000-fache Vergrößerung des Partikels in der REM-Aufnahme Abb. 6-37.....	114
Abb. 7-8b: 100.000-fache Vergrößerung des oberen Stäbchens .....	115
Abb. 7-9a: Dasselbe Stäbchen aus REM-Abbildung 6-35, Vergrößerung 20.000- fach .....	115
Abb. 7-9b: 75.000-fache Vergrößerung des Teilchens in vorheriger Abbildung.....	116
Abb. 7-10a: REM-Aufnahme eines Teilchens der Fraktion $<0,2 \mu\text{m}$ ; Länge ca. 80 $\mu\text{m}$ , Vergrößerung 3.500-fach .....	116
Abb. 7-10b: Teilchen der Abb. 7-10a in 60.000-facher Vergrößerung.....	117
Abb. 7-11a: 50.000-fache Vergrößerung einer gelartigen Ausscheidung in der Fraktion $<2 \mu\text{m}$ .....	118

Abb. 7-11b: Elementverhältnisse der gelartigen Substanz in Abb. 7-11a (gemessen am ESEM) .....	118
Abb. 7-12: Einbinden von Quarzkörnern durch dünne Kaolinit-, Illit- oder Smektitblättchen (aus HOFMANN, 1961) .....	119
Abb. 7-13: Plastizität verschiedener Tonminerale in Abhängigkeit von der Kationenbelegung (aus JASMUND & LAGALY, 1993) .....	120
Abb. 7-14: Die Plastizitätszahlen aggregatfreier Minerale verschiedener Art in Abhängigkeit von der berechneten relativen spezifischen Oberfläche. Die Fraktionsgrenzen sind in $\mu$ Äquivalentradius angegeben (aus Platen und Winkler, 1958).....	121
Abb.7-15: Vergleich der Oberflächengrößen verschiedener Körperformen gleichen Volumens.....	123
Abb. 7-16: Löslichkeiten von $\text{SiO}_2$ -Gel und Al-Hydroxid in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration ausgedrückt durch den pH-Wert (aus CORRENS, 1968).....	125
Abb. 7-17: Bingham-Fließgrenzen von Natriumkaolindispersionen (9% Massenanteil) in Abhängigkeit vom pH-Wert (Kurve A) und in Gegenwart von Ferrihydrit (Kurve B, C, aus JASMUND & LAGALY, 1992).....	127
Abb. A-1: Ausschnitt aus der Legende zur geologischen Karte in Abb. 3-1 .....	137
Abb. A-1 (Fortsetzung) .....	138
Abb. A-2: Diffraktogramme der Sandsteinproben (ohne K-3 und S-7) zur Abschätzung des relativen Kalifeldspatgehalts .....	149
Abb. A-3: Links EDX-Aufnahme von stäbchenförmigem Teilchen rechts .....	150
Abb. A-4: Kleines Stängelchen oben, oben links EDX-Aufnahme dazu, links Aufnahme der Elementzusammensetzung des größeren Kornes über dem stäbchenförmigen Mineral.....	150
Abb. A-5: Rechts Tonaggregat, links EDX-Aufnahme dazu .....	151
Abb. A-6: Verdicktes lineares Element am linken Rand eines Tonblättchens (EDX-Aufnahme oben links); links EDX-Aufnahme des Blättchens.....	151
Abb. A-7: stängeliges Teilchen in der Mitte des Bildes , links EDX-Aufnahme dazu.....	152
Abb. A-8: kleines Stäbchen, zwei verschiedene EDX-Messungen auf demselben Teilchen .....	152

---

Abb. A-9: anderes Stäbchen mit EDX-Aufnahme .....	153
Abb. A-10: weiteres Stäbchen mit zugehöriger EDX-Aufnahme .....	153
Abb. A-11: Körnungslinie des Eisenberger Klebsandes (aus dem Prüfbericht des CLAYTEC-Labors, 2000) .....	154

## Tabellenverzeichnis

Tab. 3-1: Die eozän-oligozäne Schichtfolge im Oberrheingraben (aus GEYER & GWINNER, 1991) .....	10
Tab. 3-2: Rechts- und Hochwerte der Kernbohrungen in Abb. 3-5 und der Eisenberger Klebsandwerke .....	14
Tab. 5-1: Messbedingungen der XRD-Untersuchungen .....	25
Tab. 5-2: Einige intrakristalline Reaktionen als diagnostische Verfahren (aus JASMUND & LAGALY, 1993) .....	30
Tab. 5-3: Messbedingungen der DTA-TG- und DSC-Analysen.....	33
Tab. 5-4: Messbedingungen der AAS-Analyse.....	43
Tab. 5-5: Experimentell bestimmtes Kationenaustauschvermögen der Schichtsilikate (nach JASMUND & LAGALY, 1992).....	44
Tab. 6-1: Korrelationskoeffizient R in Abhängigkeit von der Probenanzahl (Signifikanzniveau 1%) .....	84
Tab. 6-2: Ergebnisse der CSA-Messungen.....	95
Tab. 6-3: Ergebnisse der KAK-Messungen.....	96
Tab. 6-4: Wassergehalt und KAK bezogen auf das Trockengewicht.....	96
Tab. 6-5: BET-Messergebnisse (Angaben in m <sup>2</sup> /g).....	97
Tab. A-1: Verzeichnis der Abkürzungen.....	137
Tab. A-2: Probenmaterial (Eisenberger Klebsand) .....	139
Tab. A-3: RFA-Hauptelementgehalte [%] .....	140
Tab. A-4: RFA-Spurenelementgehalte .....	141
Tab. A-5.1: Messergebnisse der Aluminium-Extraktion (amorpher Bestandteil).....	144
Tab. A-5.1.1: Berechnung der Aluminium-Extraktionskurven.....	145
Tab. A-5.2: Ergebnisse der Silizium-Extraktion (amorpher Bestandteil) .....	145
Tab. A-5.2 (Fortsetzung) .....	146
Tab. A-5.2.1: Berechnung der Silizium-Extraktionskurven.....	146
Tab. A-5.3: Ergebnisse der Eisen-Extraktion (amorpher Bestandteil).....	147
Tab. A-5.3.1: Berechnung der Eisen-Extraktionskurven .....	148
Tab. A-6: Wassergehalt und CEC bezogen auf das Trockengewicht.....	148
Tab. A-7: Messergebnisse der Stickstoffadsorption.....	149

## 1 Zusammenfassung

Das Eisenberger Becken liegt am westlichen Rheingrabenrand in Rheinland-Pfalz. Es weist Klebsand-Vorräte von ca. 200 Mio. t auf. Das Wissen um die Eigenschaften des Eisenberger Klebsandes ist in den vergangenen 100 Jahren rein empirisch gewachsen. Er wird als Formsand in der Feuerfestindustrie verwendet, jedoch wurde bislang nicht geklärt, welche Eigenschaften dem besonders guten Haftvermögen und der Verformbarkeit des Sandes zugrunde liegen.

Das Ziel dieser Arbeit war es, den Eisenberger Klebsand mineralogisch und geochemisch zu charakterisieren. Durch die vorliegenden Untersuchungen, besonders an den Feinkornfraktionen ( $<2 \mu\text{m}$ ), sollen die Grundlagen geschaffen werden, die es erlauben, andere Einsatzgebiete zu finden und wirtschaftlich interessante Produkte zu schaffen.

Durch XRD-Messungen wurde gezeigt, dass amorphe Phasen – neben den Hauptbestandteilen Quarz und Kaolinit – vorhanden sind. Diese tragen zur Plastizität des untersuchten Materials bei. Amorphe Eisenverbindungen maskieren die Tonminerale. Nach Reduktion der Eisenverbindungen durch Natrium-Dithionit treten auch Illit/Smektit-Phasen deutlicher hervor, die einen Beitrag zum besonders guten Haftvermögen des Klebsandes liefern.

Optische Methoden (REM, ESEM, TEM, Polarisationsmikroskopie) brachten stäbchenförmige Minerale zum Vorschein. Sie sind bis  $300 \mu\text{m}$  lang und ihre chemische Zusammensetzung zeigt ein Al/Si-Verhältnis von 1/1. REM-Bilder zeigen die verschiedenen Ausbildungen dieser Stäbchen. Es handelt sich allem Anschein nach um aus Gelen ausgeschiedene z. T. amorphe Substanzen.

Der Habitus dieser Partikel vergrößert die spezifische Oberfläche des Eisenberger Klebsandes. Dadurch gewinnt der Klebsand an Plastizität. Anwesende amorphe Fe-Al-Si-Gele wirken vermutlich als "Schmiermittel" bei der Verformung des Materials.

Bisher wurde als Ausgangsgestein für die Entstehung des Eisenberger Klebsandes Buntsandstein angenommen. In direkter Nähe zum Klebsand stehen jedoch auch Sandsteine der Rotliegend- und Zechsteinformationen an, die zu seiner Bildung geführt haben könnten. Die RFA-Untersuchungen haben ergeben, dass die geochemischen Signaturen aller Sedimente in der Umgebung relativ ähnlich sind. Der Klebsand zeichnet

sich im Vergleich zu den anstehenden Sandsteinen durch eine Verarmung an Kalifeldspäten und das Hinzutreten von Kaolinit aus. Kalifeldspäte kommen in allen umgebenden Sandsteinen vor, mit etwas höheren Gehalten in den permischen Sedimenten, mit der Ausnahme einer Sandsteinschicht des Zechstein. Diese zeigt eine Verarmung an Feldspäten, gleichzeitig aber die Anwesenheit von amorphen Phasen. Es zeigen sich dem Klebsand ähnliche  $K_2O/Na_2O$ -,  $Rb/K_2O$ - und  $MgO/K_2O$ -Verhältnisse, was die Deutung eines genetischen Zusammenhanges möglich macht.

Ein relativ niedriger pH-Wert bei der Klebsand-Entstehung ( $K^+$ -Wegfuhr, partielle Si-Auflösung) und ein z. T. reduzierendes Milieu ( $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ , Auslaugung des Eisens aus den Sandsteinen durch die Zirkulation hydrothermalen Wässers am Oberrheingraben-Störungssystem) spielten als Ausgangsbedingungen für die Entstehung des Eisenberger Klebsandes eine wichtige Rolle. Anschließend wurde  $Fe^{2+}$  teilweise wieder zu  $Fe^{3+}$  oxidiert, das weiter als amorphe  $Fe^{3+}$ -Hydroxide, z.T. als röntgenamorpher Ferrihydrit vorliegt. Die Summe dieser Bedingungen, die auch zur Bildung der stäbchenförmigen Neubildungen geführt haben, erklärt das relativ seltene Vorkommen von Klebsanden. Die Anwesenheit von Gesteinen permischen Ursprungs, die im Untersuchungsgebiet neben Buntsandstein am westlichen Rheingrabenrand anstehen, könnten zum einmaligen Vorkommen des Klebsandes in dieser Gegend beitragen.

## 2 Einleitung und Fragestellung

Klebsande sind bindefähige Lockersedimente (meist) tertiären Alters, die als Verwitterungsprodukte von Sandsteinen Mulden und Senken in deren Umgebung füllen. Durch ihr besonders gutes Haftvermögen und durch ihre mineralogische und chemische Zusammensetzung sind sie geeignete Rohstoffe für die Feuerfestindustrie und Gießereitechnik.

In der Bundesrepublik kommen Klebsande in vier Gebieten vor, von denen das etwa 5 km<sup>2</sup> große Eisenberger Becken (siehe Abb.2-1) am westlichen Rheingrabenrand in Rheinland-Pfalz die größten Vorräte enthält (ca. 200 Mio. t). Daneben gibt es kleinere Vorkommen nahe Euskirchen, im Westerwald und bei Eisenberg in Thüringen, die jeweils weniger als 10 Mio. t aufweisen (SPUHLER, 1951, KROMER et al., 1994).



**Abb. 2-1:** Blick in den Tagebau der Eisenberger Klebsandwerke

Das Wissen um die Eigenschaften des Eisenberger Klebsandes beruht auf Erfahrungen im Umgang mit dem Material und dessen Verhalten. In den ca. 100 Jahren seines Abbaus und seiner Verwendung wurden zahlreiche Produkte entwickelt und verkauft.

Strukturelle und konjunkturelle Veränderungen in der Verbraucherindustrie ließen den Absatz an Klebsand in den letzten Jahren stark rückläufig werden. Die mittelständig

strukturierten Klebsandunternehmen liegen zudem in relativ strukturschwachen Regionen, was den Unternehmen selbst eine firmenübergreifende grundsätzliche volkswirtschaftliche Bedeutung zukommen lässt, zumal es sich um große, technisch leicht zu gewinnende Vorräte handelt.

Eine grundlegende systematische Forschung mit dem Ziel, höherwertige Produkte aus dem Klebsand-Rohstoff zu schaffen, wurde deshalb erforderlich und führte bereits zu mehreren Forschungsarbeiten, z.B. dem vom BMFT geförderten DKG-Gemeinschafts-Forschungsbericht (1992), in welchem neben Eisenberger Klebsand auch der Klebsand von Satzvey in der Eifel und der aus Weitefeld (Westerwald) untersucht wurden. Die stoffliche Charakterisierung der Rohstoffe erfolgte getrennt nach Grob- und Feinfraktion ( $> 63 \mu\text{m}$  bzw.  $<63 \mu\text{m}$ ). Eine Empfehlung über neue Anwendungen von Produkten auf der Basis von Klebsand ging in Richtung keramischer Massezusätze, z.B. für die Herstellung von Wand- und Bodenplatten und auch Steingut.

Durch vorliegende Untersuchungen, die ins Detail der Feinkornfraktionen gehen ( $<2$  und  $<0,2 \mu\text{m}$ ), sollen Grundlagen geschaffen werden, die es erlauben, andere Einsatzgebiete zu finden und wirtschaftlich interessante Produkte zu schaffen. Neue spezifische Anwendungsbereiche für Klebsande könnten sich ergeben, wenn es gelänge, die Entstehung dieses Materials und die Ursachen seiner Eigenschaften besser zu verstehen.

Granulometrisch besteht der Eisenberger Klebsand aus 14,5 % Ton ( $<0,002 \text{ mm } \emptyset$ ), 6,5 % Silt ( $0,002\text{-}0,063 \text{ mm } \emptyset$ ), 76 % Sand ( $0,063\text{-}2 \text{ mm } \emptyset$ ) und 3 % Kies (Gesteinsbruchstücke,  $> 2 \text{ mm}$ ). Mineralogisch macht reiner Quarz mehr als 85 % des Gesamtsediments aus, der Rest wird nach KROMER et al. (1994) aus Glimmern (Illit) und v.a. Kaolinit aufgebaut. Der Tonanteil von mehr als 14 % ist bisher nicht weitergehend untersucht worden. KROMER et al. (1994) haben in der Fraktion  $<63 \mu\text{m}$  neben Quarz, Kaolinit und Illit auch 2 % "mixed layer minerals with swelling capacity" gefunden. Dieser partiell quellfähige Anteil wurde jedoch nicht als Ursache für die Kleb-Eigenschaften angesehen ("proved incorrect", KROMER et al., 1994).

In den Klebsanden, besonders in ihren Randbereichen, sind häufig bis zu mehrere Dezimeter, seltener auch bis zu mehrere Meter mächtige Sandsteinblöcke zu beobachten, die zuweilen entfärbt, manchmal zerbrochen sind. KROMER ET AL. (1994) betrachten – wie

auch einige Autoren vorher (z.B. SPUHLER, 1951) – den Buntsandstein als Ausgangsgestein der Klebsande. Die Umbildung der Feldspäte in Kaolinit und der Glimmer (Muskovite) in Illit, Kaolinit und Mixed-Layer soll danach zur Zeit der Rheingrabenbildung stattgefunden haben, bei welcher der Buntsandstein des östlichen Teils des Pfälzer Waldes durch Überkipfung in den Graben gefallen ist. So könnte der Transport gerade der großen Blöcke verstanden werden.

Neben den Gesteinen des Buntsandsteins kommen auch Sedimente des Perm (Rotliegend und Zechstein) in der direkten Umgebung des Eisenberger Klebsandbeckens vor. Diese Sandsteine könnten ebenfalls Ausgangsgesteine darstellen, die durch Verwitterung, sedimentäre Umbildungsprozesse und räumliche Differenzierungen zur Klebsandbildung geführt haben.

Warum also klebt der Klebsand? Sind es die korrodierten und oftmals mit Überzügen ausgestatteten Quarze in Zusammenarbeit mit dem feinkörnigen Kaolinitanteil, die diese Eigenschaft verursachen, wie es KROMER et al. (1994) vermuten? Oder sind es eisenreiche Überzüge auf den Quarzen, die sich mit dem Tonmineralanteil der Matrix (14,5 Gew.% Kaolinit, Illit, Mixed-Layer) über Oberflächeneffekte verzahnen und so das Gesamtsediment in seinem Zusammenhalt stabilisieren?

In Proben, aus denen der lösliche Eisenoxidanteil durch Reduktion mit Natrium-Dithionit zu  $\text{Fe}^{2+}$  entfernt worden ist, zeigt sich in XRD-(Textur-)Aufnahmen der Korngrößenfraktion  $<2$  und  $<0,2$   $\mu\text{m}$  ein höherer Anteil quellfähiger Minerale (Illit/Smektit-Mixed-Layer) als in Proben, aus denen das lösliche Eisen nicht abgetrennt wurde.

In der vorliegenden Arbeit wurden in den Fraktionen  $<2$  und  $<0,2$   $\mu\text{m}$  stäbchenförmige Minerale entdeckt, die einen guten Anteil dieser Korngrößenfraktionen auszumachen scheinen und die durch ihre Form zu Verzahnungen führen könnten. Ihr z. T. schichtartiger Aufbau und die Struktur ihrer Oberflächen deuten auf gerade stattfindende Umbildungsprozesse hin. Die Stäbchen erscheinen vermehrt in Proben, aus denen das dithionit-lösliche Eisen entfernt wurde. Kann es sein, dass sie durch (röntgenamorphe, möglicherweise ebenfalls gelartig texturierte) Eisen-Hydroxide "maskiert" worden sind? ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy)-Aufnahmen zeigen außer den idiomorphen (pseudo-hexagonalen) Kaolinitkriställchen, die neben Quarz den Hauptanteil der Fraktion  $<2$   $\mu\text{m}$  ausmachen, auch nieren- oder traubige, blumenkohlartige Aggregate, deren

Einzelgebilde ("Kugeln") nicht größer als 0,1 bis 0,2  $\mu\text{m}$  im Durchmesser sind. Das Gefüge weist auf gealterte Gele hin.

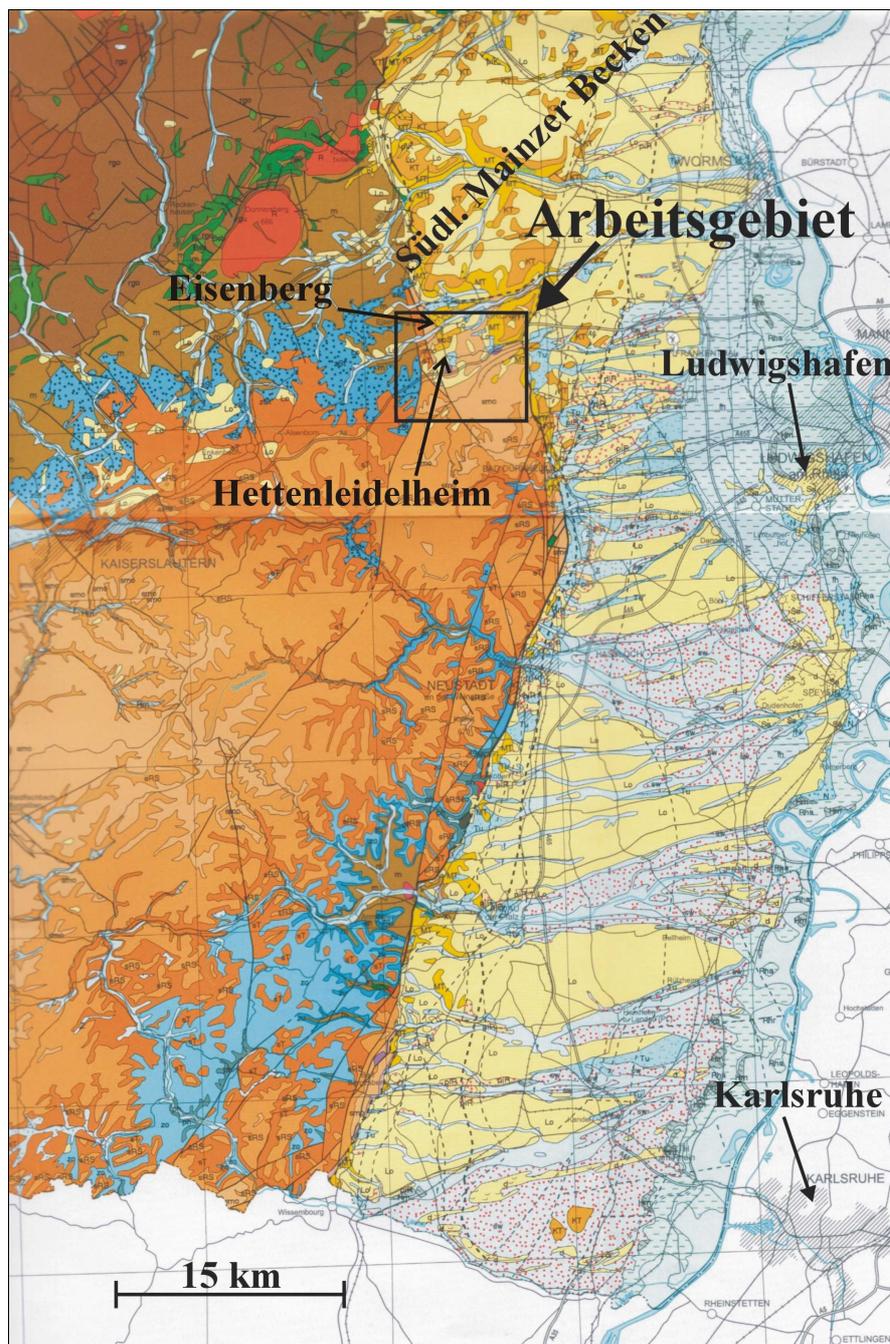
Kaolinite sind im neutralen bis mittel-sauren Milieu stabil (CORRENS, 1968), die  $\text{SiO}_2$ -reicheren Dreischichtsilikate (Illit, Smektite) im alkalischen Milieu. Es sollte danach zunächst ein relativ saures Milieu zur Kaolinitbildung vorgeherrscht haben, das sich später zu höheren pH-Werten verschob.

Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) benötigt zur Auflösung ein reduzierendes Milieu. An mehreren Orten des westlichen Rheingrabenrandes (z.B. bei Landau und Bad Bergzabern) treten (kleinere) Kohlenwasserstoffvorkommen und  $\text{H}_2\text{S}$ -haltige Quellen auf, die den roten Buntsandstein partiell entfärbt haben, z.B. bei Schweigen. Hier ist das gelöste  $\text{Fe}^{2+}$  der reduzierenden (kohlenstoffhaltigen) Wässer nach Mischung mit oxidierenden Oberflächenwässern wieder auf Klüften (als  $\text{Fe}^{3+}$ -Hydroxid) ausgefallen; es liegt heute, nach Alterung und  $\text{H}_2\text{O}$ -Abgabe, als Goethit ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) vor.

In den Eisenberger Klebsanden, die durch ihren hohen Tonanteil weniger porös und permeabel sind als der Buntsandstein, konnte das nach partieller Oxidation wieder als  $\text{Fe}^{3+}$ -Hydroxid ausgefallene Eisen nicht entfernt werden. Es bildete offensichtlich (röntgen-) amorphe Überzüge auf den Mineralen.

### 3 Arbeitsgebiet

In Abb. 3-1 sind die Lage des Südlichen Mainzer Beckens und das Arbeitsgebiet eingetragen. Orangefarbene Gebiete gehören dem Buntsandstein, braune, rote und dunkelblaue Flächen Rotliegendem, gelbe, hellblaue und weiße Signaturen dem Tertiär und Quartär an (eine Legende mit den für das Arbeitsgebiet relevanten Signaturen findet sich im Anhang, Abb. A-1).

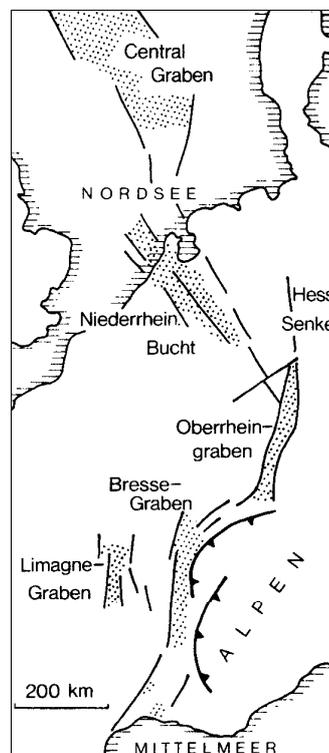


**Abb. 3-1:** Ausschnitt aus der Geologischen Übersichtskarte von Rheinland-Pfalz (1:300.000)

Das Eisenberger Becken erstreckt sich westlich von Grünstadt zwischen den Ortschaften Hettenleidelheim und Eisenberg über eine Fläche von ca. 5 km<sup>2</sup> (BÖHLER et al., 1988). Die Entstehung des Beckens ist an die des Mainzer Beckens gekoppelt (Abb. 3-1 und 3-2). Die erdgeschichtliche Entwicklung des Mainzer Beckens hängt sowohl von den plattentektonischen Ereignissen im Känozoikum als auch von den spätpaläozoischen und mesozoischen Vorgängen ab.

### 3.1 Entwicklung des Oberrheingrabens

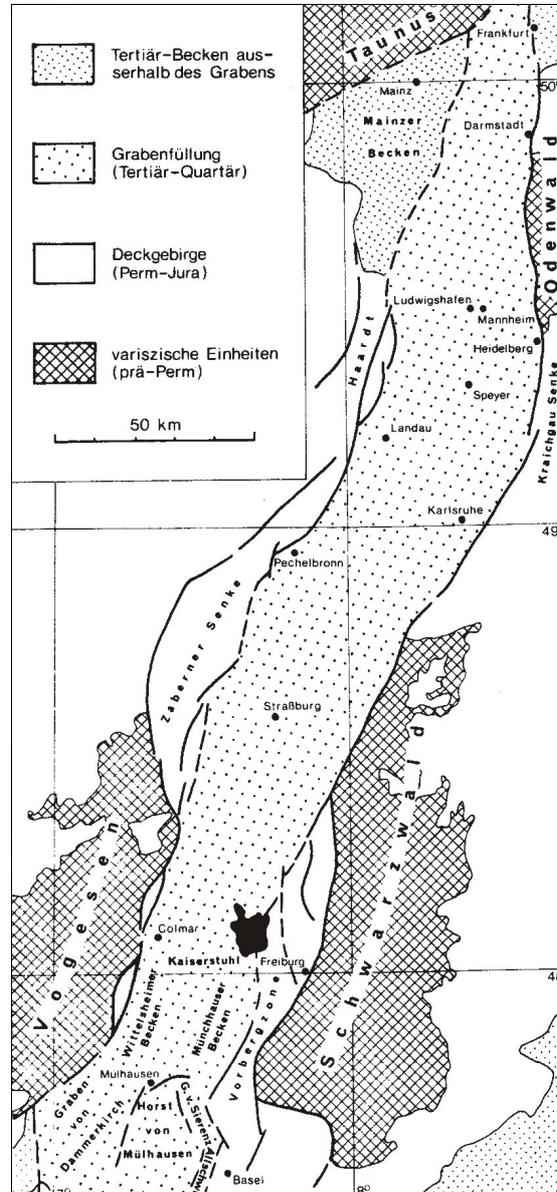
Die Ausführungen zu diesem Kapitel basieren hauptsächlich auf den Arbeiten von ILLIES (1977), ILLIES & GREINER (1978), STEIN (1985) und GEYER & GWINNER (1991).



**Abb. 3-2:** Der Oberrheingraben als Teilstück eines regionalen Bruchfelds zwischen Nordsee und Mittelmeer (aus PFLUG, 1982)

Der Oberrheingraben durchschneidet den Kontinentalblock Mitteleuropas zwischen Basel und Frankfurt als ca. 300 km langer und durchschnittlich 35 km breiter Zerrungs- und Bruchgraben (siehe Abb. 3-2). Im Nordosten setzt sich die Grabenstruktur in der Hessischen Senke fort. Im Süden schließt sich der nach Westen versetzte Bressegraben an. Im Norden erweitert sich der Oberrheingraben in das Mainzer Becken (Abb.3-3).

Die Grabenschultern werden im Westen von den Hochschollen der Vogesen und des Pfälzer Waldes (westlich des Haardts) gebildet, im Osten von Schwarzwald und Odenwald. Die maximale Sprunghöhe beträgt 4500 m (STEIN, 1985).



**Abb. 3-3:** Übersichtskarte des Oberrheingrabens und angrenzender Gebiete (aus PFLUG, 1982)

Der Oberrheingraben ist ein Teil des Westeuropäischen Riftsystems. Dieses folgt im Bereich des Grabens einer weit gespannten Aufwölbung des Erdmantels, die im Kaiserstuhlgebiet einen Manteldiapir gebildet hat. Das heutige Grabensystem hat sich aus einer den westeuropäischen Kontinentalblock durchziehenden variszischen Schwächezone entwickelt.

Diese Schwächezone reagierte auf die durch die alpine Auffaltung entstandenen veränderten tektonischen Bedingungen. Bevor es zum Einbruch des Grabens im Eozän

kam, kündigte sich der Aufbau des veränderten Stressfeldes durch die Aufdomung eines Manteldiapirs und seit Beginn der Mittelkreide durch einen entlang der späteren Grabenstörungen besonders intensiven Vulkanismus an (STEIN, 1985).

Im Paläozän, Unter- und Miozän herrschten im Gebiet des Oberrheingrabens festländische Verhältnisse (GEYER & GWINNER, 1991). Die beginnende Grabenbildung wird durch miozäne Binnenseen zwischen Basel und Frankfurt angezeigt (Tab. 3-1).

**Tab. 3-1:** Die eozän-oligozäne Schichtfolge im Oberrheingraben (aus GEYER & GWINNER, 1991)

Stufe		Südlicher Graben				Mittlerer und nördlicher Graben			
Oligozän	Chattium	USM	Tüllinger Süßwasserkalke		Cerithienschichten		Bunte Niederrödener Schichten		
			Elsässer Molasse		Cyrenenmergel		Cyrenenmergel		
	Rupelium	UMM	Meletta-Schichten		Meletta-Schichten		Meletta-Schichten		
			Fischschiefer		Fischschiefer		Fischschiefer		
			Foraminiferenmergel		Foraminiferenmergel		Foraminiferenmergel		
	Latdorfium	Bunte Mergel		Gipsmergelzone	Obere	Pechelbronner Schichten	Gipszone	Obere	Anhydrit-Steinsalzzone
Dolomit-Anhydritmergelzone				Obere Bituminöse Zone			Obere Bituminöse Zone		
Paralates- "Schiefer"		Versteinerungsreiche Zone	Mittlere	Versteinerungsreiche Zone	Mittlere		Versteinerungsreiche Zone		
		Untere Bituminöse Zone		Untere	Untere Bituminöse Zone				
		Konglomeratzone	Untere	Rote Leitschicht					
Priabonium und Bartonium	Dolomitmergelzone		Obere Grüne Mergel	Untere	Lymnäenmergel				
	Melanienkalke		Unter Grüne Mergel						
		Kalkmergelzone							
Lutetium	Planorbis-Kalke				Kalke von Buchweiler und Ubstadt		Messel-Formation		
Ypresium	Siderolithikum mit Bohnerztonen und Huppersanden				Eozäner Basiston				

Im Obereozän beschränkte sich die Absenkung des Grabens und die Heraushebung der Schultern auf den südlichen Abschnitt. In dieser Zeit zeigten sich erstmals marine Einflüsse. Aus dem alpinen Raum drang ein schmaler Meeresarm in den sich abzeichnenden Oberrheingraben ein. Es blieb jedoch bei episodischer Zufuhr von Meerwasser. Nachfolgend kam es zu brackisch-salinarer bzw. im nördlichen Graben zu

brackisch-limnische Sedimentation (GEYER & GWINNER, 1991). Erneute marine Verhältnisse finden sich im Unteroligozän. Das Meer kam aus dem Süden und erreichte für eine bestimmte Zeit das Gebiet des Mainzer Beckens. Nachfolgend dokumentieren lagunare-brackisch-limnische Ablagerungen eine erneute Abschnürung.

Der "Helvetische Trog" wurde infolge der Auffaltung der Alpen nach Norden verlagert, so dass der Rheingraben zeitweise ein Teilbecken des Molassetrogmeeres bildete. Im Rupel entstand über die Hessische Senke eine Verbindung zum Nordseebecken (vollmarine Verbindung zwischen dem norddeutschen Oligozänmeer über die "Kasseler Senke", die Wetterau, das Mainzer Becken und den Oberrheingraben zum nordalpinen Molassemeer = "Rheinische Furche").

Im Mittel- und Oberoligozän unterlag der gesamte Bereich des heutigen Oberrheingrabens einer Phase gleichförmiger Absenkung, die ihr Maximum im zentralen Abschnitt hat. An der Wende Oligozän/Miozän verlagerte sich die Zone aktiver Bruchschollentektonik in den nördlichen Grabenabschnitt.

Im höheren Aquitan (Untermiozän) folgte eine Phase relativer tektonischer Ruhe. Mit dem Beginn des Oberpliozäns setzte die tektonische Aktivität besonders im Nordgraben wieder ein und es kam dort zu einer weiteren intensiven Absenkung. Diese Vertikaltektonik wird bis zur Gegenwart von horizontalen Blattverschiebungen überprägt.

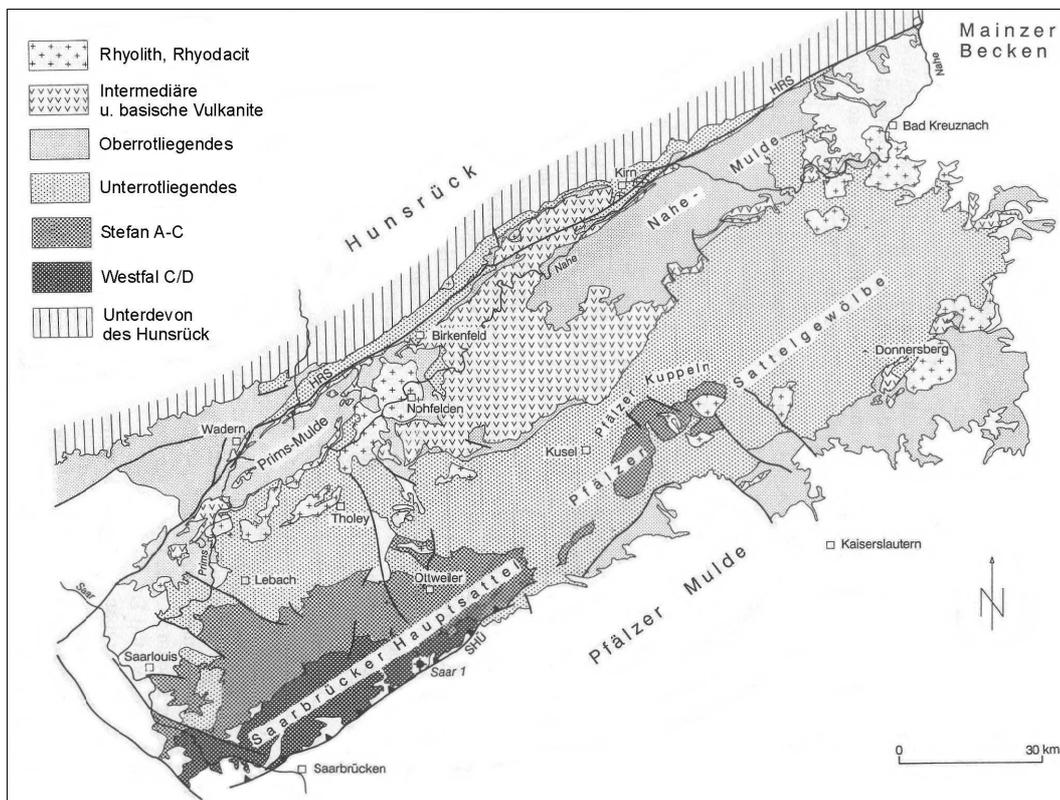
### **3.2 Das Mainzer Becken**

Das Mainzer Becken wird als Teil der Grabenrandscholle des südlichen Rheinhessens betrachtet (ROTHAUSEN & SONNE, 1984). Diese Randscholle soll vom obersten Miozän bis ins ältere Pleistozän eine weitere Absenkung erfahren haben (als Nord-Rheinhessen schon weitreichender Abtragung unterlag). Erst danach beschränkte sich die Absenkung auf den eigentlichen Graben (ROTHAUSEN & SONNE, 1984).

Die eozänen bis pliozänen Sedimente erreichen Mächtigkeiten bis etwa 500 m. Die Sedimente werden in das oligozäne, größtenteils marine "Mergeltertiär" und das oberoligozäne bis untermiozäne, überwiegend brackische "Kalktertiär" unterteilt.

Da sich tektonische Strukturelemente des ausgehenden Paläozoikums, die in der letzten Phase der variszischen Orogenese gebildet wurden, noch heute zeigen, wird das Mainzer Becken in einen nördlichen und einen südlichen Teil gegliedert.

Dies sind die Nahemulde entlang des südlichen Schiefergebirges (nördlicher Teil des Mainzer Beckens, Abb. 3-4), im Süden schließt sich der Pfälzer Sattel an (nur noch ruinenhaft erhalten in Form des Alzey-Niersteiner Horstes). Südlich davon befindet sich die Pfälzer Mulde (auch Vorhaardtmulde, im Mainzer Becken = südlicher Teil), die durch die tertiäre, rheinisch streichende Tektonik überprägt wurde.



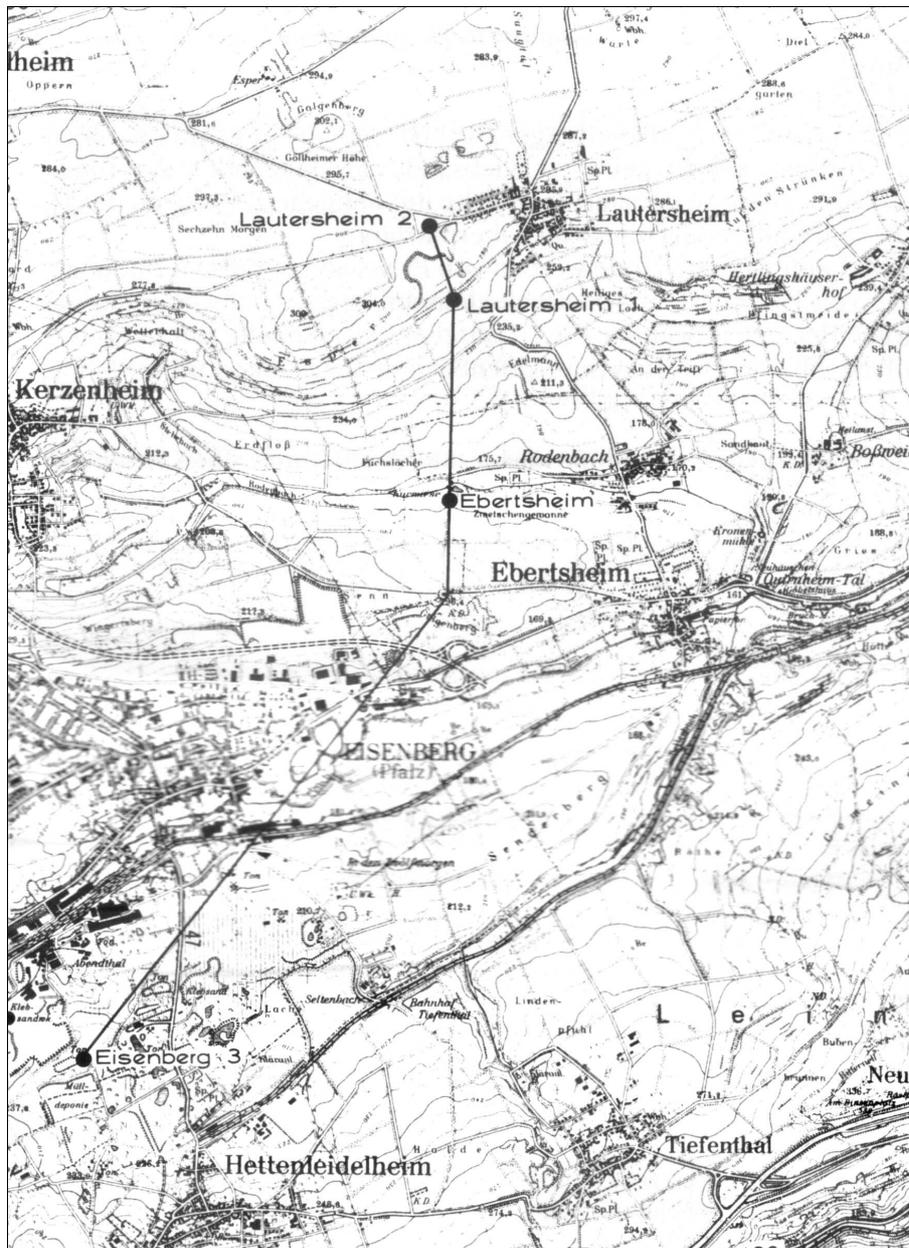
**Abb. 3-4:** Geologische Übersichtskarte des Saar-Nahe-Gebietes, HRS = Hunsrück-Südrand-Störung, SHÜ = Saarbrücker Hauptüberschiebung (aus WALTER, 1992)

Im Perm wurden in die Saar-Nahe-Senke mächtige Sedimentserien geschüttet. In diese intrudierten nach der Wende Unter-/Ober-Rotliegendes große Mengen an magmatischen Gesteinen.

Nach mesozoischer Sedimentation terrestrischer und mariner Gesteine bis zum Muschelkalk sollen diese wieder abgetragen worden sein (ROTHAUSEN & SONNE, 1984). Insgesamt soll im südlichen Mainzer Becken bis zum Beginn der tertiären Sedimentation ein Gesteinspaket von 800m Mächtigkeit erodiert worden sein. Während des oberen Keupers, des gesamten Jura, der Kreide und des ältesten Tertiärs herrschten im Bereich des Mainzer Beckens somit festländische Verhältnisse (ROTHAUSEN & SONNE, 1984). Die Entwässerung verlief in einer Senke, die sich eventuell schon im Perm gebildet hatte, spätestens aber gegen Ende des Mesozoikums. Erosion erfolgte von W nach E in den Bereich des späteren Oberrheingrabens.

### 3.3 Das Eisenberger Becken

Im Tertiär des Eisenberger Beckens wurden von PLASS (1966) eingehende geologische Untersuchungen durchgeführt. Gestützt auf Pollenanalysen einer kohligen Schicht ("Rußschicht") im tieferen Teil der Tonfolge, südlich und südwestlich des Eisenberg-Hettenleidelheimer Grubenfeldes, werden die Eisenberger Tone zeitlich in das Aquitan (Untermiozän) eingestuft. Die Altersstellung und die tektonische Entwicklung des Beckens wurde von SCHÄFER (2000) neu beleuchtet (Abb. 3-5):



**Abb. 3-5:** Ausschnitt aus der TK 25 Blatt 6414 Grünstadt-West mit Lage der Kernbohrungen Lautersheim 1 und 2, Ebertsheim und Eisenberg 3 (aus SCHÄFER, 2000)

**Tab. 3-2:** Rechts- und Hochwerte der Kernbohrungen in Abb. 3-5 und der Eisenberger Klebsandwerke

	<b>Rechtswerte</b>	<b>Hochwerte</b>
Eisenberger Klebsandwerke	3432000	5490200
Eisenberg 3	3432490	5490200
Ebertsheim	3434470	5493310
Lautersheim 1	3434480	5494400
Lautersheim2	3434340	5494800

Die Kernbohrungen Eisenberg 3 und Ebertsheim (Rechts- und Hochwerte s. Tab. 3-2) ergaben, dass sich im Liegenden des Eisenberger Beckens Buntsandstein befindet ("Obere Zwischenschichten", vgl. Abb. 3-6). Es handelt sich nach SCHÄFER (2000) um relativ gut sortierte rote bis gelblichbeige Sedimente mit hohem Muskovitanteil. Diese sind bioturbiert und teilweise schräggeschichtet und kavernös. Mehrere fluviatile Zyklen sowie einzelne violette Horizonte sind erkennbar.

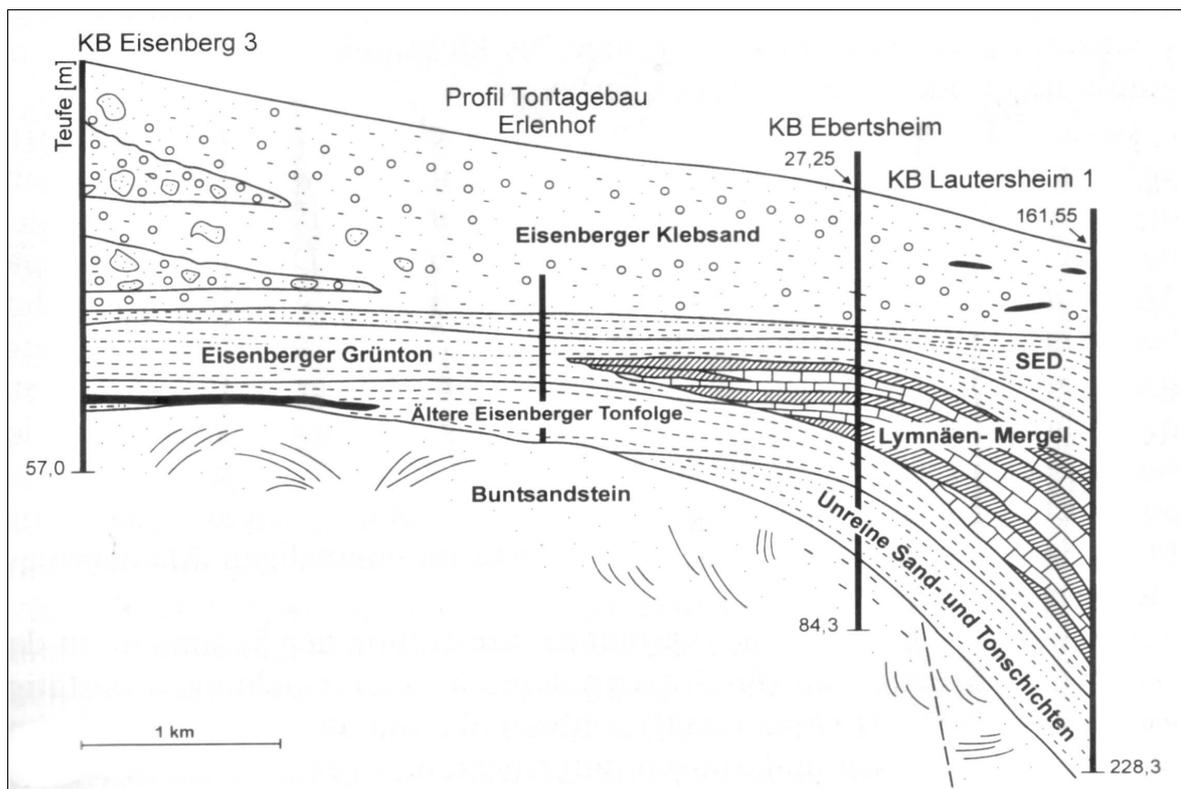
Im Hangenden folgen "Unreine Sand- und Tonschichten", welche im Tontagebau Erlenhof (Abb. 3-6) fehlen. Dort liegen die bis vor kurzem abgebauten Eisenberger Tone direkt auf dem Buntsandstein auf. SCHÄFER (2000) vermutet, dass diese Schichten reliefausgleichend nur in morphologischen Senken auf der ehemaligen Buntsandsteinoberfläche abgelagert wurden.

Eine Süßwasserquarzitbank ist nur im Süden und Südwesten des Grubengebietes vorhanden (PLASS, 1966) und stellt den verkieselten Topbereich der "Unreinen Sand- und Tonschichten" dar (SCHÄFER 2000).

Zum Hangenden schließt sich die "Ältere Eisenberger Tonfolge" an. Diese enthält die hochfeuerfesten Tone des Eisenberg-Hettenleidelheimer Grubenfeldes. Sie werden als Ablagerungen eines eozänen Sees gedeutet. In seinen zentralen Teilen kam es zur Ablagerung von reinen Tonen, die lokal bis zu 10 m mächtig werden können. Nach Norden keilen diese Schichten als sandig-schluffige Seerandfazies aus. Sie werden in der Bohrung Ebertsheim mit 6 m, weiter nördlich in der Bohrung Lautersheim 1 mit 3 m Mächtigkeit angegeben.

Der im Hangenden folgende "Grünton" wird als zeitliches Äquivalent des "Lymnänenmergels" betrachtet, weil beide Bildungen Glaukonit-Körner aufweisen (SCHÄFER, 2000). Bei dem sogenannten Lymnänenmergel handelt es sich um einen Kalkmergel, dessen Verbreitungsgebiet im nördlichen Oberrheingraben bis in den Raum Speyer – Landau reicht. In den Bohrungen Lautersheim 1 und Ebertsheim wurde nach SCHÄFER (2000) zum ersten Mal Lymnänenmergel auch im südlichen Mainzer Becken

nachgewiesen. Aufbereitungs- und Wurzelhorizonte belegen ein wiederholtes Trockenfallen im ehemaligen Ablagerungsraum. Bei Ebertsheim schalten sich Tonmergel und Tone in die Kalkmergelfolge ein. Der Grünnton, welcher auch als Rohstoff abgebaut wird, stellt im Raum Eisenberg eine kalkfreie Randfazies eines schwach brackischen Gewässers dar (gleichzeitiges Vorkommen von limnophilen Ostracoden und kalkschaligen Foraminiferen in den Mergeln und Kalksteinen bei Lautersheim und Ebertsheim, SCHÄFER, 2000).



**Abb. 3-6:** Mächtigkeits- und Faziesentwicklung im älteren Tertiär zwischen Eisenberg und Lautersheim (aus SCHÄFER, 2000)

Die "Sandigen Eisenberger Deckentone" (SED, siehe Abb. 3-6), buntgefärbte Tone, sandige Tone und tonige Sande vermutlich obereozänen Alters (SCHÄFER, 2000), schließen sich im Hangenden an. Beckeneinwärts in Richtung Bohrung Lautersheim 1 ist eine deutliche Mächtigkeitszunahme zu verzeichnen. Diese ist auch im Lymnäenmergel vorhanden, was auf synsedimentäre tektonische Ereignisse zurückgeführt wird. Da die "Sandigen Eisenberger Deckentone" keine Hinweise auf brackische Verhältnisse liefern, deutet SCHÄFER (2000) diese vorläufig als lakustrine Sedimente und sieht Ähnlichkeiten zu den "Unteren Pechelbronn-Schichten" (Tab. 3-1).

Die Eisenberger Klebsande folgen im Hangenden der sandigen Deckentone mit einer maximalen Mächtigkeit von 100 m (LAHL, 1971). Sie sind weißgrau oder bräunlichgelb bis grau und zeichnen sich durch ein breites Kornspektrum mit einem Maximum im Fein- bis Mittelsandbereich aus. Nach PLASS (1966) bestehen die schuttstromartigen Einschaltungen (kiesige Komponenten und auch m<sup>3</sup>-große Blöcke), die stellenweise in den Klebsand eingeschaltet sind, aus Buntsandstein, selten auch aus eingekieselten Klebsandblöcken oder Süßwasserquarzit. Quarzit und Kieselschiefer, selten auch Hornsteine, bilden die Gerölle im Kiesbereich. PLASS (1966) beschreibt eckige bis kantengerundete, orangefarbene, sehr selten rötliche Karneole aus der Karneolbank des oberen Buntsandsteins als besonders typische Bildungen. Die Klebsandmächtigkeit nimmt in nördlicher bis nordöstlicher Richtung ab. In der 4 km nordöstlich der Eisenberger Klebsandwerke gelegenen Bohrung Ebertsheim beträgt sie noch etwa 18 m und etwa 1 km nördlich davon (Kernbohrung Lautersheim 1) nur noch 11 m. Bei Lautersheim sind die Sedimente etwas dunkler grau bis graubraun gefärbt, sie führen hier Einschaltungen von kohligen Pflanzenresten (SCHÄFER, 2000). Datierbare Fossilfunde sind aus dem Eisenberger Klebsand bisher nicht bekannt geworden. Es wird jedoch ein obereozänes Alter angenommen, da die sich im Hangenden anschließende Ebertsheim-Formation vermutlich in das untere Unteroligozän (Latdorfium) einzustufen ist (SCHÄFER, 2000). Der Klebsand wird als nichtmarine Schuttfächerablagerung gedeutet und stellt eine in nordöstlicher Richtung schnell auskeilende randliche Lokalfazies im südlichen Mainzer Becken dar.

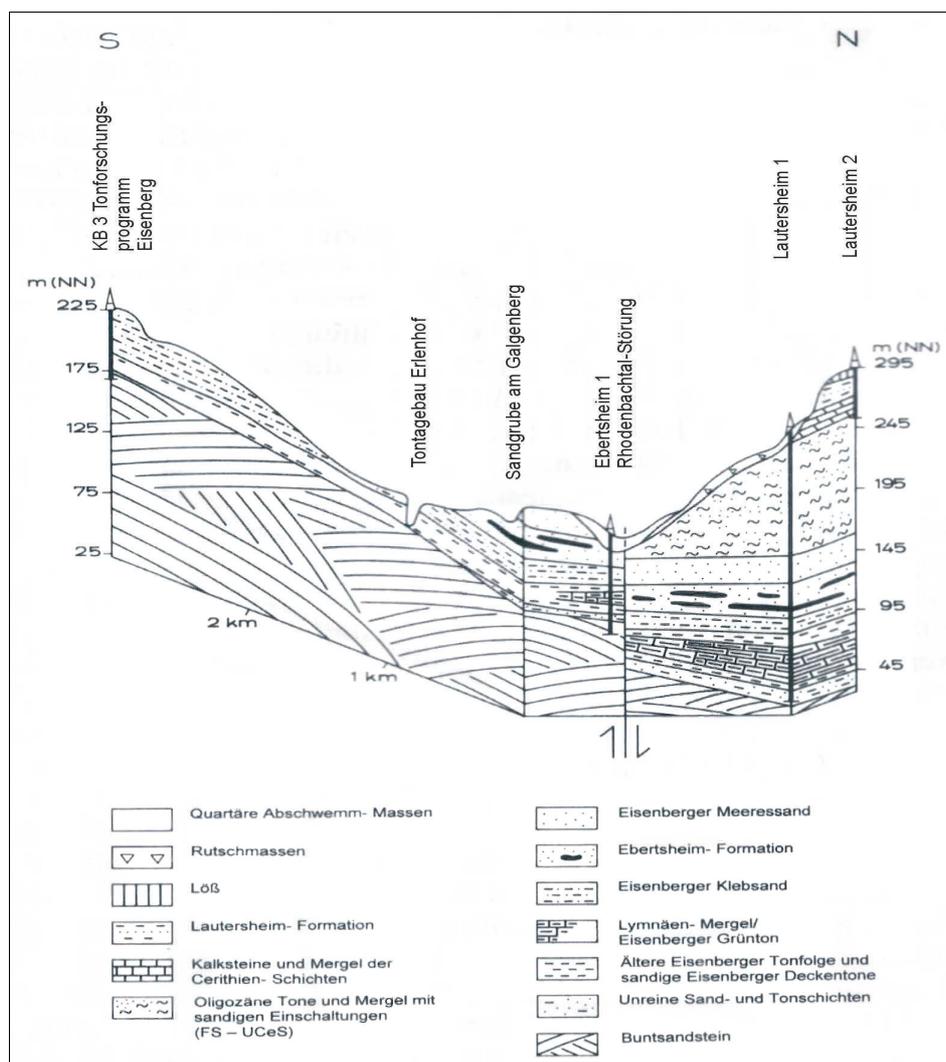
Im Hangenden des Klebsandes zeigen sich in der Kernbohrung Eisenberg 3 ausschließlich quartäre Ablagerungen. In den Bohrungen Lautersheim 1 und Ebertsheim folgt über dem Klebsand die "Ebertsheim-Formation" (Fein- bis Mittelsand mit geringem Feinkornanteil, mit kohligen Einschaltungen, Pflanzenhäcksel oder auch FeS<sub>2</sub>-Konkretionen, auch geringmächtige Ton- bis Schluffhorizonte). Der Anteil organischer Substanz in diesen Quarzsanden nimmt in Richtung Norden deutlich ab. Dort zeigt diese Formation einige tonige bis klebsandartige Horizonte von dunkler Farbe. Ein frühes unteroligozänes Alter wurde durch Pollen- und Sporenuntersuchungen bestätigt (SCHÄFER 2000). Es soll sich um eine küstennahe Fazies der Mittleren Pechelbronn-Schichten handeln (einige Äquivalente der Oberen Pechelbronner Schichten sind möglicherweise auch vorhanden, SCHÄFER, 2000).

Oberhalb setzt der "Eisenberger Meeressand" ein. Als Ablagerungsmilieu kommt ein flacher Litoralbereich in Frage, entlang einer ehemaligen Buntsandsteinküste.

Im Hangenden folgt der sogenannte "Fischschiefer" (Mittlerer Rupelton; grau bis olivgrüner Ton mit gelbbraun verwitterten  $\text{FeS}_2$ -Konkretionen; nicht selten Funde von Fischresten). Darüber schließen sich die "Zwischenschichten" an ("Oberer Rupelton" = "Cyrenenmergel"). An ihrer Basis sind diese Ablagerungen vollmarin, zum Hangenden hin spiegeln sie brackische Verhältnisse (bis ausgesüßtes Milieu) wider.

Die "Unteren" und "Mittleren Cerithien-Schichten" folgen (marine und später wieder brackische Ablagerungsbedingungen). In der Kernbohrung Lautersheim 2 wurden darüber die "Oberen Cerithien-Schichten" erbohrt (brackisch-marine Kalksteine und Mergel). Darüber folgt in Lautersheim 2 die sogenannte "Lautersheimer-Formation" (Wechselagerung von fluviatilen und limnischen Tonen, Sanden und tonigen Sanden).

In Abb. 3-7 ist ein schematisiertes geologisches Profil dargestellt, das die Lagerungsverhältnisse und die Tektonik im Eisenberger Becken widerspiegelt.



**Abb. 3-7:** Schematisiertes geologisches Profil von Eisenberg nach Lautersheim (zehnfach überhöht, aus SCHÄFER, 2000)

Im Raum Eisenberg fallen die tertiären Sedimente mit 4-7° in Richtung Norden ein (Eisenberger Scholle). Entlang einer etwa E-W verlaufenden Störung im Rodenbachtal sind diese um ca. 35m abgesunken (Lautersheimer Scholle). Hier beträgt das Einfallen nur noch <1°. Die starke Mächtigkeitszunahme des Lymnänenmergels wird auf synsedimentäre Absenkung der Buntsandsteinoberfläche im Bereich der Lautersheimer Scholle zurückgeführt, wodurch auch die Sandigen Eisenberger Deckentone mächtiger entwickelt sind. Das Eisenberger Becken wird, entgegen früherer Betrachtungen, als randliche Hochscholle (Eisenberger Scholle) im südwestlichsten Teil des Mainzer Beckens angesehen (SCHÄFER 2000).

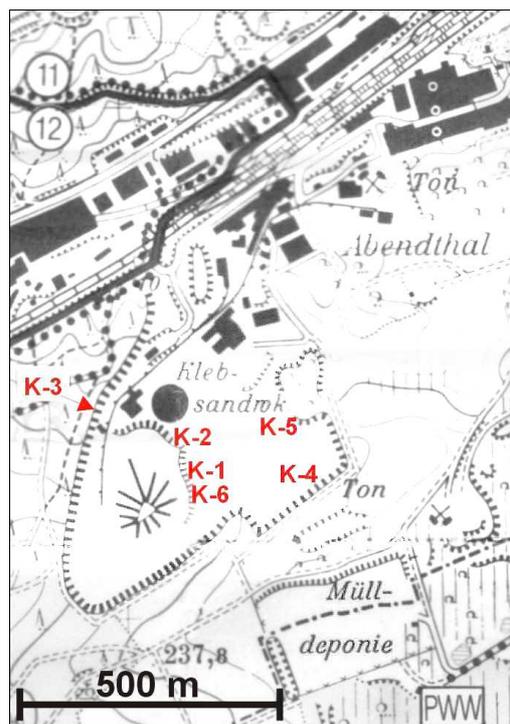
## 4 Probenmaterial und Probenvorbereitung

In der den Eisenberger Klebsandwerken (EKW) angeschlossenen Klebsandgrube "Katzenberg" wurden 15 Proben genommen (K-Serie). Aus dem direkten Umfeld der EKW bis ca. 6 km entfernt stammen 16 Sandsteinproben (S-Serie).

### 4.1 Klebsandproben (K-Serie)

Die Klebsandproben wurden aus verschiedenen Bereichen des Abbaubereiches genommen (siehe Abb. 4.1 und Tab. A-2 im Anhang).

Alle Proben aus dem Klebsandbecken tragen die Bezeichnung "K" und eine Nummerierung (K-1 bis K-6).



**Abb. 4-1:** Vergrößerter Ausschnitt aus der Topographischen Karte Grünstadt und Leininger Land (1:25000) mit ungefährender Lage der Proben K-1 bis K-6 in der Klebsandgrube "Katzenberg"

An Punkt K-3 wurden 5 Proben genommen. Es handelt sich um anstehenden, verwitterten weißen Sandstein in einem Aufschluß direkt angrenzend und oberhalb des Abbaus.

Dieser Sandstein wurde mit in die Klebsand-Probenserie gestellt, obwohl er nicht aus dem Tagebau der EKW stammt. Die Auswertung der Diffraktogramme und v.a. der RFA-

Analysen (Abschnitt 6.2.1) ergab jedoch einen eindeutigen genetischen Zusammenhang zwischen diesem weiß-grauen Sandstein und dem Klebsand, so dass er zur einfacheren Übersicht mit in diese Probenserie gestellt wurde. Feste Sandsteinbänke, ca. 20 bis 30 cm mächtig, sind hier durch inkompetentere Lagen getrennt (siehe Tab. A-2 "Probenmaterial"). Bei Proben K-1, K-2 sowie K-4 bis K-6 handelt es sich um "Klebsand", d.h. um feinsandiges Lockermaterial hellbeiger Farbe. An Probenahmepunkt K-1 wurde zusätzlich eine Probe aus einer braunen, eisenreicheren schmalen Lage genommen (K-1b).

Außerdem wurden 4 weitere Proben genommen, bei denen es sich nicht um anstehendes Material handelt (K-01 bis K-04). Probe K-01 = gesiebter Klebsand (<2mm) aus dem auf dem EKW-Gelände befindlichen Außenlager, K-02 = weißer Sandstein-Lesestein im Klebsandbecken, K-03 = ufernaher Schlick in einem kleinen Absetzbecken, K-04 = gleiches Becken, etwa 1m weiter vom Ufer entfernt.

Die grubenfeuchten Klebsandproben wurden bei ca. 50°C im Trockenschrank getrocknet, um eventuell vorhandene wasserhaltige (quellfähige) Tonminerale nicht durch zu hohe Temperaturen zu zerstören. Anschließend wurde von jeder Probe ein kleiner Teil von Hand vorsichtig im Achatmörser gemahlen. Aus dem gemahlene Anteil wurden Pulverpräparate angefertigt und gemessen, um den Gesamtmineralbestand zu bestimmen.

In ersten röntgendiffraktometrischen Aufnahmen erwies sich der Eisenberger Klebsand als mineralogisch homogen, so dass als Ausgangsprobe für weiterführende Untersuchungen (Korngrößenanalyse, Herstellung von Texturpräparaten, optische Methoden, CSA-Analysen, CEC- und BET-Bestimmungen) Probe K-6 herangezogen wurde, weil es sich hier um einen neuen Abraumanschnitt handelte. Die Probe K-6 wurde in drei (Fünfliter-) Eimer gefüllt, danach im Probenteiler homogenisiert und anschließend in die verschiedenen Korngrößenklassen fraktioniert (Kap.4.1.2). Aus dem homogenisierten Klebsand wurden 175 verschiedene Röntgen-Diffraktometeraufnahmen angefertigt. Es handelt sich um Pulver- und Texturpräparate verschiedener Korngrößenfraktionen mit und ohne vorherige Abtrennung des amorphen Eisens (vgl. Kap. 4.1.1), mit Ethylenglycol bzw. Glycerin und DMSO (Dimethylsulfoxid) behandelte Texturen, im Muffelofen bei 550°C gebrannte und mit verschiedenen Kationen belegte Proben (siehe Abschnitt 5.1).

### 4.1.1 Eisenoxid-Entfernung

Eisenoxide können als Kittsubstanz zwischen den Tonteilchen auftreten (MEHRA & JACKSON, 1960, TRIBUTH & LAGALY, 1986, MOORE & REYNOLDS, 1997). Da sie aber eventuell auch ein besonderes rheologisches Verhalten bewirken und die mineralogische Zusammensetzung des Klebsandes maskieren (MCKYES ET AL., 1974), müssen sie entfernt werden.

Die Entfernung der Eisenoxide durch Reduktion mit Natriumdithionit wurde von MEHRA & JACKSON (1960) eingeführt. Citratkomplexe halten die entstandenen  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen in Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat in Lösung ( $\text{pH} = 7,3$ ), auch Aluminium- und Manganoxide werden gelöst. Die Reduktion wird durch einen Farbumschlag von braun nach grau sichtbar.

15 g Probe (K-6) wurden in einem 100 ml Becherglas mit 50 ml 0,3-molarer Natriumcitratlösung (tri-Natriumcitrat-2-hydrat) und 10 ml 1-molarer  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung versetzt. Nach Erwärmung der Suspension im Wasserbad auf  $80^\circ\text{C}$  und anschließender Zugabe von 3 g festem Natrium-Dithionit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) folgte eine Minute kontinuierlichen Rührens. Danach wurde die Suspension 30 Minuten bei  $75 - 80^\circ\text{C}$  gehalten und gelegentlich umgerührt. Nach deren Abkühlung erfolgte die Zugabe von 10 ml gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung sowie

10 ml Aceton. Die Suspension wurde unter Rühren erneut erwärmt - jedoch nicht höher als etwa  $50^\circ\text{C}$ , um das Aceton (Siedepunkt =  $56,2^\circ\text{C}$ ) nicht zu vertreiben sowie ein Überkochen zu verhindern - und anschließend 5 min. bei 1600 bis 2200 Umdrehungen/min. zentrifugiert. Der klare Überstand wurde in einen 500 ml Kolben dekantiert und für photometrische Fe-, Si- und Al-Bestimmungen aufbewahrt.

Der Rückstand erfuhr folgende Behandlung: Waschen mit Natrium-Citratlösung, gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung und Aceton im erwärmten Wasserbad, Zentrifugieren, Dekantieren des klaren Überstandes in denselben Kolben (wie oben).

Im Anschluß wurde der Rückstand nochmals mit  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen, dreimal mit Wasser (bidest) gespült und zentrifugiert. Zwecks  $\text{NaCl}$ -Entfernung folgte ein mehrmaliges Waschen des Rückstandes mit einer Mischung aus Ethanol und Wasser im Verhältnis 50:50 - so oft, bis im Überstand nach dem Zentrifugieren keine  $\text{Cl}^-$ -Ionen mehr nachzuweisen waren (Prüfung mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung).

Anschließend wurde im Wechsel einige Minuten mit Wasser zentrifugiert und dekantiert bis der Überstand trüb blieb, d.h. das Salz, das die Suspension flokkulieren ließ, wurde entfernt und eine ausreichende Dispergierung erreicht.

Die Suspension wurde mit Wasser auf 200 ml aufgefüllt und kurz mit Ultraschall behandelt.

#### 4.1.2 Korngrößenfraktionierung

Eine Trennung der verschiedenen Kornklassen in der Tonfraktion setzt voraus, dass sich die Teilchen im Schwere- bzw. Zentrifugalfeld unabhängig voneinander bewegen. Dazu muss die Suspensionsdichte unter einem Grenzwert bleiben (5 g/l) und die Teilchen dürfen nicht miteinander verklebt sein (z.B. durch organische Stoffe oder Eisenoxidpartikel). Die meisten Tone enthalten  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen, welche benachbarte Tonteilchen "verbrücken" können. Diese Ionen müssen durch  $\text{Na}^+$ -Austausch entfernt werden, um stabile kolloidale Dispersionen für die Korngrößentrennung zu erhalten. Auch Karbonate müssen zerstört werden, da sie zweiwertige Kationen nachliefern können. Zur Vorgehensweise bei diesen Behandlungen und Berechnung der Fall- und Zentrifugierzeiten bei der Korngrößentrennung siehe Tributh & Lagaly (1986).

Der Eisenberger Klebsand enthält kaum Kohlenstoff (siehe CSA-Analysen), so dass auf eine Humus- und Karbonatzerstörung verzichtet wurde. Nach der Eisenoxidentfernung und Ultraschallbehandlung wurde der Klebsand (Probe K-6) mittels Naßsiebung in verschiedene Korngrößenklassen fraktioniert (> 2 mm, 2 mm – 630  $\mu\text{m}$ , 630– 200  $\mu\text{m}$ , 200– 63  $\mu\text{m}$ , <63  $\mu\text{m}$ ).

Die Korngrößenklasse <63  $\mu\text{m}$  wurde – ebenfalls nach Ultraschallbehandlung – in verschiedenen Schritten weiter unterteilt in 63 – 2  $\mu\text{m}$  und <2  $\mu\text{m}$  (Atterberg-Trennung) sowie 2 – 0,6  $\mu\text{m}$ , 0,6 – 0,2  $\mu\text{m}$  und <0,2  $\mu\text{m}$ , wobei mit der Abtrennung der jeweils kleinsten Kornfraktionen begonnen wurde. Die Aufspaltung der Kornklasse <2  $\mu\text{m}$  und Abtrennung der Korngrößenfraktion <0,2  $\mu\text{m}$  erfolgte mithilfe der Zentrifugen HERMLE ZK 630 (Eppendorf) sowie "Bactifuge" der Firma Heraeus Christ. Die Suspensionsdichte wurde auf 5 g/l gehalten und der pH-Wert der Suspension wurde auf 7 bis 7,5 eingestellt. Darauf ist besonders zu achten, da frisches destilliertes Wasser einen pH-Wert <6,5 aufweist. Unter diesen Bedingungen aggregieren die Tonteilchen, da Protonen bevorzugt an den Kristallrändern adsorbiert werden und es zu elektrostatischen Anziehungen zwischen den positiv geladenen Kanten und den negativ geladenen Flächen kommt. Auf

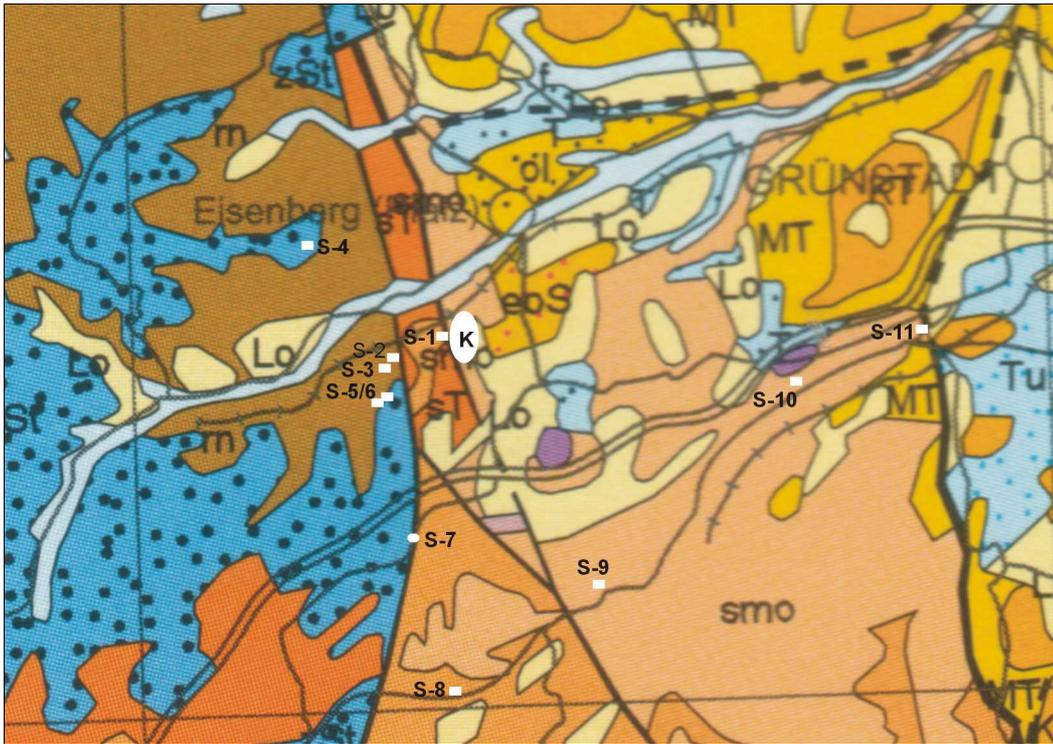
die Zugabe von Dispergierungsmitteln konnte wegen der Abwesenheit verbrückender zweiwertiger Kationen und der geringen Suspensionsdichte verzichtet werden (JASMUND & LAGALY, 1993). Ferner muß bei Verwendung von Zentrifugen zur Korngrößentrennung darauf geachtet werden, dass diese mit frei schwingendem Einsatz ausgestattet sind (kein feststehender Winkelarbeitskopf) und mit einer Kühleinrichtung versehen sind, damit die Bedingungen bei der Korngrößentrennung konstant gehalten werden können (TRIBUTH & LAGALY, 1986). Nach der Abtrennung des Überstandes (Feinkorn) wurde dieser mit gesättigter NaCl-Lösung versetzt und zwecks Koagulierung der Tonpartikel über Nacht stehen gelassen. Danach konnten der klare Überstand abgesaugt werden und das verbleibende Tonmaterial mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen werden. Dies geschah durch Aufschütteln des Tons mit destilliertem Wasser und nachfolgendes Zentrifugieren (circa 5 Minuten bei 2000 Umdrehungen/Minute) und Dekantieren des klaren Überstandes, so lange, bis der Überstand trüb blieb.

Für EDX-Aufnahmen am REM wurden unbehandelte Proben herangezogen, die Fraktionierung der Korngrößen erfolgte ohne Dispergierungsmittel, was zwar zu einem erheblichen Zeitaufwand führte, jedoch sind auf diese Weise keinerlei störende Fremdeinträge bei den chemischen Analysen zu erwarten.

## **4.2 Sedimente außerhalb des Klebsandbeckens (S-Serie)**

Die Proben S-1 bis S-11 stammen aus der näheren Umgebung des Klebsandbeckens bzw. aus Aufschlüssen, die einige km entfernt lagen (siehe Abb.4.2). Es handelt sich vornehmlich um Sandsteine (siehe Probenbezeichnung im Anhang), eine Probe wurde von einem lockeren Feinsand genommen (S-1). An Probenpunkt S-4 wurden zwei Proben aus unterschiedlichen Sandsteinbänken genommen (S-4a+b, beide konglomeratisch, b = feineres Material über a, siehe Probenbezeichnung in Tab. A-2). Zwei weitere Proben wurden im Aufschluß S-4 aus einem braunen "Eisenband" genommen (sekundäre hydrothermale, im Ausstrich bandartige Ausfällung eisenreicher Phasen entlang von Klüften, welche den Sandsteinaufschluß quer zu den Schichten durchziehen, S-4c+d).

Auch Aufschluß S-7 ist unterteilt in S-7a bis S-7c. Probe S-7a wurde westlich der Straße von Hettenleidelheim nach Carlsberg vom Straßeneinschnitt genommen (bei S-7 NNE-SSW-verlaufende Straße in Abb. 4.2), S-7b und c östlich davon.



**Abb. 4-2:** Vergrößerter Ausschnitt (1:100.000) aus der Geologischen Übersichtskarte Rheinland-Pfalz; eingetragen sind die Herkunftsorte der Proben S-1 bis S-11, sowie das Klebsandlager (K)

Die Proben S-7b und S-7c entstammen einem mächtigen Aufschluß gegenüber der Straße (kleine Straße führt links Richtung "Burg Altleiningen", hier direkt an der Kreuzung, diese ist in Abb. 4.2 nicht verzeichnet). Alle Proben aus S-7 sind weiße Sandsteine, wobei S-7b aus einer von mehreren harten, herausstehenden Bänken mit Oszillationsrippeln entstammt, 7c ist ein feinerer, eher lockerer Sandstein, der zwischen den Bänken ansteht. S-8 bis S-11 sind Sandsteinproben, die direkt an der Straße Altleiningen Richtung Neuleiningen im Leiningertal genommen wurden.

Die im Gelände genommenen S-Proben wurden luftgetrocknet, im Backenbrecher grob zerkleinert und nachfolgend in einer Achat-Scheibenschwingmühle gemahlen, bevor sie den folgenden Untersuchungsmethoden zugeführt wurden.

## 5 Untersuchungsmethoden

### 5.1 Mineralbestand

#### 5.1.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur Bestimmung des Mineralbestandes wurden röntgendiffraktometrische Phasenanalysen an Pulver- und Texturpräparaten durchgeführt. Die Messungen erfolgten vornehmlich an den Siemens-Geräten "Kristalloflex D 500" und "D5000". Einige Aufnahmen wurden auch mit dem Philips-Diffraktometer "PW 1390" angefertigt.

**Tab. 5-1:** Messbedingungen der XRD-Untersuchungen

	Analysenbedingungen Siemens-Kristalloflex D 500 und D5000	Analysenbedingungen Philips-PW 1390
Röntgenstrahlung	CuK <sub>α1</sub> , monochromatisch	CuK <sub>α1</sub> , monochromatisch
Wellenlänge	1,5405 Å	1,5405 Å
Anodenspannung	45 kV	45 kV
Kathodenstrom	25 mA	25 mA
Winkelbereich 2θ	2-22°, 2-62°, 2-63° und 3-63°	3-23° bzw. 3-63°
Goniometergeschwindigkeit	0,5°/min und 1°/min (kontinuierliche Messungen nur D 500), Schrittweite: 0,01°, 1,2 sec / Schritt (Stepscan-Betrieb)	0,5°/min und 1°/min (kontinuierliche Messung)

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie ist es möglich, mineralogische Phasen zu bestimmen. Röntgenstrahlen werden unter sich kontinuierlich verändernden Einfallswinkeln auf die Probe gelenkt. An Kristallgittern von in der Probe enthaltenen Mineralen wird diese Strahlung gebeugt, solange die Bragg'sche Gleichung erfüllt ist (KLEBER, 1990):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

mit:

n = Beugungsordnung (ganze Zahl)

λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung

d = Abstand der Netzebenen

θ = Glanzwinkel = 90°-Reflexionswinkel

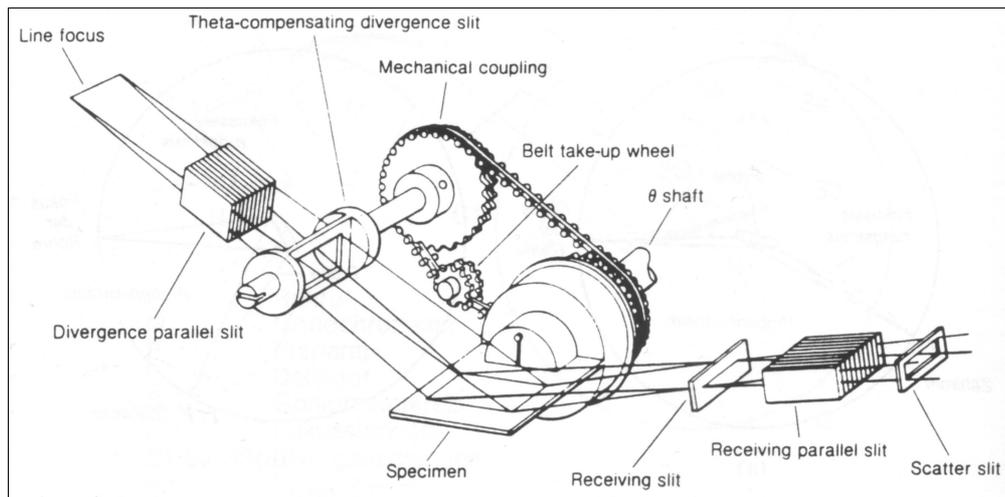
Röntgenbeugung bei vorgegebener Wellenlänge ( $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung = 1,5405 Å) und Einfallswinkel liefern den mineralspezifischen Gitterebenenabstand des reflektierenden Minerals. Durch Integration über die Peakflächen kann ein Diffraktogramm quantifiziert werden.

Alle röntgenographischen Texturaufnahmen wurden an einem Gerät des Typs *D500* der Firma Siemens im Institut für Mineralogie und Geochemie (IMG) der Universität Karlsruhe angefertigt. Das Diffraktometer ist mit einer automatischen Divergenzblende ausgestattet, die trotz unterschiedlicher Glanzwinkel immer die gleiche Probenfläche bestrahlt. Die Benutzung einer automatischen Blende hat im Vergleich zu feststehenden Blenden-Systemen den Vorteil, dass die Diffraktogramme im Anfangswinkelbereich keine hohe Untergrundstrahlung zeigen. Das bestrahlte Volumen ändert sich hierdurch jedoch kontinuierlich, welches bei fester Blende und dicken Proben nicht der Fall ist (ALLMANN, 2003). Mit variabler Blende ändert sich auch die Eindringtiefe in die Probe kontinuierlich, so dass bei dicken Proben (dicker als die effektive Eindringtiefe) mit steigendem  $2\theta$  das bestrahlte Volumen und somit die Intensität der abgebeugten Strahlung bei automatischer Divergenzblende zunimmt.

Die Messanordnung mit variabler Blende wurde für Texturpräparate gewählt, da die Intensitätszunahme positiven Einfluss auf die Bestimmung der Mineralphasen nimmt. Außerdem ist die Dicke der Texturpräparate so gering, dass das Volumen der bestrahlten Probe bei kleinen Winkeln nur unerheblich kleiner ist als bei großen.

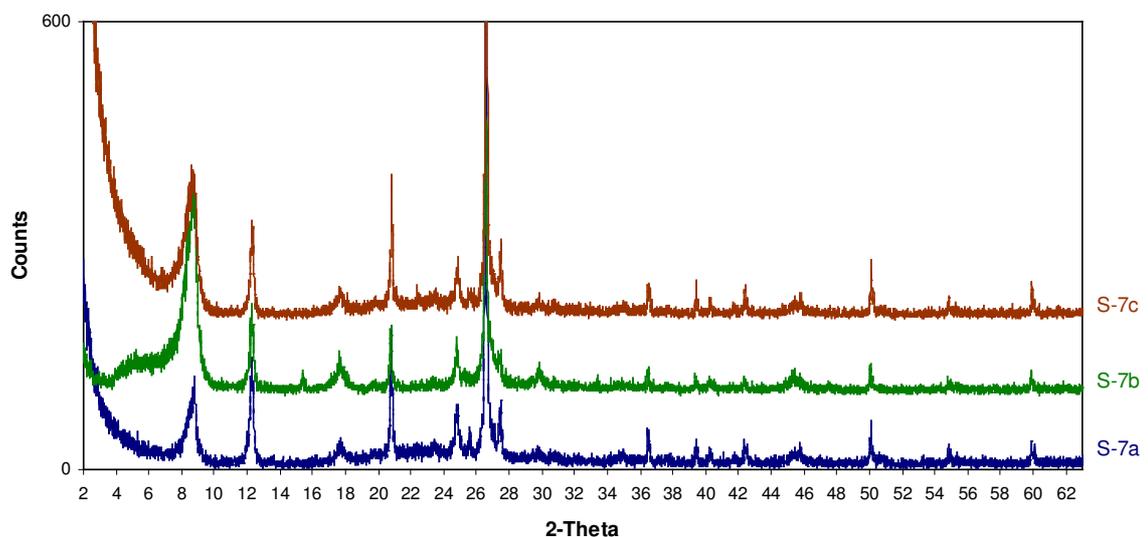
Das Gerät ist außerdem mit einer sogenannten Soller-Blende ausgestattet. Sollerblenden bestehen aus einem parallel angelegten Stapel dünner Bleche, welche die seitliche (axiale) Divergenz des Röntgenstrahls einschränken.

Abb. 5-1 zeigt die Funktionsweise einer variablen Divergenzblende und die Position der Soller-Blenden (bei Anwesenheit eines Sekundärmonochromators, der die seitliche Divergenz ebenfalls einschränkt, wird auf der Detektorseite meist keine Sollerblende verwendet).

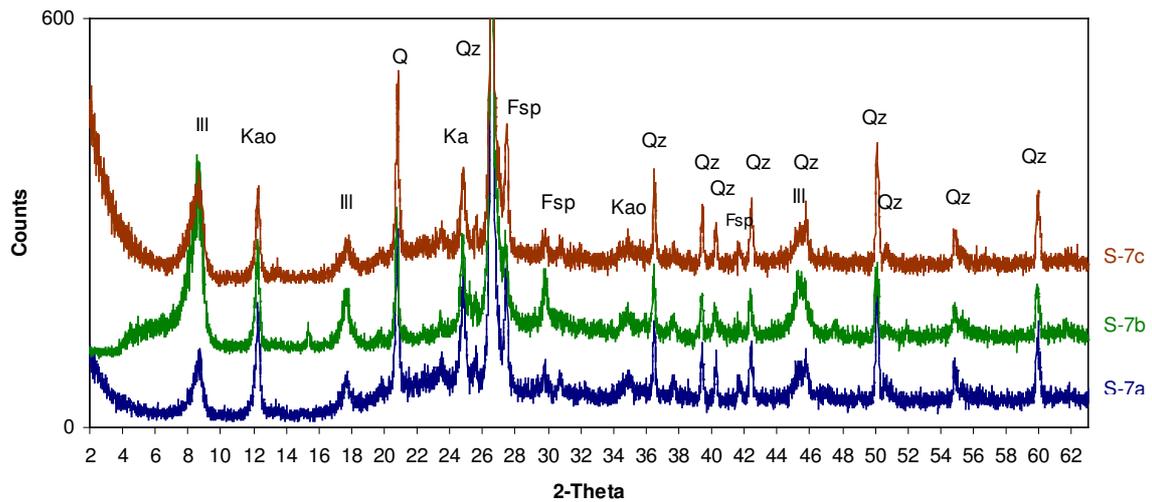


**Abb. 5-1:** Mechanische Kopplung eines variablen Divergenzschlitzes mit der  $\theta$ -Drehung der Probe (aus Allmann, 2003)

Die folgenden Abbildungen (Abb-5-2a und b) zeigen einen Vergleich der Messergebnisse des Siemens-D500 (am Institut für Mineralogie und Geochemie, IMG, Universität Karlsruhe ein Gerät mit integriertem variablen Blendensystem) und des Siemens-D5000 (Wasser- und Geotechnisches Institut, WGT, Forschungszentrum Karlsruhe), welches feststehende Blenden besitzt. Gemessen wurde unter gleichen Bedingungen (Step-Scan,  $0,01^\circ$  Schrittweite, 1,15 sec/Schritt). Am D500 (variables Blendensystem) zeigen die Peaks mit zunehmendem Winkel stärkere Intensitäten.

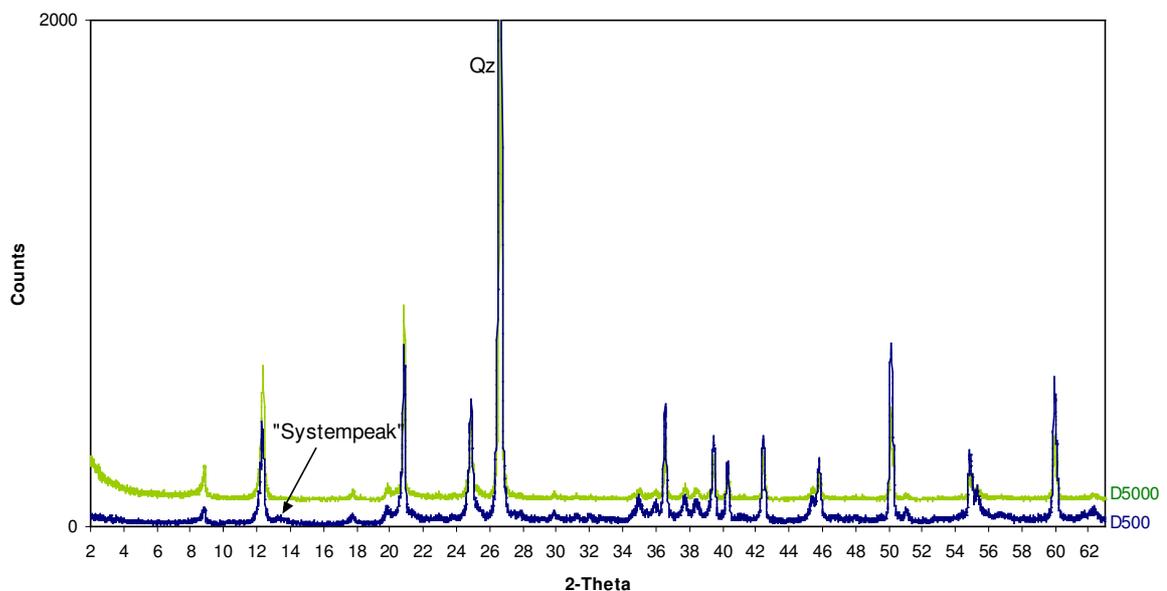


**Abb. 5-2a:** Diffraktogramme der Texturpräparate der Proben S-7 gemessen am D5000 (Firma Siemens, siehe Erläuterungen im Text); Offset 100 Counts



**Abb. 5-2b:** Vergleich zu Diffraktogrammen in Abb. 5-2a; Texturpräparate der Proben S-7 gemessen am *D500* (Siemens)

Die Diffraktogramme der Pulverpräparate wurden mit dem *D5000* erstellt. Es wurden Probenträger verwendet, die große Probenmengen fassen, was am *D500* scheinbar dazu führt, dass bei großem prozentualem Anteil eines Minerals in der Probe im Diffraktogramm ein Peak auftaucht, der dem doppelten Wert des Gitterebenenabstandes des Hauptreflexes dieses Minerals entspricht (siehe folgende Abbildungen, vgl. Abb. 6-8).



**Abb. 5-3:** "Systempeak" bei etwa  $6,6 \text{ \AA}$  = doppelter  $d$ -Wert des Quarz-Hauptreflexes bei  $3,34 \text{ \AA}$  ( $26,6^\circ$  2-Theta) gemessen am Siemens-Diffraktometer *D500* (unteres Diffraktogramm, Probe K-1b); im Vergleich dieselbe Probe am *D5000* gemessen (oberes Diffraktogramm)

### 5.1.1.1 Herstellung der Texturpräparate

Um die Tonminerale qualitativ zu bestimmen, wurde von der Klebsandprobe K-6 und von den unterschiedlichen Kornfraktionen dieser Probe (mit und ohne vorherige Eisenabtrennung mittels Natrium-Dithionit, siehe Abschnitt 4.1.1) 120 Texturpräparate hergestellt. In Texturpräparaten werden die (00X-) Basisreflexe der Tonminerale verstärkt, weil diese durch ihren blättrigen Habitus viel langsamer sedimentieren und sich parallel zur Unterlage anordnen. Quarz dagegen sinkt schneller ab und wird dann von den Tonblättchen verdeckt.

Die Proben wurden aufgeschlämmt, nachdem sie nur leicht zerdrückt und nicht gemahlen wurden. Dieser Schritt ist wichtig, da es auch durch starke mechanische Beanspruchung zu einer Zerstörung der Tonmineralstruktur kommen kann (MOORE & REYNOLDS, 1997). Einige Sekunden Ultraschallbehandlung und ein Aufschütteln folgten, dann wurden aus den Suspensionen Texturpräparate angefertigt. Zu deren Herstellung wurde mit einer Pipette 1 ml von jeder Suspension abgenommen und auf einen kleinen Glaträger getropft. Die Präparate wurden an der Luft getrocknet, danach gemessen.

### 5.1.1.2 Ethylenglycol- und Glycerin-Behandlung der Tonminerale

Die quellfähigen Tonminerale lagern Ethylenglycol in ihre Zwischenschichträume ein, wodurch diese auf einen für das jeweilige Mineral charakteristischen Gitterebenenabstand aufweiten (vgl. BRINDLEY & BROWN, 1984). Die Texturpräparate müssen in der Dampfphase belegt und aufbewahrt werden, da dieser Komplex unter Raumbedingungen nicht stabil ist.

Von Klebsandprobe K-6 und den aus dieser gewonnenen Korngrößenfraktionen wurden bereits getrocknete Texturpräparate über Nacht im Trockenschrank bei 60°C über Ethylenglycol gehalten und unmittelbar danach geröntgt.

Mit Glycerin weiten die Basisabstände der Tonminerale etwas stärker auf, so dass z.B. die Interferenzen der Smektite, die mit Glycerin bei 17,7 Å auftreten (siehe Tab. 5-2), mit Ethylenglycol zwischen 16,9 und 17,1 Å zu finden sind (TRIBUTH & LAGALY, 1989). Da Glycerin einen Siedepunkt von 290° C aufweist, kann das Präparat für Kontrollaufnahmen unbegrenzte Zeit gelagert werden.

Die Glycerin-Behandlung der Texturpräparate erfolgte in der Dampfphase im Ofen, 24 Stunden bei 60 °C.

### 5.1.1.3 Nachweis von Chlorit neben Kaolinit

Von einigen Proben wurde ein weiteres Präparat angefertigt, damit eventuell vorhandener Chlorit, dessen Röntgenreflexe vom Kaolinit verdeckt werden, identifiziert werden konnte. Die Texturen wurden bei 550°C drei Stunden lang im Ofen gebrannt. Durch diese Behandlung wird die Struktur des Kaolinit zerstört, und damit verschwinden die Reflexe des Minerals im Röntgendiffraktogramm, wohingegen die des Chlorits erhalten bleiben. Chlorite werden erst oberhalb 600°C zerstört, so dass es durch das Brennen bei 550°C möglich ist, die beiden Minerale zu unterscheiden. Dies gilt nicht für Fe-reiche Endglieder der Chlorite, diese können den Brenntemperaturen eventuell auch nicht standhalten und somit nicht identifiziert werden.

### 5.1.1.4 CaCl<sub>2</sub>- und KCl-Belegung der Tonminerale

Die Basisabstände der Tonminerale sind abhängig vom Kationenbelag und Wasserdampf-Partialdruck (TRIBUTH & LAGALY, 1989). In der Regel wird eine Ca<sup>2+</sup>-Belegung durchgeführt. In Tabellen werden die Basisabstände der Tonminerale in Abhängigkeit von der jeweiligen Kationenbelegung angegeben (siehe Tab. 5-2).

**Tab. 5-2:** Einige intrakristalline Reaktionen als diagnostische Verfahren (aus JASMUND & LAGALY, 1993)

Reaktion	Mineral	Schichtabstand (Å)	
Einlagerung von DMSO (Hydrazin)	Kaolinit	11,2 (10,4)	
	Halloysit	11,2 (ca. 10,2)	
	Chlorit	keine Reaktion	
	Serpentinminerale	keine Reaktion	
Auswaschen der Einlagerungsverbindung	Kaolinit	7,2	
	Halloysit	10,0	
Solvation mit Ethylenglycol, Ca <sup>2+</sup> -Belegung	Smectite	16,6 -17,1	
	Vermiculite	16,1 -16,2	
Solvation mit Glycerin, Ca <sup>2+</sup> -Belegung	Smectite	17,6 -18,0	
	Vermiculite	14,3 ; 17,6	
Umsetzung mit KCl-Lösung, feucht	0,1 M	Smectite	12 - ∞
		Vermiculite	10,2 -11
	0,5 M	Smectite	12 -13
		Vermiculite	10,2 -11

Eine K<sup>+</sup>-Belegung führt zur Kontraktion der Basisabstände einiger Tonminerale auf charakteristische Werte (Tab. 5-2).

Die Fraktionen  $<2 \mu\text{m}$  und  $<0,2 \mu\text{m}$  des Klebsandes wurden viermal mit einer  $\text{CaCl}_2$ -Lösung (1 n) geschüttelt und zentrifugiert, danach einmal mit destilliertem Wasser gewaschen. Von dieser  $\text{Ca}^{2+}$ -Tonsuspension wurde ein Teil abgenommen und mit einer  $\text{KCl}$ -Lösung behandelt (viermaliges Umsetzen mit 0,1 n Lösung). Es folgte einmal Waschen mit destilliertem Wasser. Aus diesen Suspensionen wurden Texturpräparate angefertigt und gemessen.

#### 5.1.1.5 Interkalation mit Dimethylsulfoxid (DMSO)

Diese Reaktion kann zur Unterscheidung von Mineralen mit einem  $7,13 \text{ \AA}$ -Basisreflex herangezogen werden. Kaolinit und Halloysit weiten mit DMSO auf  $11,1 \text{ \AA}$  auf, Chlorit reagiert nicht. Nach Auswaschen des DMSO kann zwischen Kaolinit und Halloysit unterschieden werden, da Kaolinit nach dem Entfernen von DMSO auf  $7,13 \text{ \AA}$  zurückgeht, Halloysit dagegen nur auf  $10,2 \text{ \AA}$  (siehe TRIBUTH & LAGALY, 1989 und Tab. 5-2), was beim Eisenberger Klebsand wegen des anwesenden Illits bei  $10 \text{ \AA}$  zu Überlagerungen der Reflexe führt. Zur Unterscheidung zwischen Kaolinit und Halloysit wurde daher die Einlagerung von Formamid herangezogen (siehe Abschnitt 5.1.1.6; hier folgen die Halloysit- und Illit-Peaks nicht so dicht aufeinander).

Etwa 10 ml einer Suspension der Fraktion  $<2 \mu\text{m}$  des Eisenberger Klebsandes mit DMSO wurden bei  $70^\circ \text{C}$  in einem offenen Becherglas 48 Stunden im Trockenschrank gehalten. Durch Schütteln wurde das Glas mehrmals gut durchmischt. Danach wurde der Ton abzentrifugiert und im feuchten Zustand gemessen.

#### 5.1.1.6 Unterscheidung von Kaolinit und Halloysit mittels Formamid

Die Einlagerung von Formamid findet beim Halloysit viel schneller statt (innerhalb einer Stunde) als beim Kaolinit (mehrere Stunden bis Tage), wodurch beide Minerale in einem Mineralgemisch schnell und einfach unterschieden werden können (CHURCHMAN ET AL., 1984 und CHURCHMAN, 1990).

Ein dickes Texturpräparat wird hergestellt (aus Suspension großer Dichte) und nach Lufttrocknung über den  $10$ - und  $7 \text{ \AA}$ -Bereich geröntgt, wobei über die beiden Randbereiche etwas weiter gescannt wird, um den Untergrund festlegen zu können. Nachfolgend wird die Textur mit einigen Tropfen Formamid angefeuchtet und nach 20 – 30 Minuten erneut gemessen. Wenn Halloysit vorhanden ist, erscheint ein Röntgenreflex

bei 10,4 Å, wohingegen Kaolinit nicht aufweitet. Um den Halloysit-Gehalt neben vorhandenem Illit (= 10 Å) festzustellen, wird ein weiteres Texturpräparat wie oben beschrieben behandelt, danach für mindestens 15 Minuten bei 110° C im Ofen getempert und nach Abkühlen gemessen. Der Halloysit-Reflex geht durch diese Behandlung auf 7 Å zurück, der Illit-Peak bleibt bestehen, so dass die Intensität des 10 Å-Reflexes nach Trocknung von der des gequollenen Präparates subtrahiert werden kann, um die Halloysit-Menge zu bestimmen.

### 5.1.2 Differenzthermoanalyse (DTA) und dynamische Differenzkalorimetrie (DDK bzw.DSC)

Die Thermoanalyse wurde als ergänzende Methode zur Tonmineralcharakterisierung herangezogen. Sie ist gut geeignet, um die in der XRD auftretenden Schwierigkeiten der Chlorit-/Kaolinit-Differenzierung zu beheben. Mit dieser Methode (DTA) werden energetische Umwandlungen durch Messung der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz während des Aufheizens der Proben erfasst. Simultan werden Gewichtsverluste thermogravimetrisch ermittelt. Endotherme Effekte sind gebunden an Phasenübergänge, Dehydratationen, Reduktionsprozesse und einige Arten von Zersetzungsreaktionen. Exotherme Prozesse hingegen werden durch Kristallisationsreaktionen und Oxidationsprozesse verursacht. Wie bei der DTA wird auch bei DSC-Messungen eine Temperaturdifferenz zwischen Proben- und Referenzsystem gemessen, die jedoch entweder elektrisch kompensiert oder als zeitabhängiger Wärmefluß registriert wird (AMTHAUER & PAVIĆEVIĆ, 2001).

Die Messungen wurden mit einem Gerät der Firma Netzsch, Typ STA 409 EP mit Programmer 410 durchgeführt, sowie mit Netzsch, Typ STA 449C mit gekoppeltem Massenspektrometer.

Es wurden jeweils 4 Proben des Klebsandes (K-6), sowie der Korngrößenfraktion <2 µm gemessen. Zuvor wurden diese Proben etwa eine Woche im Exsikkator über einer gesättigten Magnesiumnitratlösung gelagert, um eine standardisierte Ausgangsfeuchtigkeit der Proben zu gewährleisten und somit vergleichbare thermogravimetrische Daten zu gewinnen. Über einer solchen Lösung stellt sich bei 20°C eine relative Luftfeuchtigkeit von 56 % ein (WILSON, 1987). Die Messungen erfolgten unter Standardbedingungen (Tab. 5-3).

Weitere Details finden sich bei MACKENZIE (1970) und SMYKATZ-KLOSS (1974).

**Tab. 5-3:** Messbedingungen der DTA-TG- und DSC-Analysen

Probenmenge	ca. 100 mg
Inertsubstanz	leerer Tiegel
Packungsdichte	lose gefüllt
Ofenatmosphäre	Raumluft, stehend
Probenbehälter	Korundtiegel
Thermoelement	Pt-Pt90/Rh10
Aufheizrate	10 K/min
Temperaturbereich	20-1150°C

### 5.1.3 Optische Methoden

#### 5.1.3.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden am LEO-Gemini-1530, sowie an der CAMECA-Elektronenstrahl-Mikrosonde "Camebay SX 50" im Laboratorium für Elektronenmikroskopie an der Universität Karlsruhe durchgeführt, um die in den verschiedenen Kornfraktionen im Klebsand enthaltenen Tonminerale anhand ihrer Formen zu identifizieren und damit die Ergebnisse der anderen mineralogischen Untersuchungen zu bestätigen.

Das Prinzip dieser Aufnahmen beruht darauf, dass eine Probe (im vorliegenden Beispiel verschiedene Korngrößenfraktionen als Pulver-Streupräparate) mit einem Elektronenstrahl (5-10 nm im Durchmesser) bestimmter Beschleunigungsspannung (5-60 keV) abgerastert wird. Die Stromstärken betragen  $10^{-12}$  bis  $10^{-10}$  A. Der Strahlengang ist dem eines Lichtmikroskops vergleichbar, hier wird jedoch der Elektronenstrahl durch rotationssymmetrische elektrische oder magnetische Felder, die als Linsen wirken, gebündelt und gelenkt (siehe Abb. 5-4). Das Elektronenmikroskop liefert ein reelles Endbild in 5- bis 150.000-facher Vergrößerung.

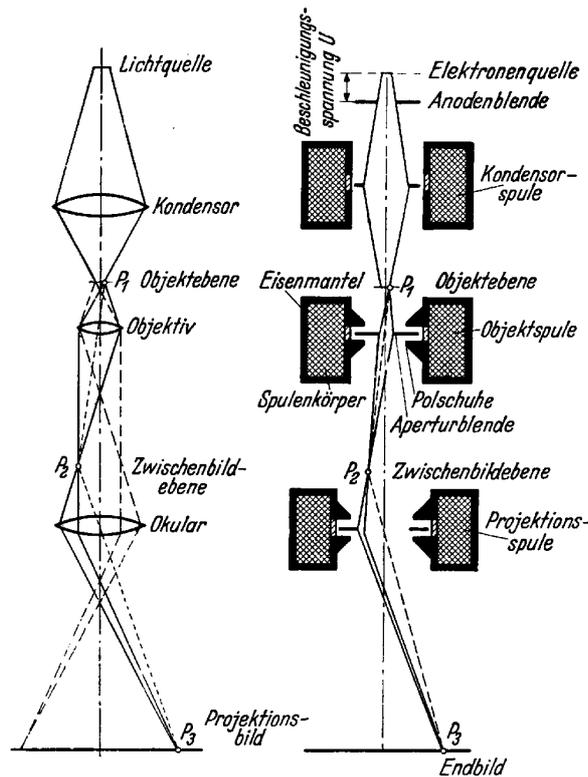


Abb. 5-4: Schematische Gegenüberstellung von Licht- und Elektronenmikroskop (STUART & KLAGES, 1990)

Die REM-Geräte sind gekoppelt mit Einrichtungen zur halbquantitativen Hauptelementanalyse über das energiedispersive Verfahren (siehe Kap. 5.2.1). Der Chemismus mehrerer Minerale wurde qualitativ mittels EDX bestimmt.

### 5.1.3.2 Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM)

Die Vorteile der "Environmental Scanning Electron Microscopy" (ESEM) im Vergleich zu konventionellen rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen liegen darin, dass kein Hochvakuum benötigt wird, um Proben untersuchen zu können. Die Proben müssen vor den Messungen weder mit einer leitfähigen Schicht bedampft, noch getrocknet werden, so dass ihre Oberflächen keine durch Aufbereitung bedingte Strukturveränderungen aufweisen. Dies ist möglich geworden durch die Entwicklung des GSE-Detektors (Gaseous Secondary Electron). Durch ein spezielles Pumpsystem wird in der Probenkammer ein Wasserdampfpartialdruck von bis zu 6700 Pa eingestellt. Die aus der Probe emittierten Elektronen führen zur Ionisation des Gases. Die Ionen wiederum werden auf die negative Probenoberfläche hin beschleunigt, wodurch die Neutralisation der Aufladungen an der Probenoberfläche erreicht wird.

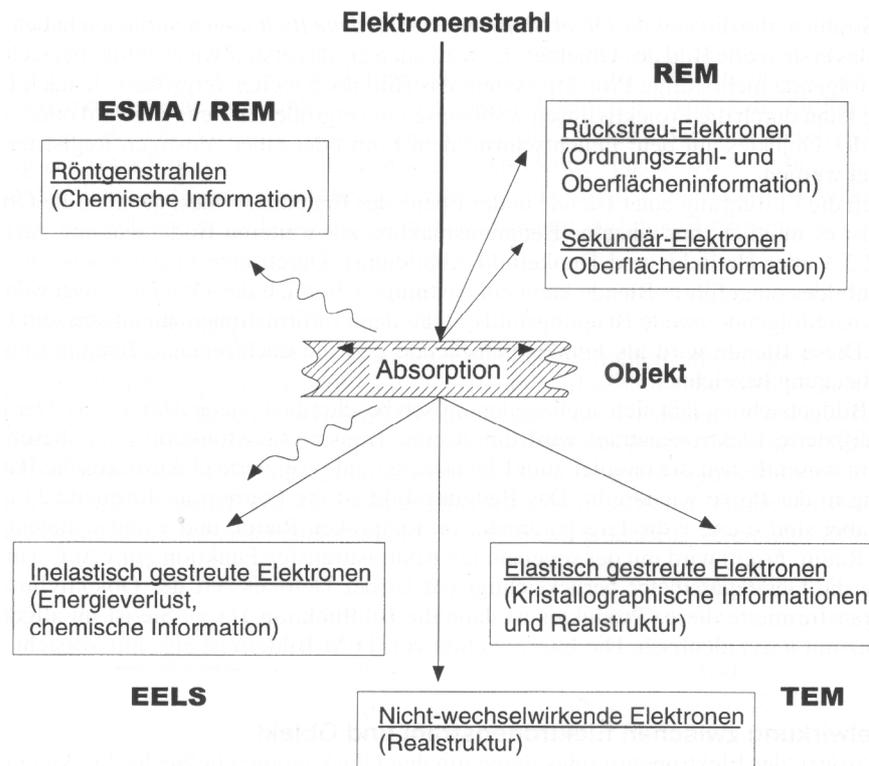
Weiterhin können wasserhaltige Proben bei verschiedenen relativen Feuchten in der Probenkammer gemessen werden. Das Vakuumsystem ermöglicht die Einstellung von hohen Drücken, bei gleichzeitig bestehendem Hochvakuum im Bereich der Elektronenquelle. In Kombination mit einem Kühltisch, der es erlaubt, Temperaturen zwischen  $-20^{\circ}$  und  $+20^{\circ}\text{C}$  einzustellen, können relative Feuchten von 0 bis 100 % eingestellt werden. Damit ist es möglich, z.B. Quellungs- und Schrumpfungerscheinungen bei Tonmineralen nicht nur statisch, sondern auch dynamisch zu beobachten. Diese Möglichkeit eröffnet für bindige Materialien, deren mechanische und hydraulische Eigenschaften wesentlich vom Wassergehalt bestimmt werden, vielfältige Anwendungsmöglichkeiten zur Analyse der Mikrostruktur unter natürlichen Umweltbedingungen (BECKER & DOHRMANN, 2000).

Anwendung findet diese Methode bisher in der Biologie, der Kolloid- und Polymerchemie, sowie v.a. in der Baustoffforschung. Die Anwendung im geowissenschaftlichen Bereich ist noch wenig verbreitet (BECKER & DOHRMANN, 2000).

### **5.1.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)**

Die Charakterisierung von Materialien mittels TEM kann vielfältige Informationen liefern, z.B. über die Größe, Form, Struktur und Zusammensetzung von Tonmineralen. Das Mikroskop ist nach dem gleichen Prinzip aufgebaut wie konventionelle optische Mikroskope. Anstelle einer Lichtquelle werden hier Elektronen emittiert (Glühemission einer Wolfram-Haarnadelkathode) und durch Anlegen eines hohen elektrischen Feldes zur Anode hin beschleunigt. Die Anode hat eine zentrale Bohrung, durch welche die Elektronen mit 100 bis 400 keV in das Kondensorsystem gelangen und mit elektromagnetischen Spulen gebündelt werden auf  $0,1\text{-}1\ \mu\text{m}$ . Das TEM hat einen optimalen Vergrößerungsbereich im Korngrößenbereich der Tonminerale, die meist eine planare Ausdehnung von 10 nm bis  $1\ \mu\text{m}$  haben. Die starken Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und den Luftmolekülen (Streuung, Absorption) verlangen das Anlegen eines Hoch-Vakuums (1,33 bis 0,01 Pa). Das Gerät arbeitet mit einem hohen Elektronenstrom ( $10^{-8}\text{-}10^{-5}\ \text{A}$ ).

Die Elektronen des Elektronenstrahls treten mit den Objektatom-Elektronen in Wechselwirkung und dabei entstehen unterschiedliche Signale (Abb. 5-5). Für die TEM sind nur diejenigen Prozesse wichtig, bei denen die Elektronen die Probe durchstrahlen.



**Abb. 5-5:** Schematische Darstellung der Wechselwirkungsprozesse zwischen Objekt und Elektronenstrahl in elektronenoptischen Geräten. REM: Rasterelektronenmikroskopie, ESMA: Elektronenstrahlmikroanalyse, EELS: Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie, TEM: Transmissions-Elektronenmikroskopie (aus PAVIĆEVIĆ & AMTHAUER, 2000)

Die Streuprozesse, welche während der Wechselwirkung stattfinden, sind entweder elastisch (Elektronen werden ohne wesentlichen Energieverlust gestreut) oder inelastisch (Wechselwirkung mit den Objektelektronen unter Energieübertragung). Elektronen, welche bei kristallinen Objekten die Bragg'schen Beugungsbedingungen erfüllen (Kap. 5.1.1), sind elastisch gestreut. Diese liefern strukturelle Informationen und sind für die Bilderzeugung im TEM von besonderer Bedeutung. Bei der inelastischen Wechselwirkung werden Elektronen aus der Elektronenhülle der Objektatome herausgeschlagen, d.h. sie werden ionisiert. Die in den inneren Schalen entstandenen Lücken werden durch Elektronen aus höheren Schalen aufgefüllt, es entsteht Röntgenfluoreszenz-Strahlung (siehe Kap. 5.2.1). Die frei werdende Energie kann auch die Anregung von sekundärer Emission von Elektronen oder die Emission von Auger-Elektronen bewirken. Ein Teil der abgegebenen Energie bewirkt eine verstärkte Gitterschwingung des Kristalls (Erwärmung der Probe). Häufig kommt es auch zu Strahlungsschäden der Probe, die durch die Ionisation verursacht werden. Dadurch kann die Struktur so stark gestört werden, dass die Probe beugungsamorph wird. Schichtsilikate erleiden eine sehr schnelle Strahlungsschädigung (PAVIĆEVIĆ & AMTHAUER, 2000).

Die <0,2 µm-Fraktion des Eisenberger Klebsandes wurde mittels TEM am ZEISS EM 912 im Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe untersucht. Die Probe wurde in destilliertem Wasser suspendiert und auf den Präparatehalter (3 mm Trägernetzchen) getropft. Zur Dünnung der Probe wurde diese rotiert und mit einer energiereichen Ionenstrahlung unter einem Einfallswinkel von 10° so lange bestrahlt (Ionenstrahlätzung), bis in der Probe ein Loch entstand. Am Rand des Loches ist sie für die TEM-Analyse dünn genug ( $\leq 10$  nm).

#### **5.1.3.4 Polarisationsmikroskopie**

Um etwaige amorphe Bestandteile und die stäbchenförmigen Minerale im Eisenberger Klebsand lokalisieren zu können, wurden die Proben unter dem Polarisationsmikroskop untersucht.

Das Polarisationsmikroskop nutzt verschieden doppelbrechende Partien in einem Objekt aus, um diese zu unterscheiden und so Strukturen zu verdeutlichen. Der drehbare Polarisator ist unterhalb des Mikroskoptisches angebracht, er besteht aus einem in einen Metallring eingefassten Polarisationsfilm. Hier werden die von der Lampe kommenden Lichtstrahlen linear polarisiert, es werden nur E-W-schwingende Lichtwellen hindurchgelassen. Im unteren Teil des Tubus kann der sog. Analysator in den Strahlengang eingeschoben werden, dieser lässt nur Lichtwellen hindurch, deren Schwingungsrichtung die N-S-Richtung ist.

Doppelbrechung wird durch die Wechselwirkung des elektrischen Lichtvektors mit den Elektronen des durchstrahlten Mediums verursacht. Wird ein Stoff untersucht, der keine Doppelbrechung verursacht, bleibt das Bild bei "gekreuzten" Polarisatoren, d.h. wenn beide Polarisatoren hinzugeschaltet sind, dunkel. In optisch isotropen Materialien (Stoffe ohne Doppelbrechung) sind die chemischen Bindungen und damit auch die elektromagnetischen Kräfte in allen drei Raumrichtungen etwa gleich groß. Das Licht breitet sich in diesen Stoffen in allen Richtungen mit gleicher Geschwindigkeit und gleichem Brechungsindex aus. Zu den isotropen Substanzen zählen neben Mineralen mit kubischer Symmetrie (z.B. Granate und Spinelle) auch amorphe Bestandteile.

## 5.2 Chemische Analysen

### 5.2.1 Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA)

Die chemischen Analysen aller Proben wurden mit einem Siemens-Röntgenfluoreszenzspektrometer 303 AS durchgeführt.

Bei dieser Analysenmethode wird in einer an einen Generator gekoppelten Röntgenröhre eine monochromatische Strahlung erzeugt, die auf die zu untersuchende Probe gelenkt wird. Aus den inneren Elektronenschalen der Atome des bestrahlten Materials werden hierbei Elektronen herausgeschlagen, Elektronen aus äußeren Schalen "springen" in die entstandenen energetisch (niedrigeren) günstigeren Freiräume, wodurch die für dieses Element charakteristische Röntgenfluoreszenzstrahlung emittiert wird, deren Wellenlänge (bzw. die Energie E der abgegebenen Strahlung) für das Element und den Übergang zwischen den Energie-Niveaus charakteristisch ist. Entsprechend dem Moseley'schen Gesetz gilt:

$$E \sim 1/\lambda \sim Z^2$$

mit:

E = Energie

$\lambda$  = Wellenlänge

Z = Ordnungszahl des Elements

Die aus der Probe austretende polychromatische Strahlung wird durch Beugung an einem Kristall entsprechend dem Bragg'schen Gesetz (siehe 5.1.1) in ihre Komponenten zerlegt und mit einem Strahlungsdetektor gemessen (Winkeldispersives Verfahren, WDX). Die Strahlungsintensität ist ein Maß für die Konzentration des Elements. Beim energiedispersiven Verfahren (EDX) wird die polychromatische Röntgenfluoreszenzstrahlung direkt auf den Detektor gelenkt. Der Detektor ist ein Halbleiterkristall, in dem in Abhängigkeit von der Energie des einfallenden Röntgenstrahls ein Ladungsimpuls unterschiedlicher Amplitude erzeugt wird. Hauptelemente wurden im vorliegenden Fall mittels WDX gemessen, die Spurenelemente mit Hilfe der EDX.

Weitere Details zur Methodik und Theorie der RFA finden sich bei HAHN-WEINHEIMER et al. (1995).

### 5.2.1.1 Herstellung der Schmelztabletten

Zunächst wurden alle Proben bei 950° C gegläht, um den Glühverlust zu bestimmen. 1,3 g der geglähten Probe wurden mit 5,2 g Spectromelt eingewogen (Lithiumtetraborat/Lithiummetaborat 66:34), homogenisiert und in einen Platintiegel überführt. Über fünf Brennern verschiedener, schnell ansteigender Temperatur, wurde die Probe je 5 Minuten geschmolzen, wobei der Tiegel auf den beiden letzten, heißesten Brennern mit einem Pt-Deckel zugedeckt wurde. Alle 2 Minuten wurde der Deckel abgenommen und der Tiegel geschwenkt, um eine homogene Schmelze zu erhalten. Anschließend wurde die Schmelze in eine Platin-Kokille gegossen, die sich über einem Kühlgebläse befand. Nach Abkühlen der Kokille (nach ca. 4 Minuten) konnte die Schmelztablette mit der Messseite nach unten auf ein Kleenex-Tuch gekippt werden.

### 5.2.2 Kohlenstoff-Schwefel-Analyse

Mit dem Gerät CSA-5003 der Firma Rosemount wurden der Kohlenstoff- und der Schwefelgehalt der Klebsandprobe K-6 sowie ihrer Korngrößenfraktion <2 µm bestimmt. Durch Erhitzen der Probe im stark oxidierenden Sauerstoffstrom werden Kohlenstoff und Schwefel quantitativ oxidiert und als CO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> aus der bei 105° C getrockneten Probe ausgetrieben und anschließend infrarotspektroskopisch bestimmt.

100 mg der Probe wurden in einen Korundtiegel eingebracht. Dazu wurden 1500 mg Eisen- und 500 mg Wolframspäne gegeben (Fe und W dienen zum Aufschmelzen der Probe). Ein starkes Induktionsfeld brachte die gesamte Einwaage auf ca. 1800° C, in der sich bildenden Schmelze wurde die Probensubstanz aufgeschlossen. Nach Filterung, Entwässerung und Kühlung des Gasstromes erfolgte die Analyse durch gasspezifische IR-Absorption.

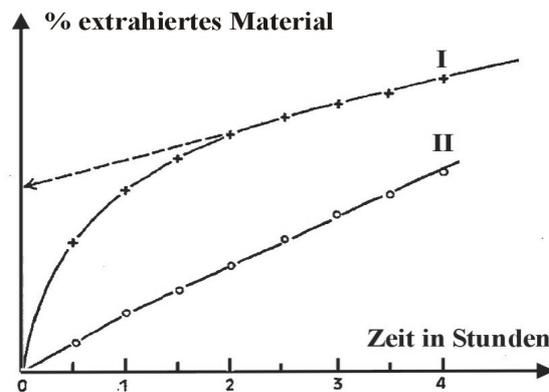
### 5.2.3 Bestimmung von röntgenamorphem Eisen, Aluminium und Silizium

MC KYES et al. (1973) untersuchten den Einfluss von amorphen Phasen auf das rheologische Verhalten von Sedimenten und stellten fest, dass amorphe Überzüge aus Eisen und Silizium auf den im Sediment enthaltenen Mineralen die Sedimente unter gerichteten Drücken mobil machen. Da im Eisenberger Klebsand die Anwesenheit von amorphen Phasen wahrscheinlich ist (siehe Diffraktogramm von Klebsand-Texturpräparat,

Abb. 6-1), wurden diese gelöst, von den kristallinen Phasen getrennt und nachfolgend quantitativ bestimmt.

### 5.2.3.1 Lösen durch starke Säuren und Laugen

Eine von SEGALEN (1968) beschriebene Technik wurde angewandt, um die amorphen Bestandteile zu lösen und deren Gehalt zu bestimmen (eine Methode, die auch bei MC KYES et al., 1973, Verwendung fand). Das Prinzip beruht darauf, dass sich amorphes Material unter dem Einfluß starker Säuren oder Laugen schneller löst als kristallines Material. Die Lösungsgeschwindigkeit bei Mischungen von amorphem und kristallinem Material ist größer als die von rein kristalliner Substanz und läuft dann asymptotisch gegen den kleineren Wert der Lösungsrate der Kristallisate (SEGALEN, 1968, siehe Abb. 5-6).



**Abb. 5-6:** I = Extraktionskurve einer Mischung aus kristallinem + amorphem Material; II = Gerade, nach Extraktion aus einem Material, das ausschließlich aus Kristallisaten besteht (aus SEGALEN, 1968)

Die Verlängerung der Geraden der Extraktionskurve auf die y-Achse erlaubt nach SEGALEN (1968) die Abschätzung des Gehaltes an amorphem Material.

Ein Gramm getrocknete leicht pulverisierte Probe wurde zuerst 30 Minuten in 50 ml 8,0 molarer HCl in Kunststoff-Zentrifugenröhrchen geschüttelt (Schütteltisch) und anschließend zentrifugiert (5-10 min bei 3000 Umdrehungen/min.). Es wurden PE-Gefäße verwendet, da die stark sauren Lösungen Silizium aus Glas-Gefäßen herauslösen, was zu erhöhten Messwerten führt. Der Überstand wurde in 100ml-Kunststoff-Meßkolben überführt, der Rückstand mit 45 ml bidestilliertem Wasser gewaschen. Nach erneutem Zentrifugieren wurde der Überstand zum ersten Meßkolben hinzugefügt und auf 100 ml aufgefüllt. Aus dieser Lösung wurden Eisen, Aluminium und Silizium photometrisch bestimmt.

Nach dieser Säurebehandlung erfolgte die Zugabe von 50 ml 0,5 molarer NaOH und etwa 5 Minuten Erwärmung im kochenden Wasserbad. Der Überstand wurde nach erneutem Zentrifugieren in einen zweiten 100 ml Kunststoff-Meßkolben überführt und dieser auf 100 ml aufgefüllt. Es erfolgte die photometrische Aluminium- und Silizium-Messung (Eisen läßt sich in alkalischen Lösungen nicht nachweisen).

Nach der ersten Säure-Lauge-Behandlung wurden die Proben wiederum mit 8,0 molarer HCl bzw. 0,5 molarer NaOH behandelt und dieses Verfahren solange weitergeführt, bis die Auswertung der parallel durchgeführten photometrischen Messungen einen etwa geraden Verlauf der Extraktionskurven zeigten, um möglichst alles amorphe Material zu lösen. Die Auswertung erfolgt, indem die Extraktionsergebnisse von HCl- und NaOH-Behandlung addiert werden und kumuliert mit den Ergebnissen weiterer Säure-Lauge-Behandlungsschritte.

### 5.2.3.2 Bestimmung des amorphen Anteils an Fe, Al und Si mittels Photometrie

Bei der photometrischen Bestimmung von Ionen wird die zu bestimmende Komponente mithilfe verschiedener Reagenzien in einen farbigen Komplex überführt, dessen Farbintensität von einem Spektralphotometer gemessen wird. Vom Spektrometer wird UV-VIS-Strahlung einer bestimmten Wellenlänge durch die Probenlösung geschickt, diese absorbiert einen Teil der Strahlung und läßt das Restlicht durch. Die Differenz der dekadischen Logarithmen von Primärstrahl-Intensität und der des Restlichts wird als Extinktion bezeichnet. Nach der Gleichung von Lambert-Beer:

$$\boxed{\text{Ext} = c \cdot d \cdot \varepsilon}$$

mit:

Ext = Extinktion

c = Konzentration

d = Länge der Meßküvette

$\varepsilon$  = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient

ist die Extinktion proportional zur Konzentration der Lösung, zur Länge der Meßküvette und zum molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten. Die Werte von d und  $\varepsilon$  bleiben konstant, so dass direkt die Konzentration ermittelt wird. Details zur Photometrie finden sich bei PERKAMPUS (1986).

Monokieselsäure wurde photometrisch bestimmt (mit "Schnelltest" Spectroquant<sup>®</sup> von der Firma Merck) genau wie Aluminium und Eisen. Polykieselsäuren werden durch diesen Test nicht quantitativ erfasst, daher wurden die Gehalte an Gesamt-Silizium aller Lösungen zusätzlich mit Hilfe der AAS bestimmt.

### 5.2.3.3 Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS)

Die Atomabsorption beruht auf der Eigenschaft freier Atome, Photonen bestimmter Energie zu absorbieren, die dadurch in diskrete höhere Energiezustände übergehen. In der Atomisierungseinheit (Flamme) wird die Probe teilweise in atomaren Dampf überführt. Die emittierte elementspezifische Strahlung ( $I_0$ ) aus einer Hohlkathodenlampe wird durch die in der Atomisierungseinheit freigesetzten Atome absorbiert (geschwächt). Da die Atome nur die Quanten ihres eigenen Spektrums aufnehmen können, ist das Verfahren elementspezifisch. Die Schwächung der in die Atomwolke eingestrahlten Lichtintensität der Energiedifferenz von  $I_0$  nach  $I$  folgt dem Gesetz von Lambert-Beer (siehe 5.2.2.2). Danach nimmt die Lichtintensität in einem absorbierenden Medium gemäß einer Exponentialfunktion ab. Durch Logarithmieren lässt sich eine lineare Beziehung zwischen der Extinktion  $E$  und der zu messenden Konzentration  $c$  herstellen:

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d$$

mit:

$I_0$  = Intensität des eingestrahlten Lichtes

$I$  = Intensität des durchgelassenen Lichtes

$E$  = Extinktionskoeffizient

$c$  = Konzentration der zu messenden Atome

$d$  = Länge des Absorptionsweges

Die Silizium-Gehalte aller Lösungen aus den Laugungsversuchen wurden bestimmt mit Hilfe des Spektrometers Perkin-Elmer 1100 B. Die Messbedingungen finden sich in Tab. 5-4. Kalibriert wurde mit einer 5-Punkt-Messung im Konzentrationsbereich zwischen 1 und 20 ppm, entsprechend des Konzentrationsbereiches der Probelösungen.

**Tab. 5-4:** Messbedingungen der AAS-Analyse

Wellenlänge [nm]	251,6
Spalt [nm]	0,2
Lampenstrom [mA]	30
Brenngas	Acetylen
Trägergas	Lachgas

### 5.3 Bestimmung der Kationenaustauschkapazität (CEC)

Tonminerale können Ionen adsorbieren und sie in einer austauschbaren Form zurückhalten. Häufig sind die mit Tonmineralen assoziierten Kationen  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{Na}^+$  und  $\text{Al}^{3+}$  und die Anionen  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  und  $\text{NO}_3^-$ . Die Austauschkapazität wird normalerweise bei  $\text{pH} = 7$  gemessen und als Milliäquivalente pro 100 g Probe (meq/100g) angegeben.

Die Kationenaustauschkapazität (CEC) beschreibt die Summe an austauschbaren Kationen, die ein Mineral bei einem spezifischen pH adsorbieren kann, und entspricht damit den negativen Ladungen des Minerals. Diese können durch

- a) Substitution innerhalb der Struktur
- b) gespaltene Bindungen an Kanten und äußeren Oberflächen
- c) Dissoziation von überschüssigen Hydroxylgruppen

hervorgerufen werden. Isomorpher Ersatz (a) führt zu sogenannten permanenten Ladungen, die unabhängig von den umgebenden Bedingungen, wie pH und Ionenaktivität, vorliegen (im Gegensatz zu den Ladungen, die durch b) bzw. c) hervorgerufen werden). Tonminerale haben infolge ihrer großen äußeren Oberflächen hohe CEC-Werte (siehe Tabelle 5-5).

**Tab. 5-5:** Experimentell bestimmtes Kationenaustauschvermögen der Schichtsilikate (nach JASMUND & LAGALY, 1992)

<b>Mineral</b>	<b>CEC [meq/100g]</b>
Kaolinit	1-10
Hectorit	50-70
Montmorillonit	70-120
Vermiculit	130-210
Illit	bis etwa 35
Biotit	bis etwa 5
Muskovit	bis etwa 5

Es haben sich mehrere Methoden zur Bestimmung der CEC etabliert. In vorliegender Arbeit wurde die Kationenaustauschkapazität mit der Cu-Trien-Methode ermittelt (MEIER & KAHR, 1999).

Grundlage dieser einfachen und effizienten Methode ist die hohe Affinität der Tonminerale zu Cu(II)-Komplexen. Cu-Ionen bilden einen stabilen blauen Komplex mit Triethyltetramin (Trien), dessen photometrische Bestimmung (bei niedriger Salzkonzentration) nicht durch Anwesenheit anderer Kationen oder Anionen beeinträchtigt wird. Diese hohe Affinität erlaubt eine direkte CEC-Bestimmung über die Abnahme der Konzentration dieser blauen Komplexe (= Entfärbung) in der Austauschlösung.

Jeweils 100 mg lufttrockene Probe der Fraktionen  $<2 \mu\text{m}$  und  $<0,2 \mu\text{m}$  (Doppelbestimmung) des Eisenberger Klebsandes, und zwei Proben eines Standards (Referenz = Bentonit "Calcigel", wird bei jeder Messung zur Bestimmung eines Korrekturfaktors mitgemessen) wurden in 50 ml Zentrifugenröhrchen eingewogen. 10 ml VE- (vollentsalztes) Wasser und 6 ml 0,01 molare Cu-Trien-Lösung wurden hinzugefügt. Eine Blindprobe bestand aus 10 ml Wasser und 6 ml Cu-Trien. Nach zweistündigem Schütteln (Schütteltisch) wurden die Proben 10 Minuten bei 4000 Umdrehungen/min. zentrifugiert und die blauen überstehenden Lösungen in Photometer-Küvetten pipettiert. Aus einer vorher erstellten Kalibrierungsgeraden kann die Konzentration an Cu-Trien der überstehenden Lösung der Proben entnommen werden.

Die Kationenaustauschkapazität berechnet sich wie folgt:

$$\text{CEC}_{[\text{meq}/100\text{g}]} = \frac{2 \cdot \left[ \left( 0,01\text{mol}/1 \cdot 6\text{ml} - c_{\text{Cu-Trien}} \cdot \frac{(6\text{ml} + 10\text{ml})}{1000} \right) \cdot 100 \right]}{m_{\text{Probe}(105^\circ\text{C})}}$$

mit  $m_{\text{Probe}(105^\circ\text{C})}$  [g].

### 5.3.1 Bestimmung des Wassergehaltes zur Berechnung des Trockengewichts

Unter Wassergehalt wird das Wasser in tonigen Proben verstanden, das an den Silikatoberflächen adsorbiert und in den Hydrathüllen der Zwischenschichtkationen gebunden ist. Dieses Wasser wird durch Trocknung der lufttrockenen Proben bei  $105^\circ\text{C}$  entfernt. Quellfähige Tonminerale geben jedoch adsorbiertes Wasser bis zu  $250^\circ\text{C}$  ab. Aus diesem Grund sollte der Wassergehalt zusätzlich durch Trocknung bei  $250^\circ\text{C}$  bestimmt werden.

In ein vorgetrocknetes Wäageglas werden 1-2 g lufttrockene Probe eingewogen und im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach Abkühlen des Wäagegläschens über Kieselgel im Exsikkator kann aus dem Gewichtsverlust der Wassergehalt bestimmt werden:

$$w_{\text{min}} [\%] = \frac{(m_{\text{Einwaage}} - m_{105^\circ\text{C}})}{m_{\text{Einwaage}}} \cdot 100$$

Anhand des Wassergehaltes kann jetzt das Trockengewicht der Probe berechnet werden, anhand dessen die Kationenaustauschkapazität ermittelt wird (für CEC-Messungen werden lufttrockene Proben verwendet):

$$m_{\text{trocken}} = m_{\text{Einwaage}} \cdot \frac{(100 - w_{\text{min}} [\%])}{100}$$

## 5.4 Oberflächengrößenbestimmung mittels BET

Nach der Methode von BRUNAUER, EMMETT & TELLER (1938) wurde die spezifische Oberfläche des Eisenberger Klebsandes mittels Stickstoffadsorption bestimmt.

Die zugrundeliegende Adsorptionstheorie beinhaltet, dass Adsorptiv (Gasphase im Gasraum) und Adsorbat (an Festkörperoberfläche adsorbiertes Molekül) in einem dynamischen Gleichgewicht stehen, mit einer Verteilung der Teilchen zwischen der Gas- und der Festkörperphase und einer erhöhten Konzentration auf der Festkörperoberfläche. Der Vorgang der Adsorption wird als Physisorption bezeichnet und weist im Gegensatz zur sogenannten Chemisorption viel schwächere Bindungskräfte mit geringeren Adsorptionsenergien auf.

Die Zahl der adsorbierten Teilchen ist überwiegend von der Temperatur (T), von der Konzentration (c) und nach dem idealen Gasgesetz damit vom Gasdruck (p) abhängig:

$$p = c \cdot R \cdot T = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T$$

mit:

p = Druck [bar]

c = Konzentration [mol/l]

R = ideale Gaskonstante = 8,31441 [J · K<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup>]

T = absolute Temperatur [K]

n = Stoffmenge [mol]

V = Gasvolumen [l].

Die adsorbierte Menge lässt sich bei bekannten Gerätevolumina aus der Differenz des Druckes im Gasraum vor und nach der Adsorption berechnen. Der Gleichgewichtsdruck p wird auf den Sättigungsdampfdruck p<sub>0</sub> des flüssigen Adsorptivs bezogen. Die Darstellung der adsorbierten Menge des Adsorptivs in Abhängigkeit vom Relativdruck p/p<sub>0</sub> bei einer konstanten Temperatur wird als Adsorptionsisotherme bezeichnet. Der Gasdruck wird im Verlauf einer Messung bis zu einem Maximaldruck gesteigert und dann wieder vermindert, somit setzt sich die Isotherme aus einem Adsorptions- und einem Desorptionsast zusammen.

Mit Hilfe der Adsorptionskinetik formulierte LANGMUIR erstmals die Physisorption (WEDLER, 1970). Einschränkungen, die gemacht wurden bezüglich der Belegung der Feststoffoberflächen mit monomolekularen Schichten wurden von BRUNAUER, EMMETT & TELLER (1938) aufgehoben, die Theorie von LANGMUIR wurde erweitert, um die Mehrschichtenadsorption zu beschreiben.

Basierend auf dem Modell der Mehrschichtenadsorption ist es möglich, aus der Adsorptionsisotherme die spezifische Oberfläche und das Mesoporenspektrum eines Stoffes zu ermitteln.

Auf Grund der kleinen Teilchendurchmesser liegt die spezifische äußere Oberfläche der Tonminerale zwischen 30 und 100 m<sup>2</sup>/g (JASMUND & LAGALY, 1993). Bei Gasadsorptionsmessungen zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Smektiten werden auch die Öffnungen der Schichtzwischenräume im Randbereich erfasst, da die Stickstoffmoleküle etwas in den Schichtzwischenraum vordringen. In diesem Fall wirkt der Schichtzwischenraum als Mikropore und auch zwischen den Teilchen können Mikroporen auftreten. Bei Anwesenheit von Mikroporen sind die nach dem BET-Verfahren ausgerechneten spezifischen Oberflächen nach JASMUND & LAGALY (1993) physikalisch nicht real.

Es wurden vier Proben des Eisenberger Klebsandes gemessen, eine Probe des Ausgangsmaterials (K-6), deren Kornfraktionen <2 µm und <0,2 µm, sowie eine <2 µm Probe (von K-6), aus der das lösliche Eisen durch Natrium-Dithionit-Behandlung vor der Fraktionierung entfernt wurde.

## 6 Ergebnisse

### 6.1 Mineralbestand

#### 6.1.1 XRD-Untersuchungsergebnisse

##### 6.1.1.1 Klebsand

Homogenisierter Klebsand wurde zur Bestimmung des Gesamt-Mineralinhaltes bei 60° C im Trockenschrank getrocknet und anschließend im Achatmörser gemahlen, wobei die analysengerechte Probenfeinheit des Materials durch Reiben des Pulvers zwischen Daumen und Zeigefinger bestimmt wurde (d.h. beim Reiben zwischen den Fingern sind keine Körner mehr zu spüren). Die Röntgendiffraktogramme dieser Probe sowie eines Texturpräparates desselben Materials (Kapitel 5.1.1) sind in Abb. 6-1 wiedergegeben. Eine Tabelle mit den verwendeten Abkürzungen findet sich im Anhang (Tab. A-1).

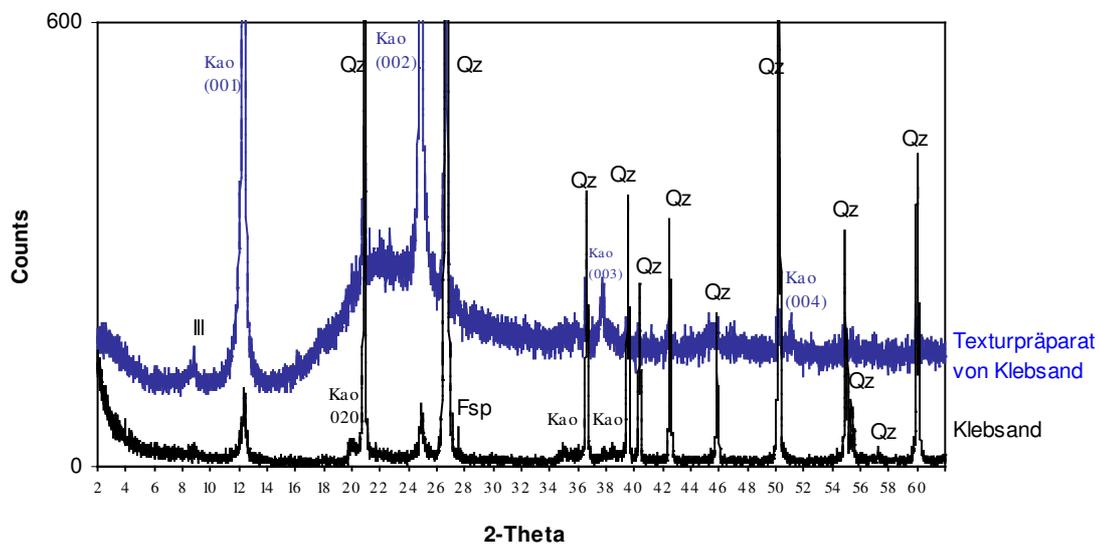
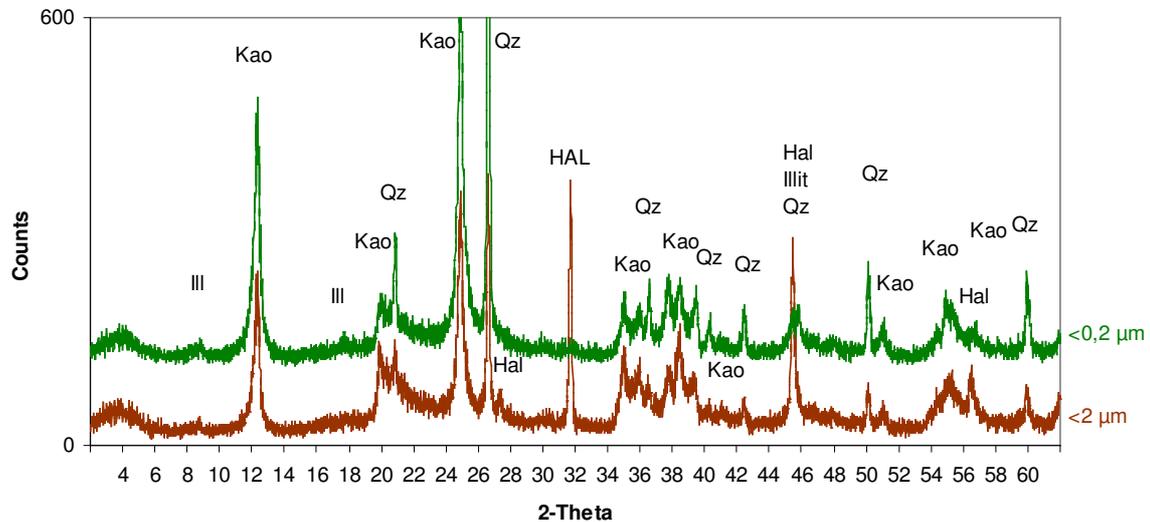


Abb. 6-1: Diffraktogramme von gemahlenem Klebsand und Texturpräparat desselben Materials

Außer den Hauptbestandteilen Quarz und Kaolinit ist – im Texturpräparat etwas deutlicher – Illit zu erkennen. Der Quarz-Gehalt ist im Texturpräparat deutlich zurückgetreten, die Basisinterferenzen des Kaolinites werden verstärkt. Das Diagramm des Texturpräparates weist außerdem einen breiten Buckel zwischen 20 und 30° 2-Theta auf (= 4,5-2,9 Å).

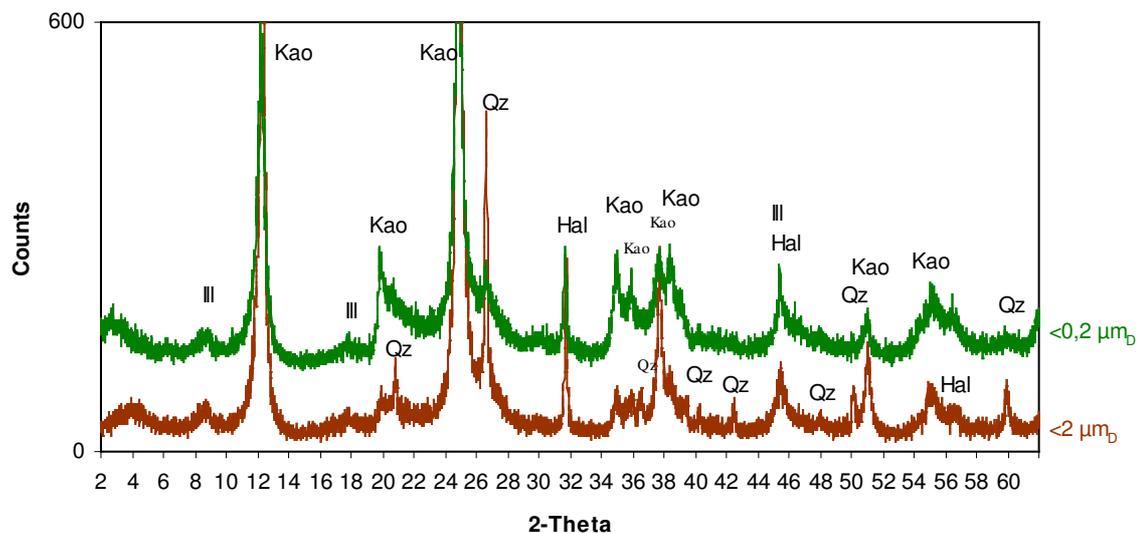
Bei Betrachtung der  $<2 \mu\text{m}$  und  $<0,2 \mu\text{m}$  Korngrößenfraktionen (siehe Abb. 6-2) sind breite Reflexe im Bereich niedriger Winkel erkennbar ( $2-6^\circ$  2-Theta). Der Kaolinitgehalt nimmt zu, der Quarzgehalt nimmt ab.



**Abb. 6-2:** Diffraktogramme von Klebsand-Pulverpräparaten (Probe K-6) der Korngrößenfraktionen  $<2 \mu\text{m}$  und  $<0,2 \mu\text{m}$

In der Korngrößenfraktion  $<2 \mu\text{m}$  tritt Halit auf, ein Relikt der Aufbereitung, denn die Fraktionen wurden nach ihrer Trennung mit NaCl aus der Suspension gefällt.

Quarz ist noch Hauptbestandteil bis in die feinsten Fraktionen, neben Kaolinit und Illit. Letzterer ist hier deutlicher erkennbar, da Quarz zurücktritt. Der Reflex bei  $1,99 \text{ \AA}$  (circa  $45,5^\circ$  2-Theta) ist einer der Hauptreflexe dieses Minerals (siehe JCPDS-Datei, Illite-1M). Illit scheint in der Fraktion  $<0,2 \mu\text{m}$  etwas angereichert zu sein.



**Abb. 6-3:** Diffraktogramme von Klebsand-Pulverpräparaten (Probe K-6) in Korngrößen  $<2 \mu\text{m}$  und  $<0,2 \mu\text{m}$  mit Dithionit-Vorbehandlung zur Reduktion amorphen Eisens

Wird vor der Korngrößentrennung amorphes Eisen entfernt (Abschnitt 4.1.1), treten die Tonmineralreflexe gegenüber den Quarzinterferenzen stärker und schärfer hervor (siehe Abb. 6-3). Der Kaolinit weist sich als stark fehlgeordnete Variante aus, denn seine Peaks zwischen etwa  $19^\circ$  und  $25^\circ$  2-Theta verschwinden in einer "breiten Bande" (Jasmund & Lagaly, 1993). Illit zeigt ein schwaches sogenanntes "Tailing", das bedeutet, dass sein Hauptreflex bei  $10 \text{ \AA}$  ( $= 8,8^\circ$  2-Theta) nicht symmetrisch ist, sondern zu höheren d-Werten hin (= in Richtung kleinerer Winkel) verbreitert erscheint.

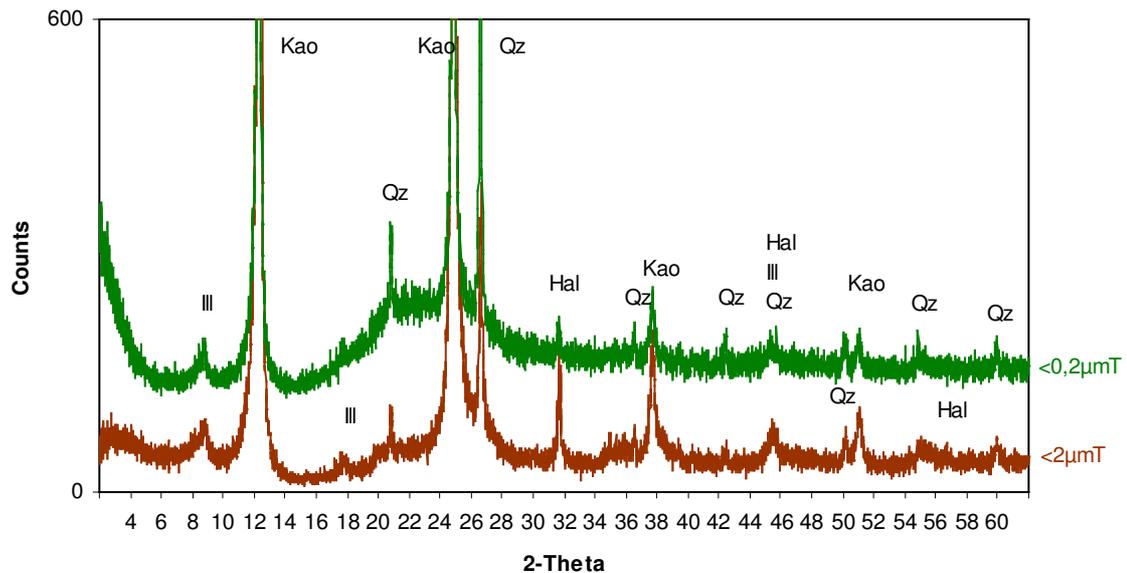


Abb. 6-4: Texturpräparate der Kornfraktionen  $<2 \mu\text{m}$  und  $<0,2 \mu\text{m}$  des Klebsandes

Auch in den texturierten Proben treten die Reflexe im Anfangswinkelbereich deutlicher hervor, wenn vor der Korngrößentrennung röntgenamorphes Eisen mittels Natriumdithionit-Reduktion und Citratkomplexbildung entfernt wird (Abb. 6-4 und 6-5).

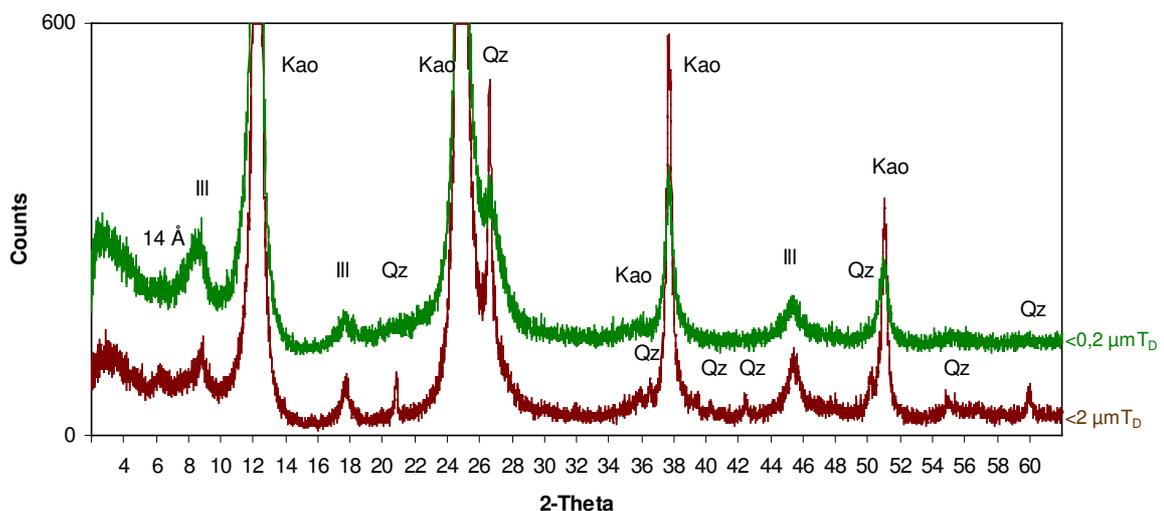
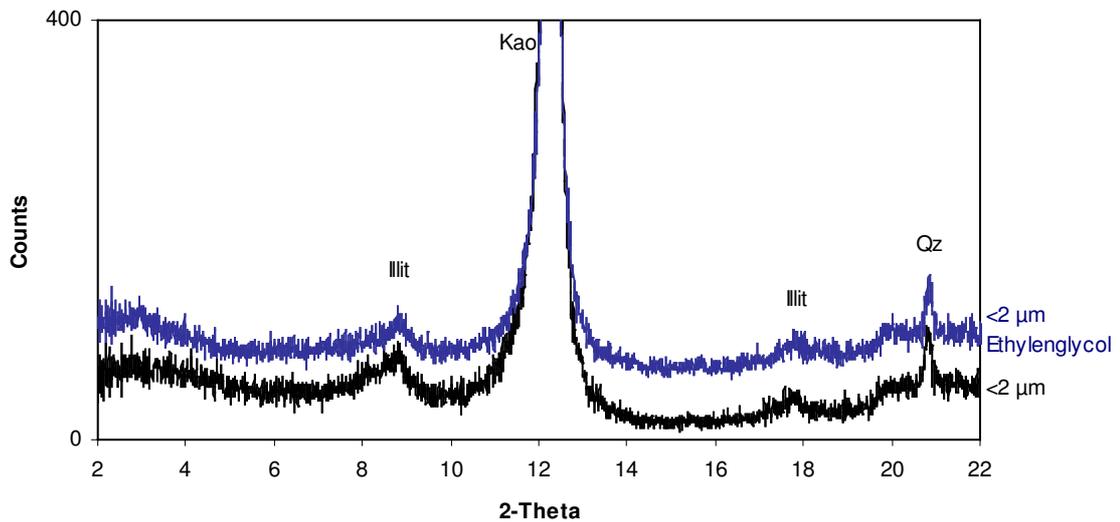


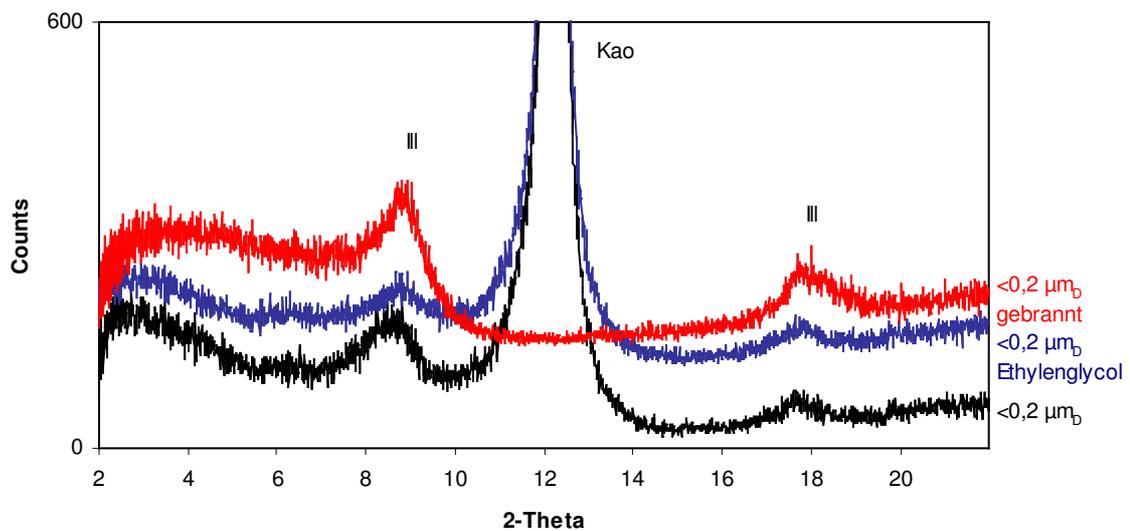
Abb. 6-5: Texturpräparate der Kornfraktionen  $<2 \mu\text{m}$  und  $<0,2 \mu\text{m}$  von Dithionit-behandelten Proben

Bei 14 Å (ca. 6° 2-Theta) wird ein zusätzlicher kleiner Peak erkennbar (siehe auch Abb. 6-3). Auch die Diffraktogramme der mit Ethylenglycol und Glycerin behandelten Proben (Korngrößenfraktionen, mit und ohne vorheriger Eisenabtrennung) zeigen breite Reflexe im Anfangswinkelbereich, wobei die behandelten Präparate keine Minerale zeigen, die eine ausgeprägte Quellfähigkeit aufweisen (siehe Abb.6-6).



**Abb. 6-6:** Röntgendiffraktogramme des Texturpräparates der Fraktion <math><2\ \mu\text{m}</math> und des mit Ethylenglycol gequollenen Texturpräparates (obere Kurve)

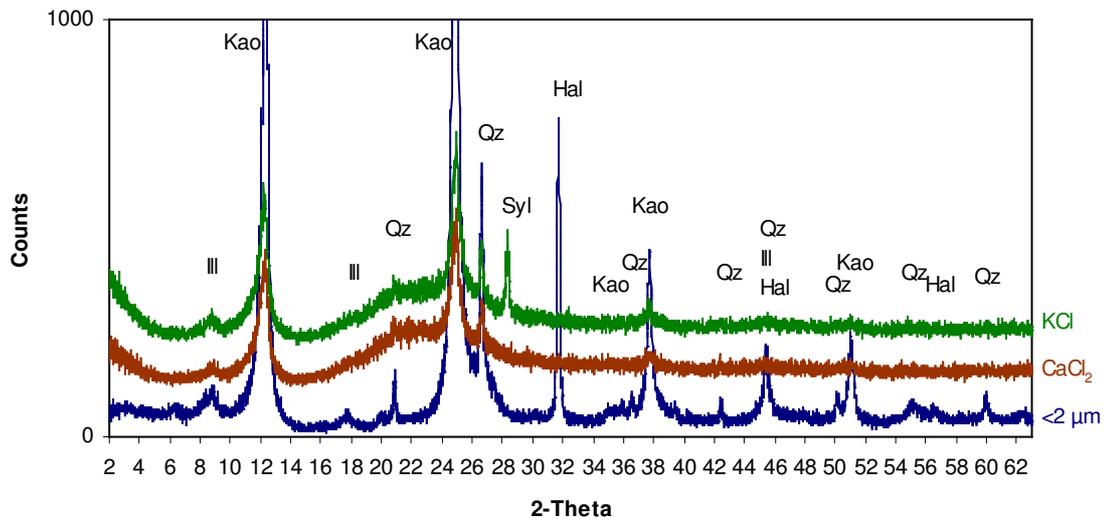
Beim Brennen der Proben im Muffelofen (550 °C) wird die Kaolinitstruktur zerstört. Diese Reaktion wird zur Unterscheidung von Chlorit- und Kaolinit-Reflexen herangezogen (siehe Abb. 6-7).



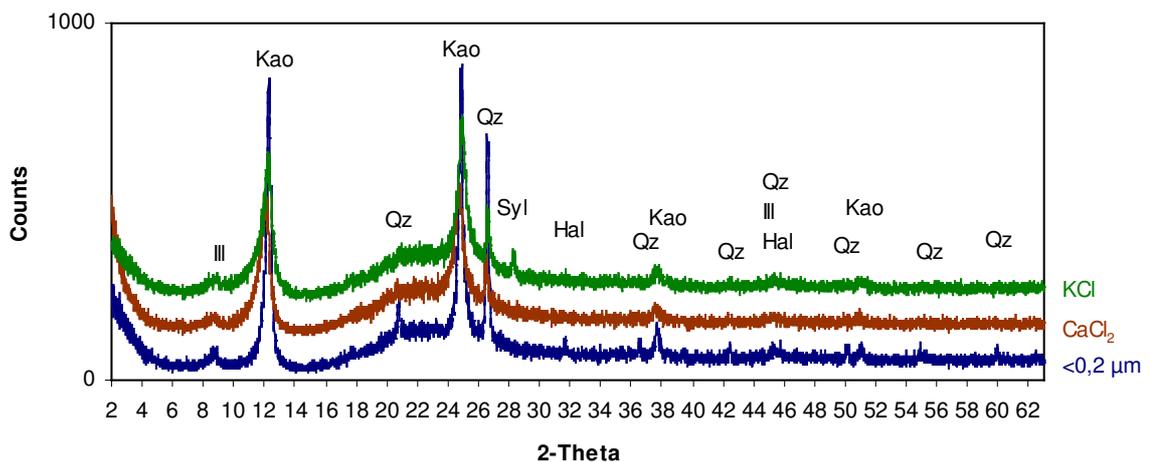
**Abb. 6-7:** Diffraktogramme von Texturpräparaten der Kornfraktion <math><0,2\ \mu\text{m}</math> (Na-Dithionit-behandelt), der mit Ethylenglycol gequollenen (mittleres Diffraktogramm) und der bei 550 °C gebrannten Probe (oben)

Bei geringen Chlorit-Gehalten ist nach der Behandlung der Hauptreflex bei  $7 \text{ \AA}$  (etwa  $12,5^\circ$  2-Theta) erkennbar, der sonst von Kaolinit verdeckt wird. Im Klebsand wurde kein Chlorit gefunden.

Durch  $\text{Ca}^{2+}$ - bzw.  $\text{K}^+$ -Austausch der Zwischenschichtkationen der Tonminerale (siehe 5.1.1.4) zeigt sich keine Veränderung der Peaklagen weder bei Betrachtung der Fraktion  $<2 \mu\text{m}$  (Abb. 6-8) noch in der  $<0,2 \mu\text{m}$ -Fraktion (Abb. 6-9).

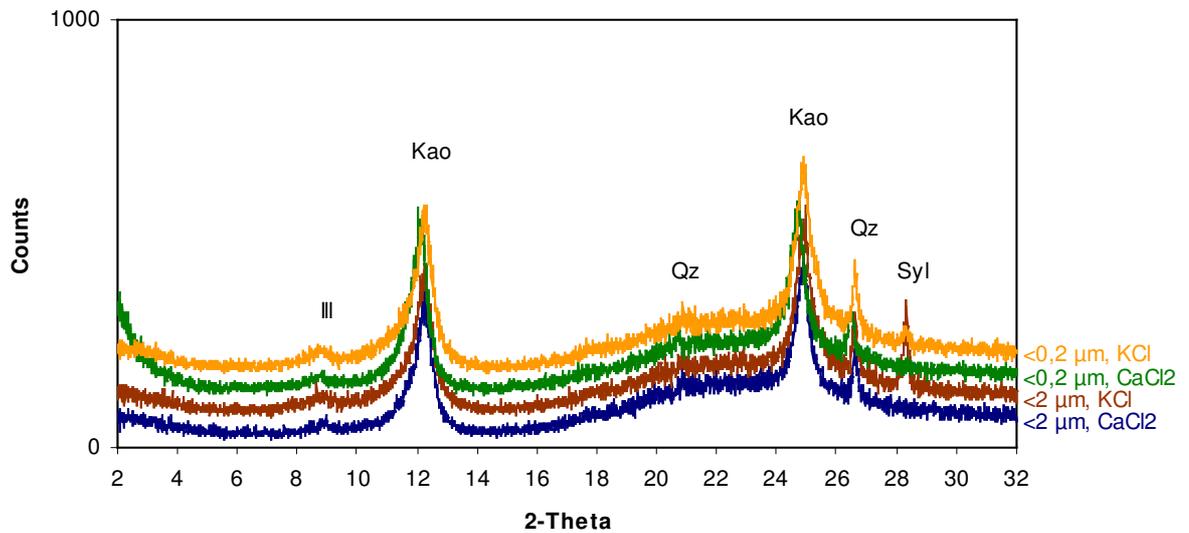


**Abb. 6-8:** Texturpräparate der Fraktion  $<2 \mu\text{m}$  (unteres Diffraktogramm), mit  $\text{CaCl}_2$  (Mitte) und mit KCl (Oben) behandeltes Material derselben Korngrößen



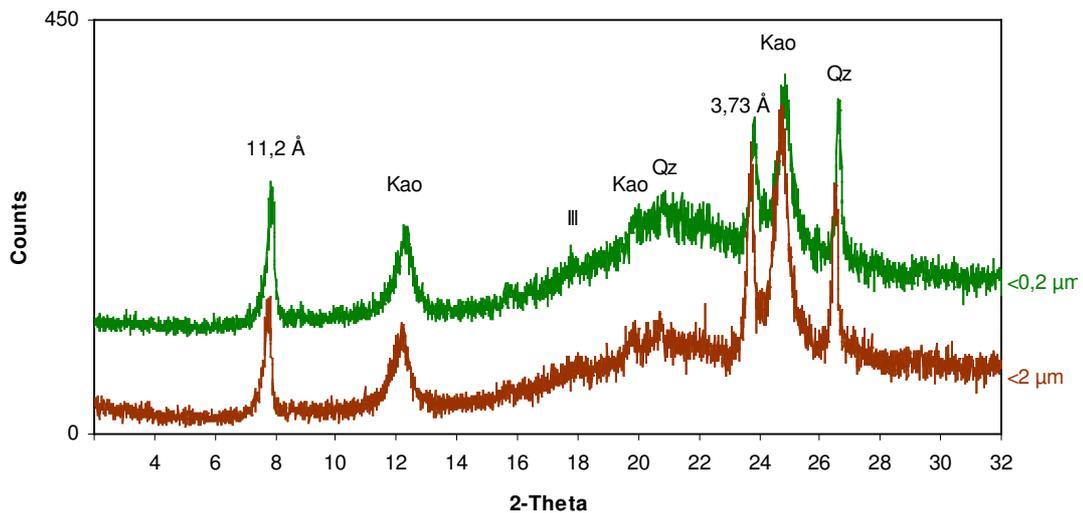
**Abb. 6-9:** Texturpräparate der Fraktion  $<0,2 \mu\text{m}$  (unteres Diffraktogramm), mit  $\text{CaCl}_2$  (Mitte) und mit KCl (Oben) behandeltes Material derselben Korngrößen

Die Peaklagen der Tonmineral-Basisinterferenzen werden durch Behandlung mit Glycerin nicht verschoben (Abb. 6-10).



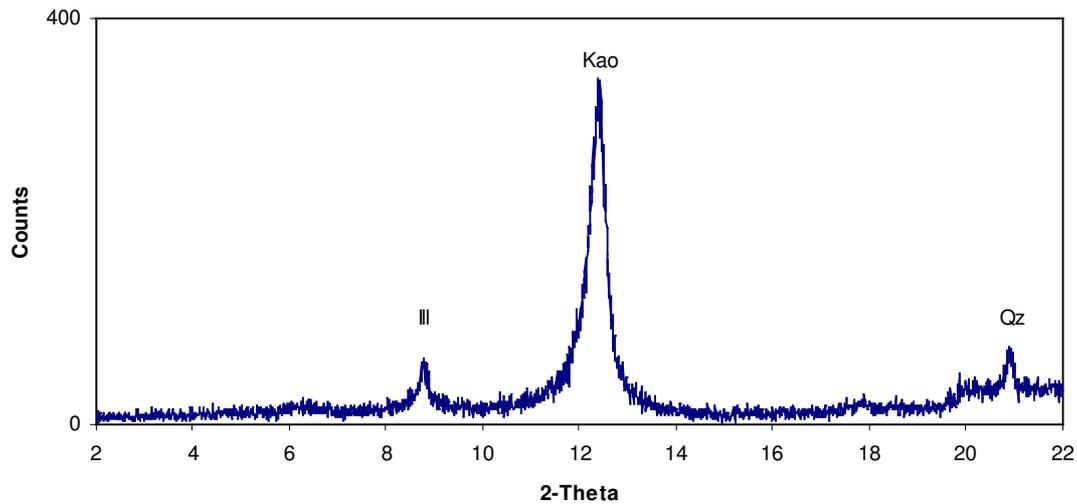
**Abb. 6-10:** Mit Glycerin behandelte Texturpräparate der Ca<sup>2+</sup>- und K<sup>+</sup>-belegten Tonproben des Klebsandes

Die Einlagerung von Dimethylsulfoxid (DMSO, siehe Abschnitt 5.1.1.5) zeigt eine Aufweitung der 001- und 002-Basisinterferenzen von Kaolinit (7,1 auf 11,2 Å und 3,57 auf 3,73 Å, siehe Abb.6-11).



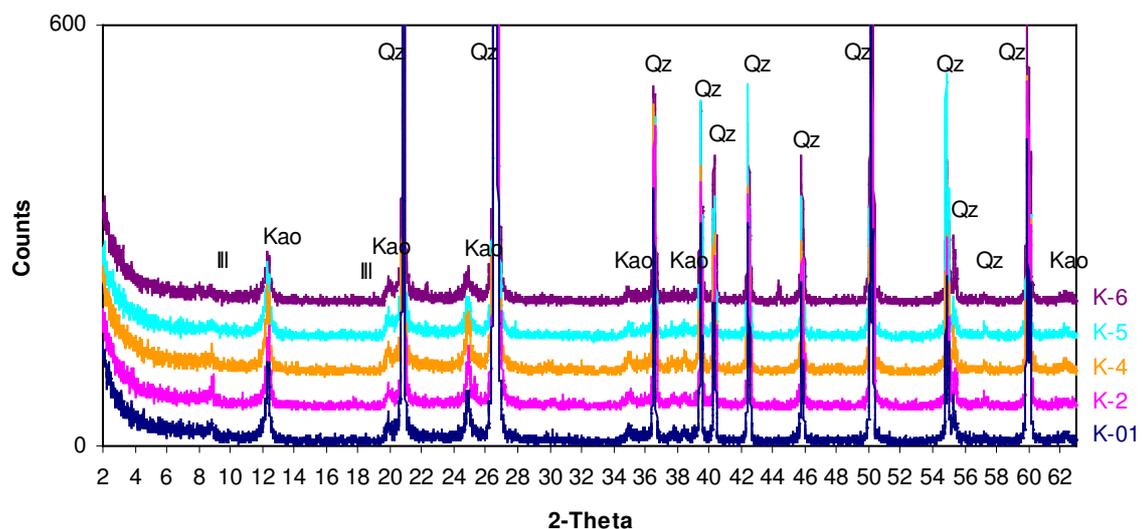
**Abb. 6-11:** DMSO-Interkalation von Kaolinit (150 Stunden) in den Fraktionen <math><2 \mu\text{m}</math> und <math><0,2 \mu\text{m}</math>

Durch die Behandlung mit Formamid (siehe Abschnitt 5.1.1.6) konnte erst nach etwa 50 Stunden ein kleiner Peak bei 10,4 Å (ca. 8,5° 2-Theta) erzeugt werden (Abb. 6-12).



**Abb. 6-12:** Diffraktogramm der Fraktion  $<2\ \mu\text{m}$  nach etwa 50 Stunden Behandlungsdauer mit Formamid

Als Ausgangssubstanz zur Untersuchung des Klebsandes wurde Material aus einem frischen Abraumschnitt der Eisenberger Klebsandwerke verwendet (Probe K-6, siehe Probenbezeichnung in Tab. A-2). Abb. 6-13 zeigt, dass sich die übrigen Proben aus dem Klebsandlager in ihrem Mineralinhalt nicht von der Probe K-6 unterscheiden. Probe K-01 stammt aus dem Außenlager der EKW. Es handelt sich um auf 2 mm gesiebtes Material (Trockensiebung). Neben dem Hauptbestandteil Quarz und wenig Kaolinit ist in diesen nicht texturierten Proben nur Illit erkennbar (im Untergrund).



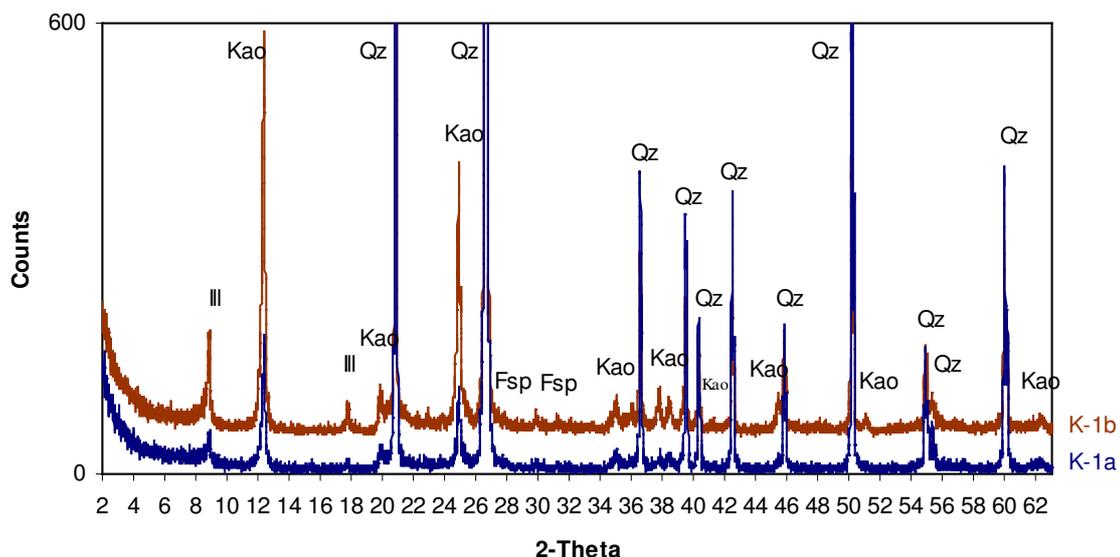
**Abb. 6-13:** Diffraktogramme verschiedener Klebsandproben (Pulverpräparate) aus dem Abbau der EKW (siehe Abb. 3-1 und Probenbezeichnung im Anhang)

K-1 und K-3 sind gesondert dargestellt. Bei K-1b handelt es sich um Material aus einem braunen eisenreichen Band im Tagebau der EKW und eine Probe, die direkt unterhalb

dieses Bandes im Klebsand genommen wurde (K-1a siehe Abb. 6-14). Der Aufschluss K-3 befindet sich außerhalb des Abbaugbietes, oberhalb K-1 und K-2, direkt am Rande der Grube (Abb. 6-15).

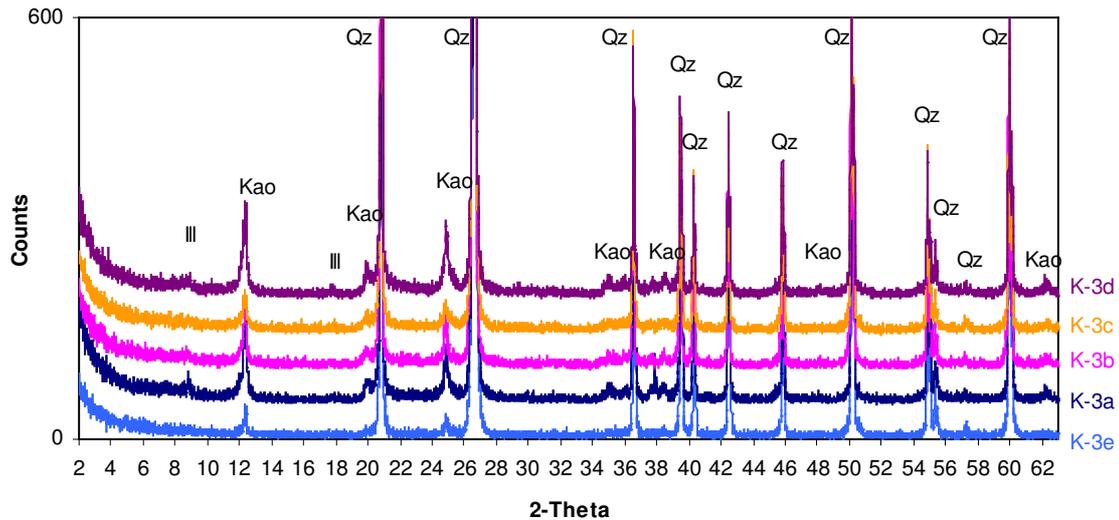
Probe K-1b (siehe Abb. 6-14) aus einer schmalen eisenreichen, braunen Lage am Probenpunkt K-1 zeigt eine Anreicherung der Feinkornbestandteile. Neben verhältnismäßig viel Kaolinit ist Illit angereichert (Illit-1M, siehe JCPDS-Datei). Eine eigenständige Eisenphase, wie Hämatit oder Goethit, ist nicht erkennbar.

Es sind einige Reflexe eines teilweise zerstörten Feldspat-Minerals vorhanden. Der Hauptreflex dieses Feldspats bei ca. 27-28° 2-Theta erscheint nur noch sehr schwach ausgeprägt.



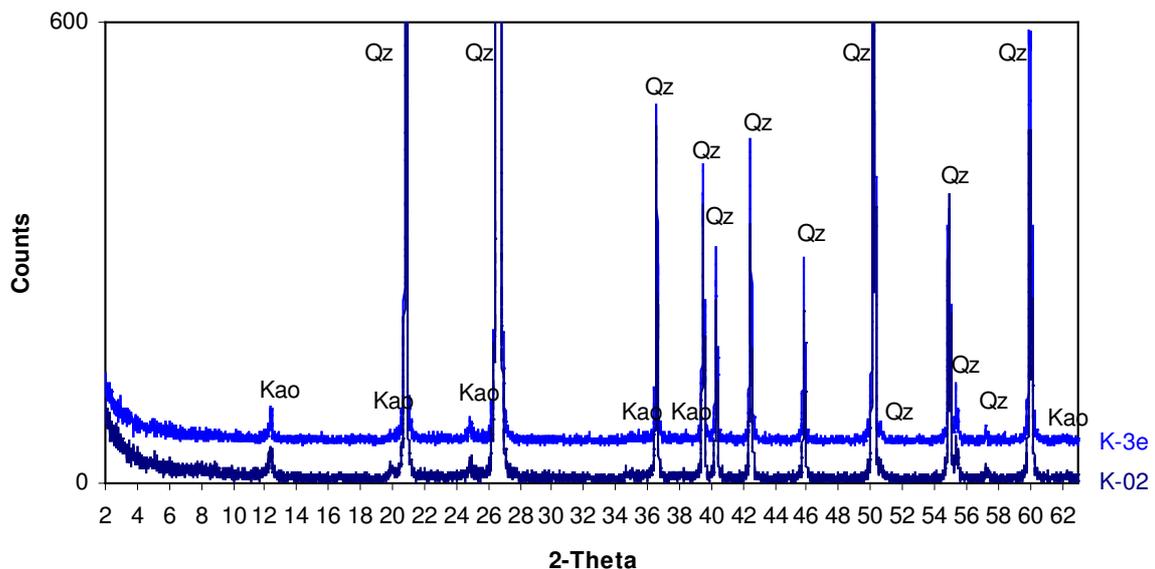
**Abb. 6-14:** Probe K-1a unterhalb einer eisenreichen (braunen) Lage (K-1b) im Klebsandbecken

Die Proben aus einem weiß-grauen Sandsteinaufschluß direkt oberhalb des Klebsandabbaus (K-3a bis K-3e, siehe Probenbezeichnung im Anhang) sind in Abb. 6-15 dargestellt. Sie wurden zu den Klebsandproben gestellt, weil die Entfärbung des Sandsteins, die räumliche Nähe und die mineralogische und geochemische Zusammensetzung den genetischen Zusammenhang dieses Aufschlusses und des Klebsandes anzeigen. Die Proben beinhalten nach Quarz als Hauptbestandteil auch deutliche Gehalte an Kaolinit. Die Illit-Gehalte entsprechen denen der Klebsandproben.



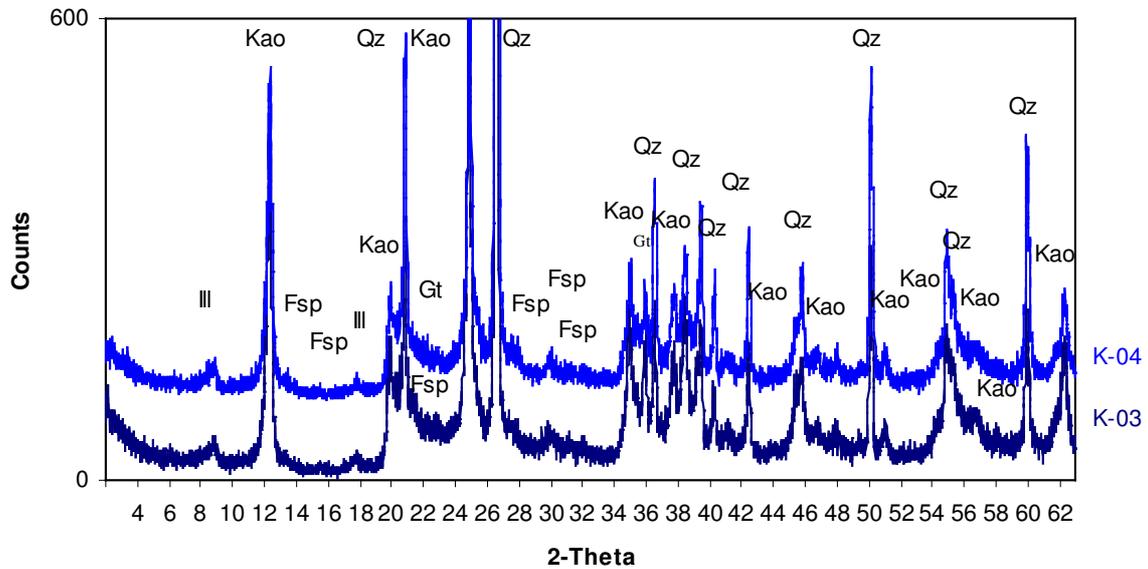
**Abb. 6-15:** Diffraktogramme der Proben aus dem Aufschluß eines weiß-grauen Sandsteins, anstehend in direkter Nähe zum Klebsandwerk (siehe Abb. 3-1 und Probenbeschreibung im Anhang)

In Abb. 6-16 sind die Diffraktogramme von zwei Lesesteinen aus dem Außenlager der EKW dargestellt. Probe K-02 wurde inmitten des Klebsand-Abbaus genommen. Unterhalb des Aufschlusses K-3, jedoch noch oberhalb des Klebsandabbaugebietes, wurde K-3e genommen. Diese Lesesteine bestehen aus härterem Material als der lockere Klebsand. Quarz ist auch hier Hauptkomponente neben Kaolinit. Illit ist in den Diffraktogrammen dieser Proben nicht erkennbar.



**Abb. 6-16:** Diffraktogramme von Lesesteinen; K-02 stammt aus der Klebsandgrube, Probe K-3e wurde circa 5m unterhalb der beprobten Sandsteinwand K-3 genommen

Aus einem kleinen Absetzbecken im Freigelände des Klebsandwerks stammen zwei feinkörnige Tonproben (Abb. 6-17).

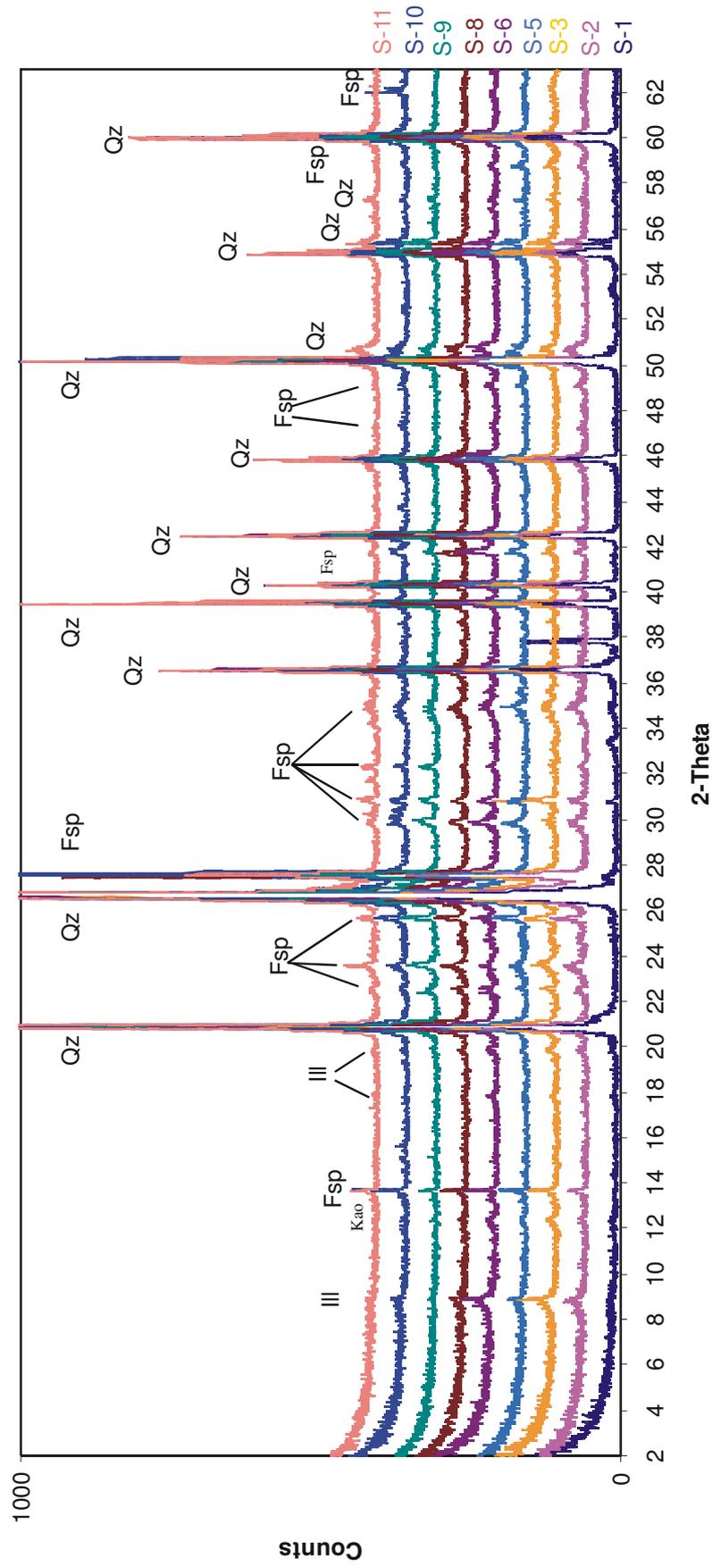


**Abb. 6-17:** Tonproben im Absetzbecken (siehe Probenbezeichnung im Anhang)

Auch in den Schlickproben ist Quarz die Hauptkomponente. Die Schlämstoffe Kaolinit und Illit sind angereichert. Zusätzlich werden Feldspäte sichtbar.

### 6.1.1.2 Proben aus der Umgebung

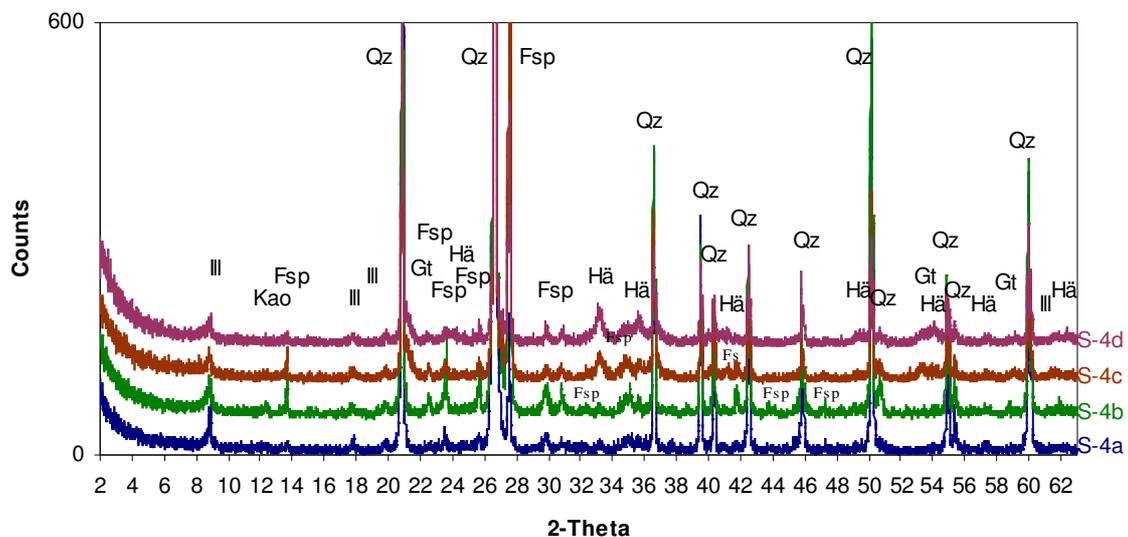
Die Diffraktogramme der Proben aus der näheren und weiteren Umgebung des Klebsandlagers (siehe Probennahmepunkte in Abb. 4-2) zeigen die Minerale Quarz und Kalifeldspat (Orthoklas). Im Untergrund sind in vielen Proben auch Illit erkennbar sowie Kaolinit (Abb. 6-18). Eventuell tritt in Probe S-1 Hämatit hinzu, zu erkennen am Reflex bei  $2,69 \text{ \AA}$  ( $= 33,3^\circ$  2-Theta). Die Proben aus den Aufschlüssen S-4 und S-7 sind gesondert dargestellt.



**Abb. 6-18:** Diffraktogramme der Proben außerhalb des Klebsandlayers (Diffraktogramme der Proben aus Aufschlüssen S-4 und S-7 sind gesondert dargestellt; die Aufnahmen der verschiedenen Proben sind , wie auch in den anderen Diffraktogrammen, parallel verschoben, um sie vergleichen zu können)

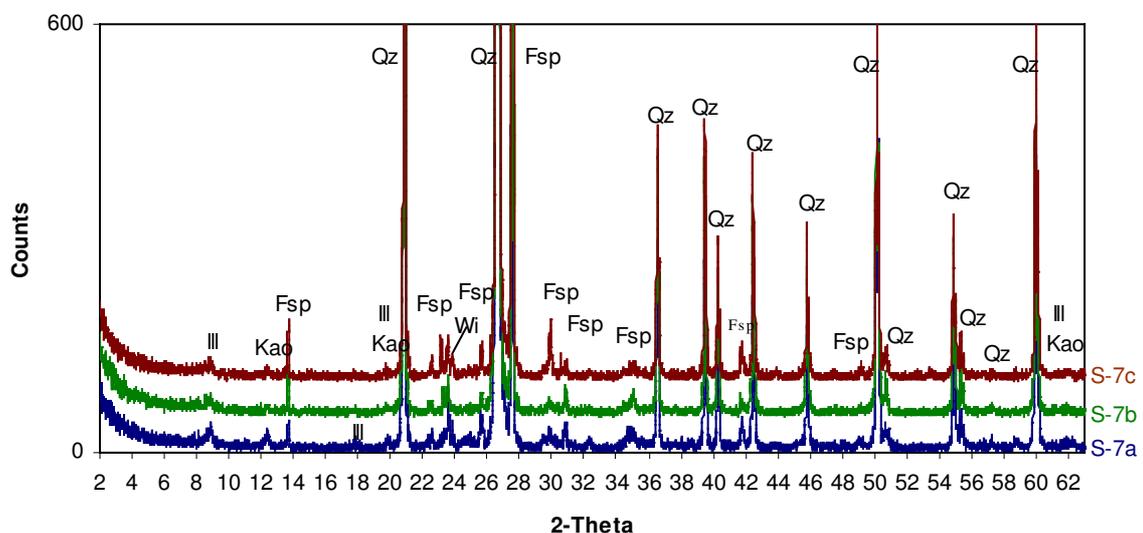
Die Aufschlüsse S-4 und S-7 werden aus Gründen der Übersichtlichkeit im Folgenden gesondert dargestellt. Dies sind ein rotbraun gefärbter Sandsteinaufschluß bei Stauff (S-4) und ein gelaugter weißer Sandstein (S-7, siehe Probenpunkte in Abb. 4-2).

Bei Stauff werden zwei konglomeratische Bänke quer von einem schmalen dunkelbraunen harten Band durchzogen (Abb. 6-19; S-4a und b sind Proben aus den Sandsteinbänken, c und d zwei Proben aus dem Eisenband). Neben Quarz kommt Kalifeldspat vor, Illit und Eisenphasen treten hinzu (Hämatit und Goethit). Weiterhin ist Kaolinit im Untergrund erkennbar.



**Abb. 6-19:** Sandsteinaufschluß S-4 bei Stauff (siehe Abb. 3-2)

In Abb. 6-20 sind die Diffraktogramme der Proben aus S-7 dargestellt. Hier sind Quarz und Kalifeldspat Hauptbestandteile neben wenig Kaolinit und Illit. Der Hauptreflex des Minerals Witherit ( $\text{BaCO}_3$ ) erscheint in S-7a und c.



**Abb. 6-20:** weißer Sandstein S-7 (Lokalität siehe Abb. 3-2)

Weiterhin wurden von allen Proben Texturpräparate angefertigt und geröntgt. Abb. 6-21 zeigt die Aufnahmen von Präparaten der Proben aus Abb. 6-18.

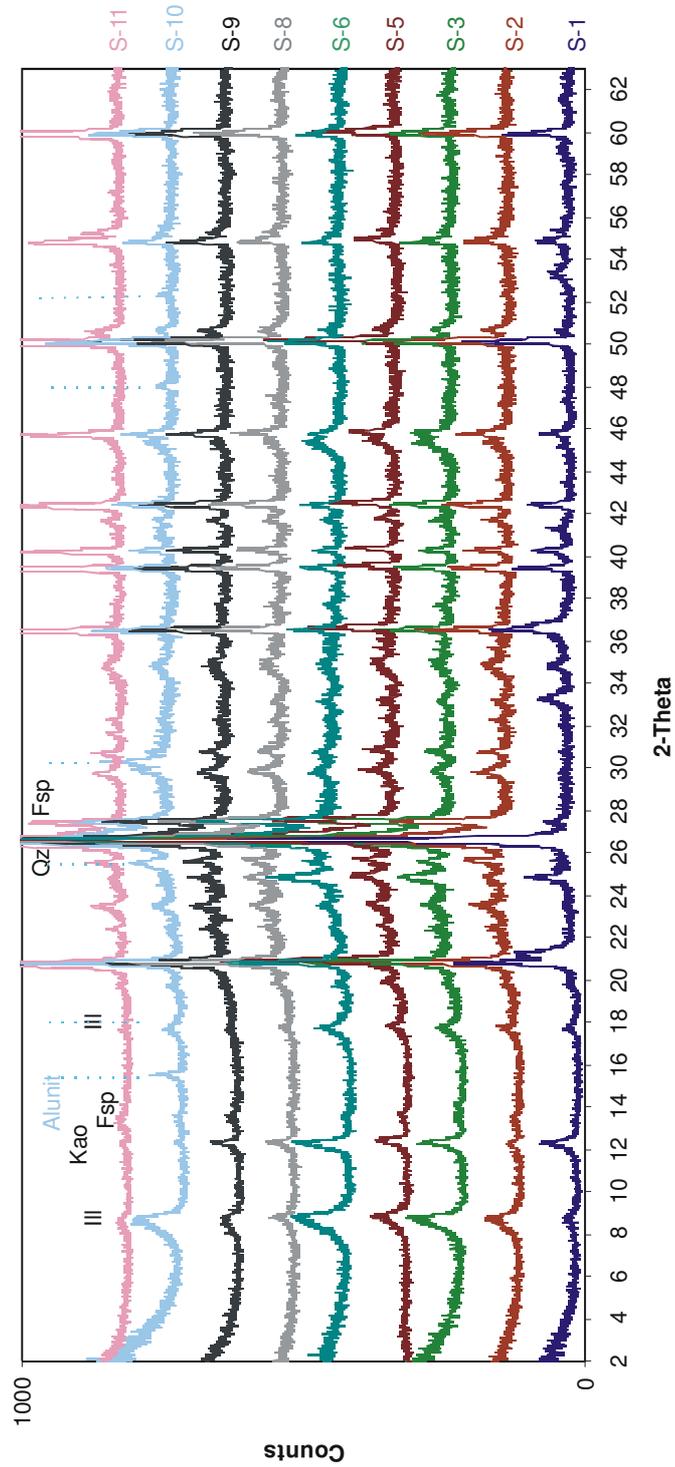


Abb. 6-21: Diffraktogramme von Texturpräparaten der Proben aus Abb. 6-18

Im Textur-Diffraktogramm erscheint bei Probe S-10 das Mineral Alunit ( $\text{KAl}_3[(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]$ ), ein hydrothermales Zersetzungsprodukt von Alkalifeldspäten oder Foiden in sauren bis intermediären Vulkaniten (Rhyolithe bis Andesite).

Abb. 6-22 zeigt Aufnahmen der mit Ethylenglycol gequollenen Texturpräparate derselben Proben. Außer den Mineralen Illit, Kaolinit, Feldspat und Quarz tritt bei  $4,18 \text{ \AA}$  (ca.  $21,2^\circ 2\theta$ ) in Probe S-1 der Hauptreflex von Goethit deutlich hervor. Die Illit- bzw. Kaolinit-Peaks erscheinen im Vergleich zu den nicht gequollenen Präparaten weder verbreitert noch zu höheren d-Werten verschoben.

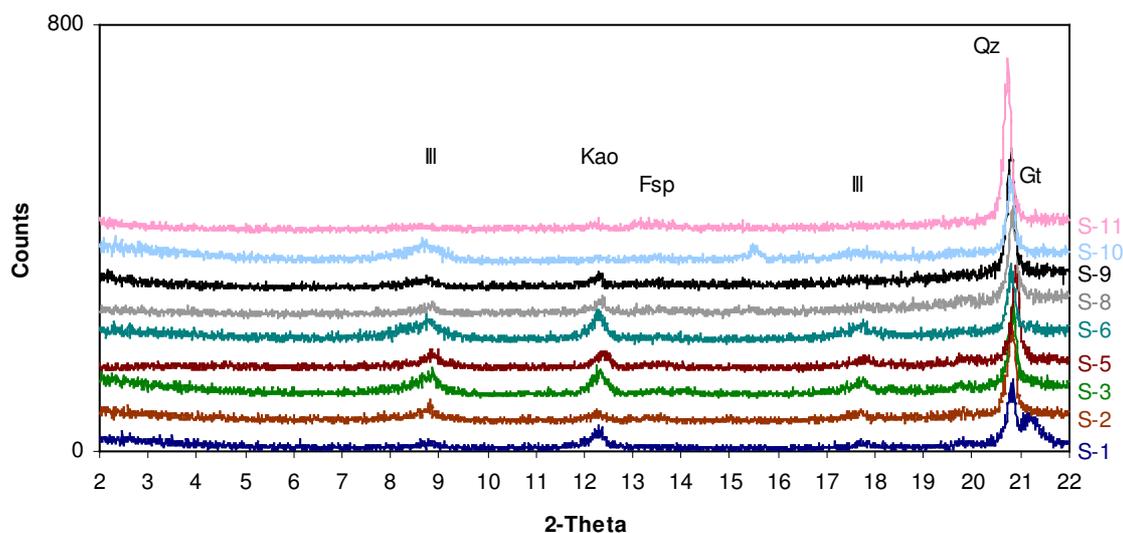


Abb. 6-22: Diffraktogramme der mit Ethylenglycol gequollenen Texturpräparate der Proben aus S-15

Die Diffraktogramme der Texturpräparate aus Aufschluss S-4 sind in Abb. 6-23 dargestellt.

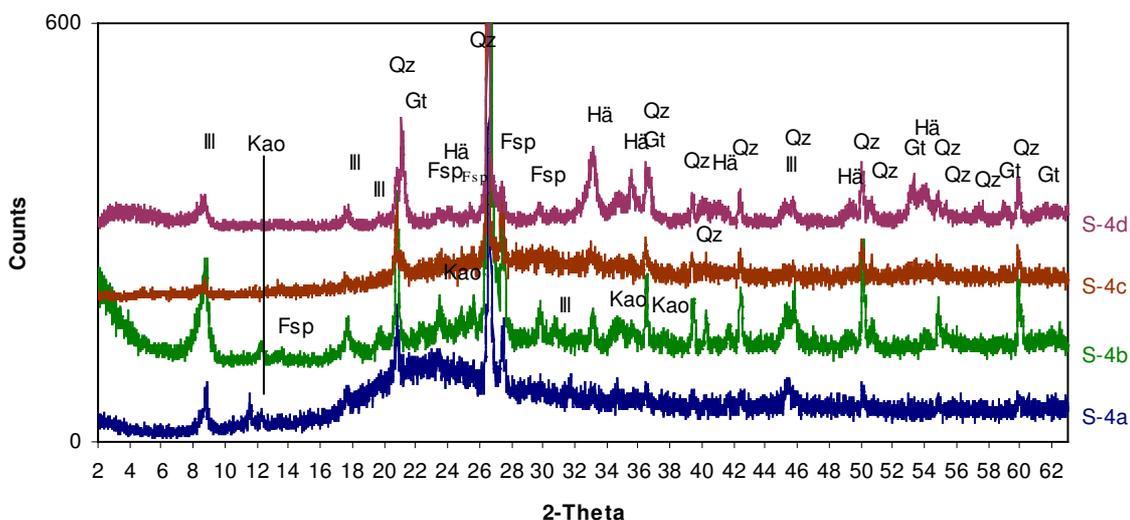


Abb.6-23: Texturaufnahmen der Proben aus Aufschluss S4 (siehe Probenbezeichnung)

In Probe S-4a ist eine breite Erhebung zwischen etwa  $16^\circ$  und  $32^\circ$  2-Theta zu erkennen. Die Probe S-4b besitzt einen höheren Illit-Gehalt als die anderen Proben aus dem Aufschluss. Hier tritt noch ein wenig Kaolinit hinzu. Im Texturpräparat der Probe S-4c sind – wie in den anderen Proben auch – Quarz als Hauptkomponente neben Kalifeldspat (Orthoklas) enthalten, sowie nur wenig Illit und Hämatit (im Vergleich zu Probe S-4d). In Probe S-4d tritt außerdem Goethit in deutlicheren Gehalten hinzu. Im Anfangswinkelbereich ist ein kleiner breiter Buckel zwischen etwa  $3^\circ$  und  $6^\circ$  2-Theta vorhanden.

Abb. 6-24 gibt die Diffraktogramme der mit Ethylenglycol gequollenen Texturpräparate wieder (Peakbeschriftungen siehe Abb. 6-22). Auch hier kommt es zu keiner Peakverschiebung.

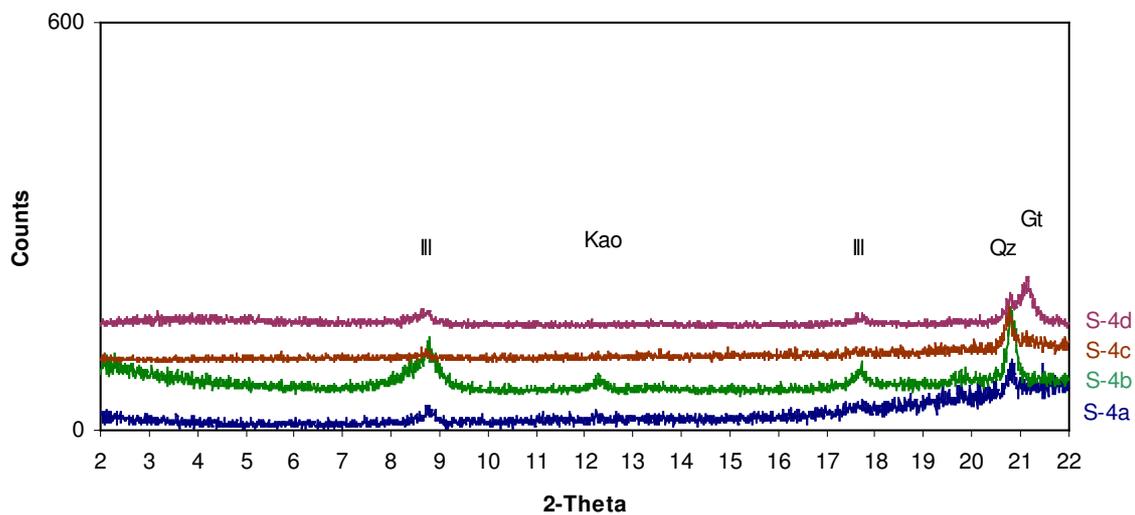


Abb. 6-24: Texturpräparate der Proben aus Aufschluss S-4, mit Ethylenglycol gequollen

Folgende Abbildung (Abb. 6-25) zeigt Diffraktogramme der texturierten Proben aus S-7.

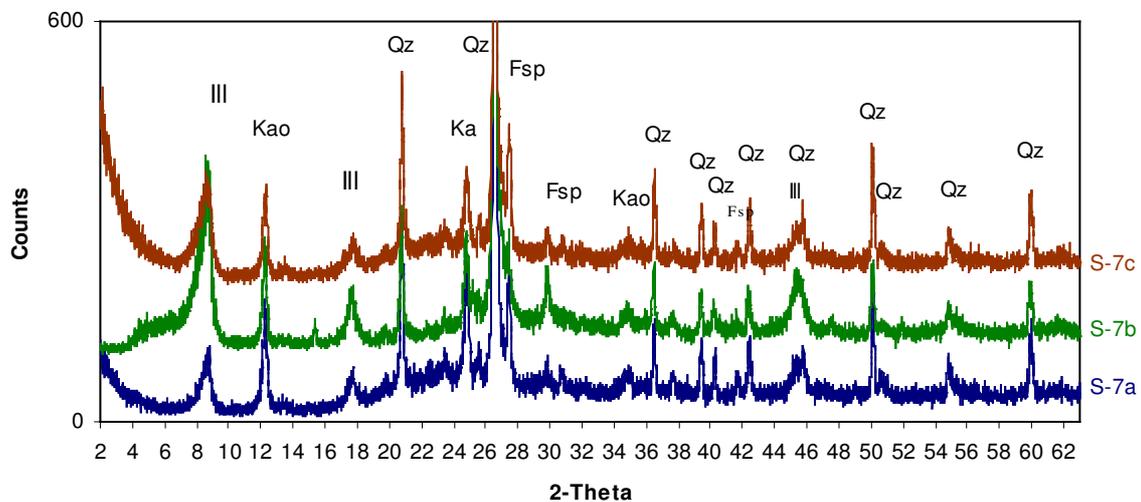
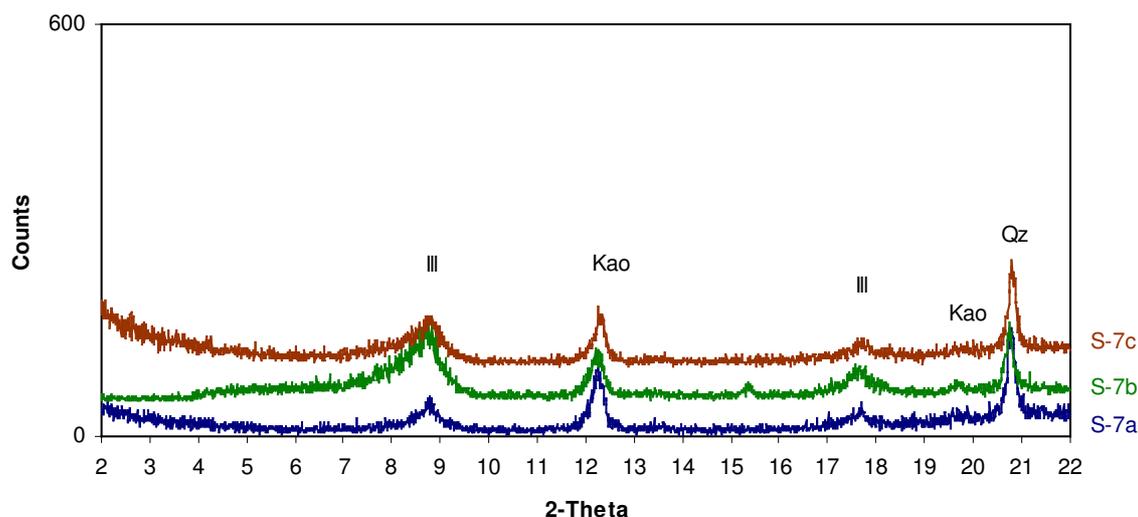


Abb. 6-25: Texturaufnahmen der Proben aus S-7

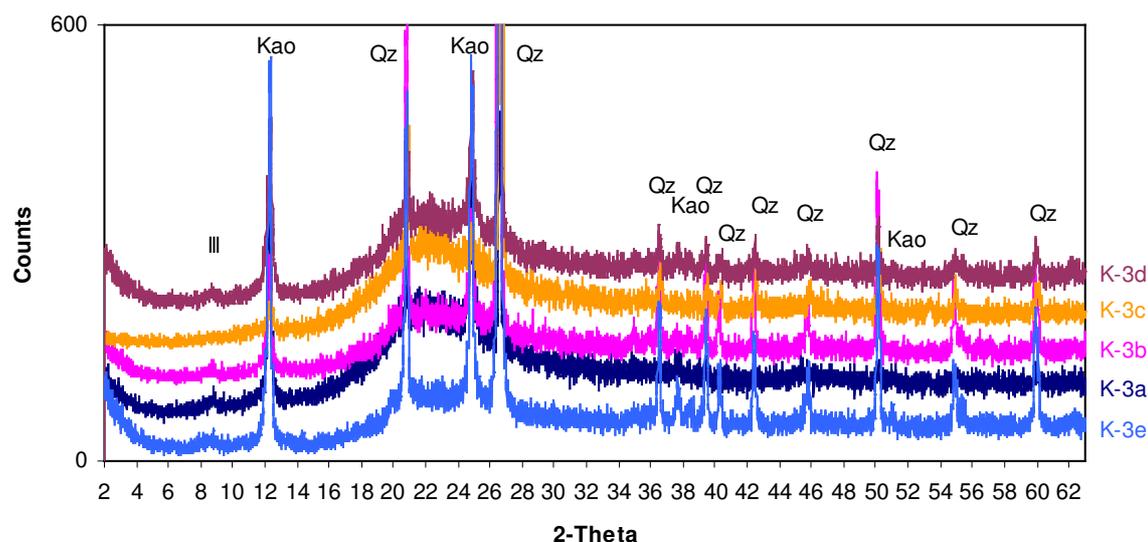
In Abb. 6-26 sind die gequollenen Texturpräparate der Proben aus S-7 dargestellt.



**Abb. 6-26:** Mit Ethylenglycol gequollene Texturpräparate der Proben aus S-7

Auch in Abb. 6-26 ist keine nennenswerte Verschiebung der Reflexe im Vergleich zu den nicht gequollenen Präparaten der Abb. 6-25 zu erkennen. Es handelt sich um einen nicht quellfähigen Illit und Kaolinit, neben dem Hauptbestandteil Quarz. Als Besonderheit zeigt Probe S-7b eine kleine Erhebung zwischen ca.  $4^\circ$  und  $7^\circ$  2-Theta, die sich durch Quellversuche mit Ethylenglycol jedoch nicht verschieben lässt.

In Abb. 6-27 sind die Diffraktogramme von Texturpräparaten der Proben aus dem weißen Sandsteinaufschluß K-3 gezeigt. Auch diese weisen einen diffusen breiten "Reflex" zwischen circa  $18^\circ$  und  $30^\circ$  2-Theta auf (vgl. Abb. 6-1 und 6-23).



**Abb.6-27:** Diffraktogramme von Texturpräparaten der Proben aus dem Aufschluß K-3

### 6.1.2 Differenzthermoanalyse

DTA-Kurven von Kaoliniten weisen generell einen starken endothermen Effekt zwischen 530 und 700°C auf (siehe Abb. 6-28), der mit der Dehydroxylation (OH-Abgabe) und der Zerstörung der Kristallstruktur einhergeht (SMYKATZ-KLOSS, 1974). Außerdem zeigt sich ein mittelstarker exothermer Effekt zwischen 940 und 1000°C, der die Bildung einer Spinellphase widerspiegelt. Je niedriger die Temperaturen sind, bei denen diese Umwandlungen geschehen, desto stärker ist die Kristallstruktur des Kaolinitis fehlgeordnet.

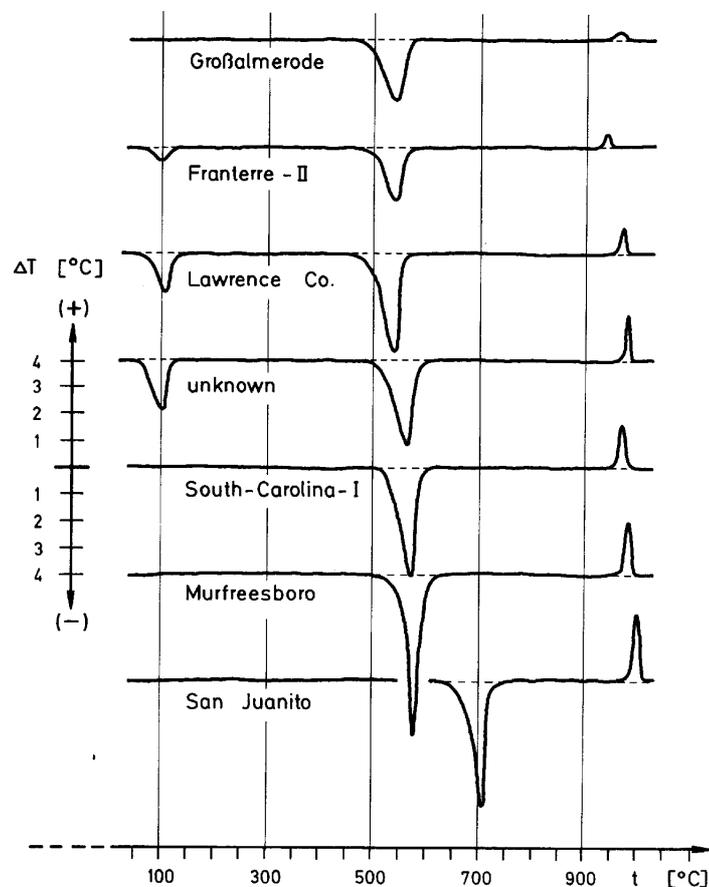


Abb. 6-28: DTA-Kurven verschiedener Kaolin-Mineralien (aus SMYKATZ-KLOSS, 1974)

Die <2  $\mu\text{m}$ -Fraktion des Eisenberger Klebsandes (K-6) wurde mittels DTA untersucht. Die unter standardisierten Bedingungen aufgeheizte Probe weist einen starken endothermen Effekt bei 560° C auf, sowie die Ausbildung einer Spinellphase bei 960° C (exothermer Effekt, siehe Abb. 6-29a und b), was erneut zeigt, dass es sich beim im Klebsand enthaltenen Kaolinit um eine fehlgeordnete Variante handelt.

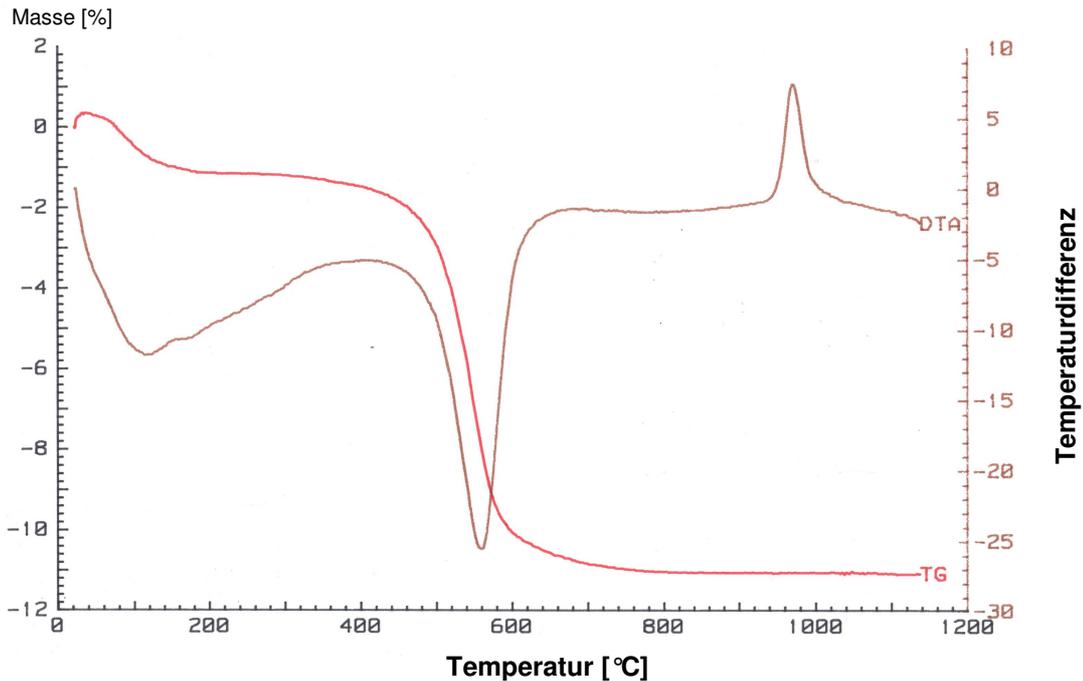


Abb. 6-29a: DTA-, TG-Kurven der <2 µm-Fraktion des Eisenberger Klebsandes (Erläuterungen siehe Text)

Massenspektrometrische Bestimmungen während der DSC-Messung (= Differenzscanningkalorimetrie) zeigen Wasserabgaben des Systems bei 96° und 552° C, parallel zu den endothermen Effekten bei 95° und 549° C und zur gleichzeitig gemessenen Abnahme des Tiegelgewichts (TG-Kurve, siehe Abb. 6-28b). Hier zeigt sich die Fehlordnung des Kaolinites besonders deutlich.

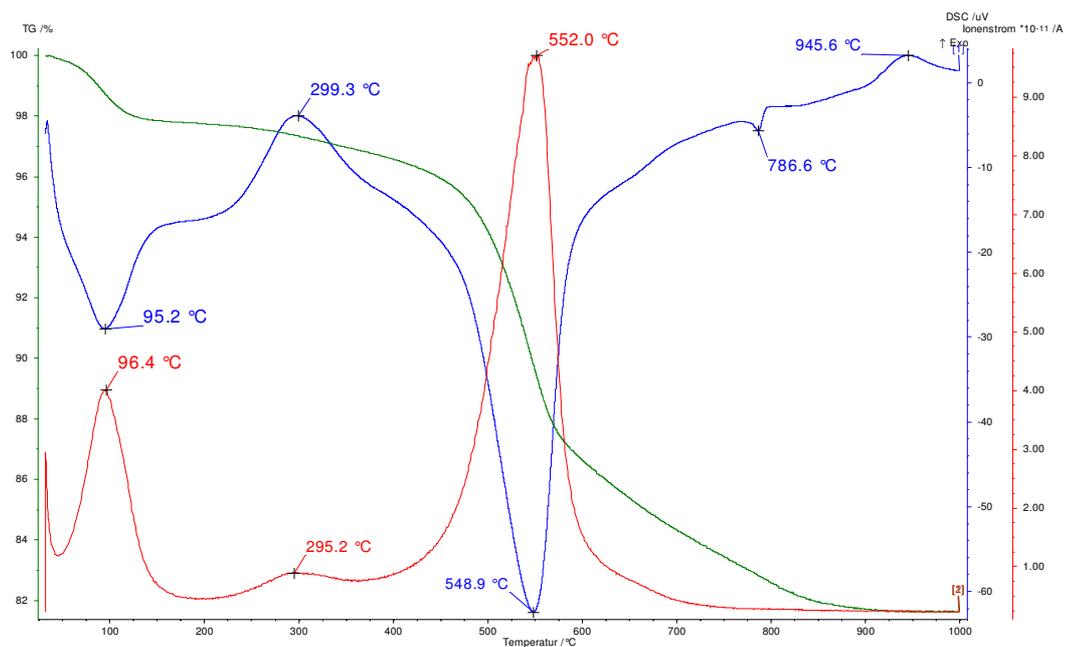


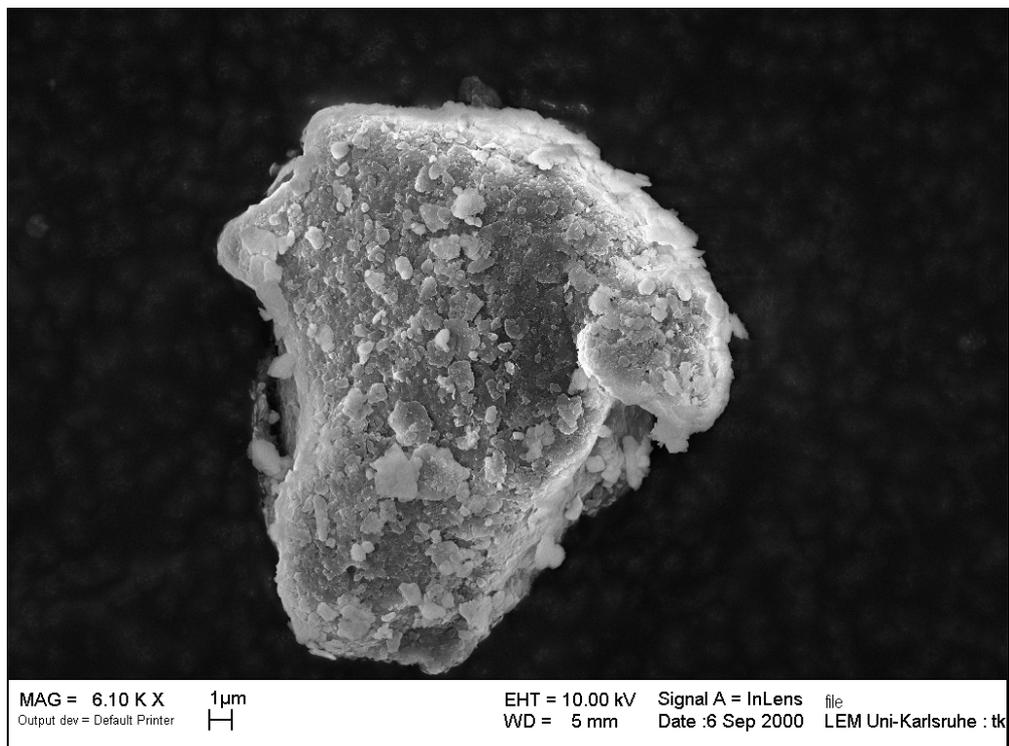
Abb. 6-29b: DSC-, TG-, und H<sub>2</sub>O-Kurven (Erläuterungen im Text)

Bei circa 180° (Abb. 6-29a) bzw. 180-250° C (Abb. 6-29b) ist eine weitere endotherme Reaktion zu erkennen. Nur in Abb. 6-29b zeigen sich zwei weitere Reaktionen, eine exotherme bei 300° C und eine kleine endotherme Reaktion bei 787°C.

### 6.1.3 Optische Untersuchungen

#### 6.1.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Am REM wurden 61 Aufnahmen gemacht, 25 zusätzliche EDX-Messungen erbrachten einen Überblick über die chemische Zusammensetzung von Teilchen unterschiedlicher Morphologien.



**Abb. 6-30:** Unregelmäßig begrenztes Korn im Klebsand

Der Eisenberger Klebsand zeigt hauptsächlich Quarzkörner, die mit einem "Film" umgeben sind (Abb. 6-30). Bei starker Vergrößerung (Abb. 6-31) wird deutlich, dass dieser Film aus Tonteilchen unterschiedlicher Größen besteht. Sie haben Durchmesser von circa 2 µm bis <0,1 µm und oft pseudo-hexagonalen Habitus.

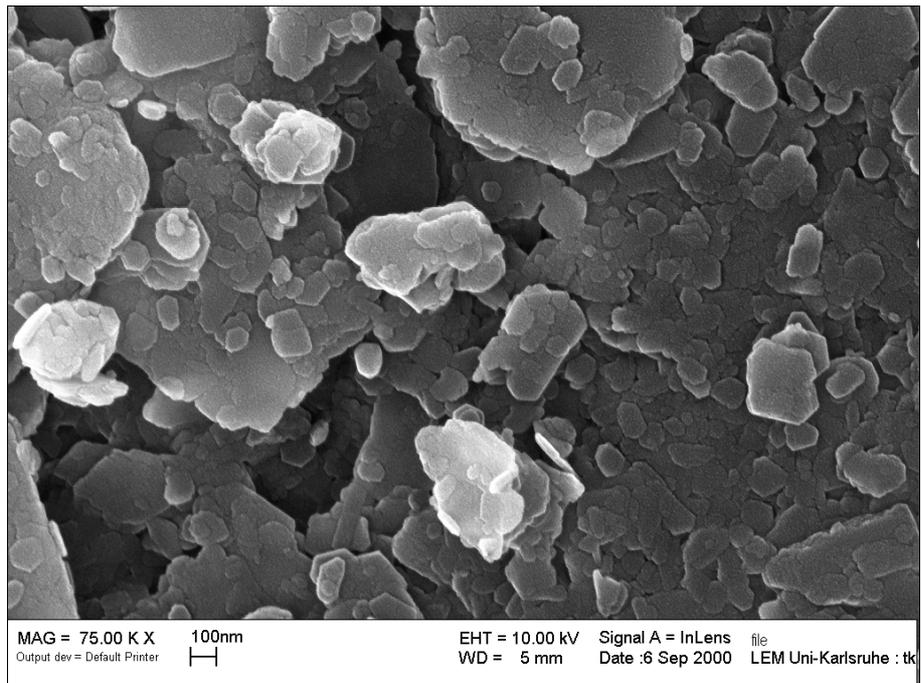


Abb. 6-31: Oberfläche des Kornes in Abb. 6-30

Neben Quarzkörnern sind im Klebsand Tonaggregate zu erkennen, die keinem anderen Teilchen anhaften. Es handelt sich um "zusammengeklebte" Blättchen verschiedenster Korngrößen (Abb. 6-32).

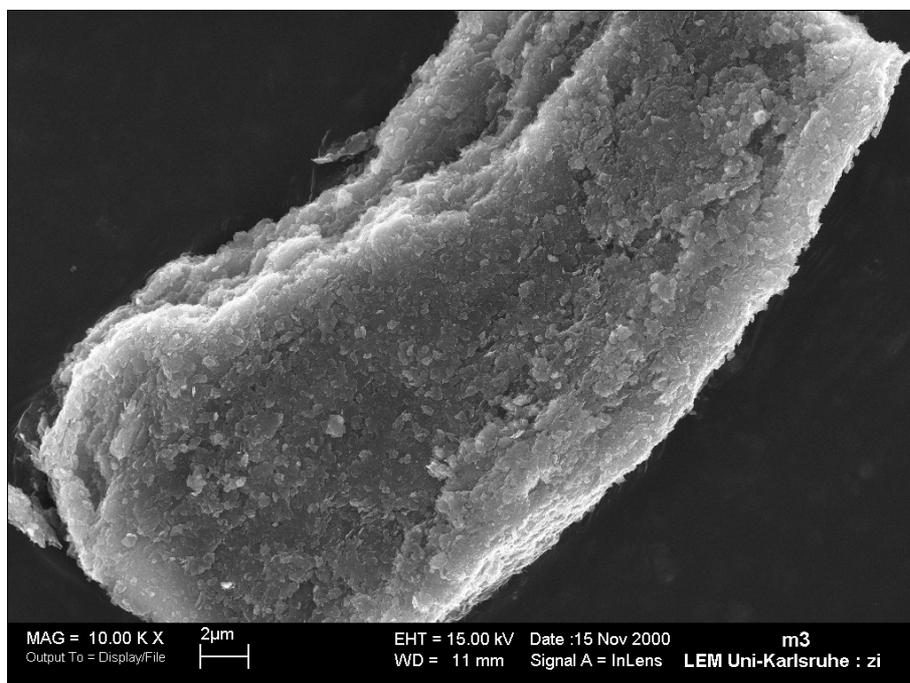


Abb. 6-32: Übersicht über eine aggregatförmige Struktur in der  $<2\ \mu\text{m}$ -Fraktion des Klebsandes

Besonders deutlich wird der Habitus der Tonteilchen bei Betrachtung der Korngrößenfraktion  $<0,2 \mu\text{m}$  (Abb. 6-33 und 6-34). Hier sind pseudo-hexagonale Tonblättchen erkennbar, diese sind in allen Größen vorhanden.

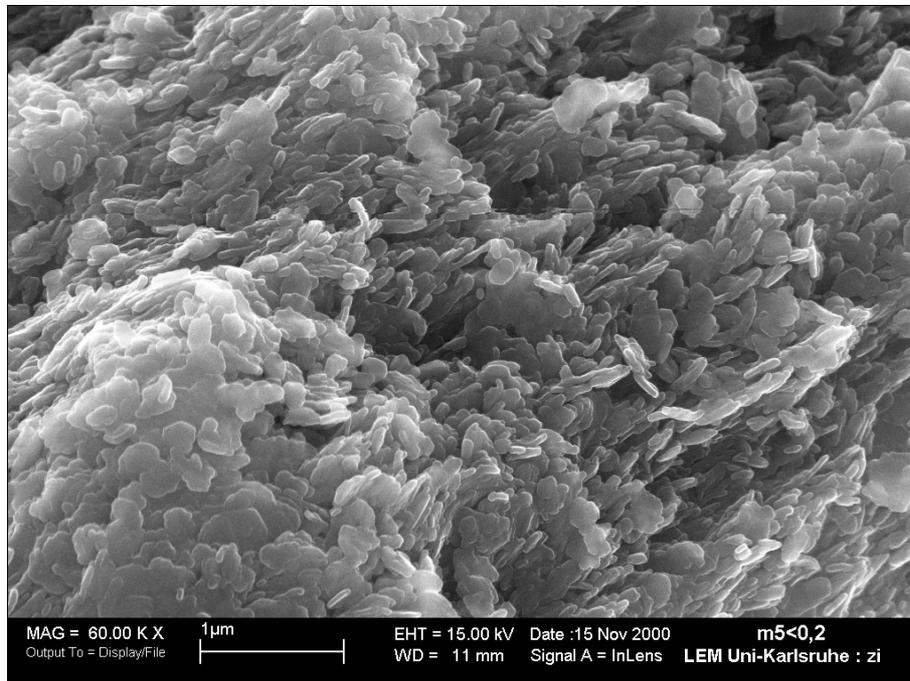


Abb. 6-33: Fraktion  $<0,2 \mu\text{m}$  einer Natriumdithionit-behandelten Probe (amorphes Eisen wurde entfernt)

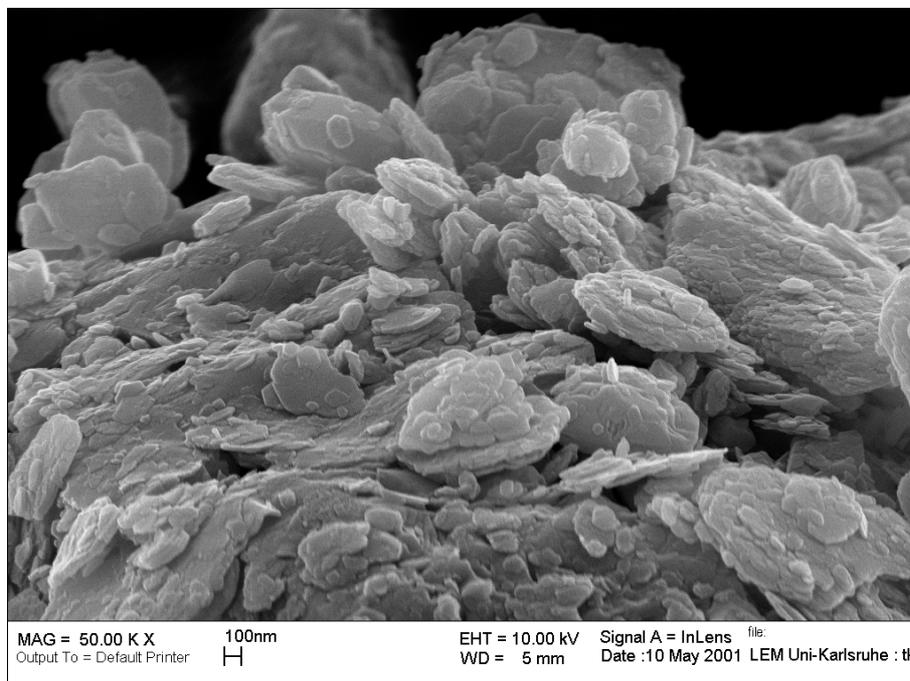
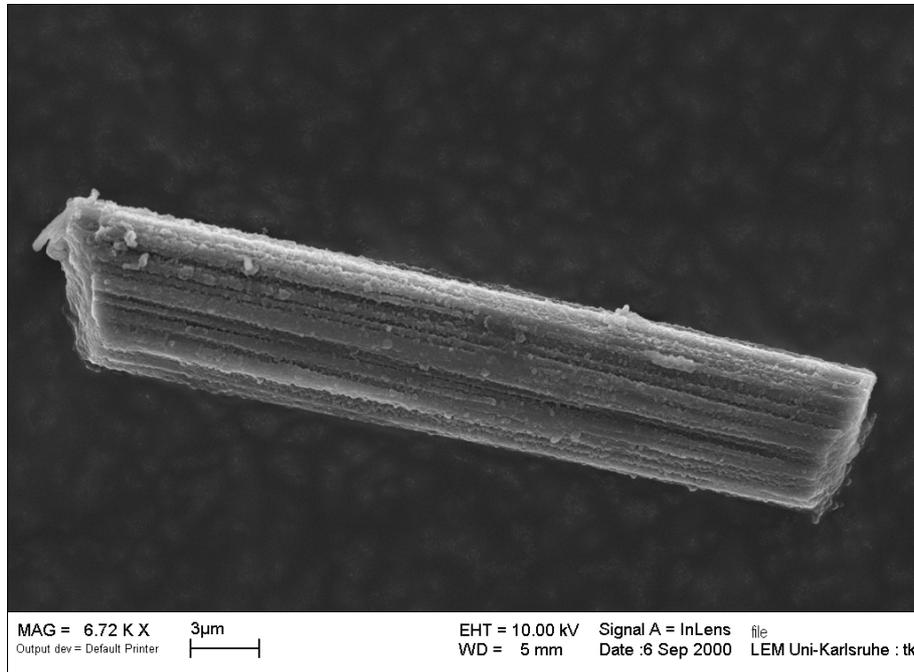
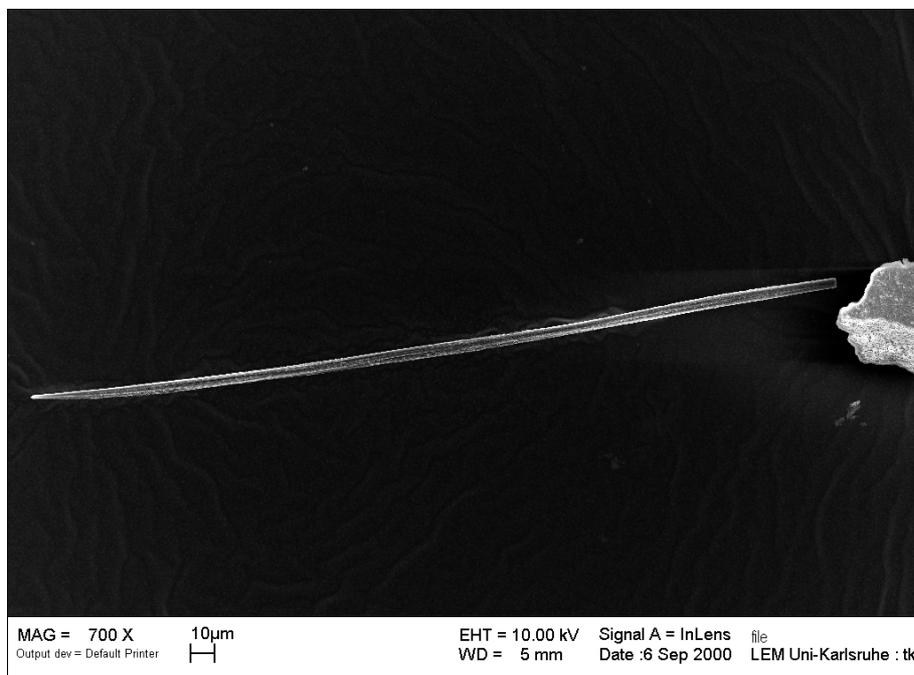


Abb. 6-34: Fraktion  $<0,2 \mu\text{m}$

Außerdem sind neben den beschriebenen Formen auch stäbchenförmige Teilchen im Eisenberger Klebsand enthalten, v.a. in den Korngrößenfraktionen  $<2\ \mu\text{m}$  und besonders angereichert in  $<0,2\ \mu\text{m}$  (siehe Abb. 6-35 bis 6-37).



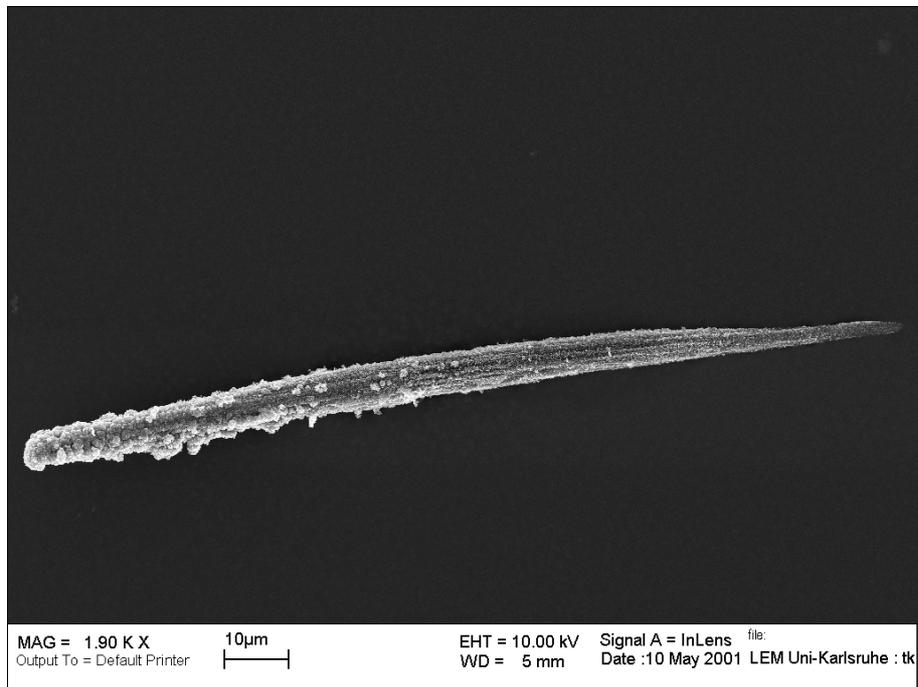
**Abb. 6-35:** Stäbchenförmiges Teilchen aus der Fraktion  $<2\ \mu\text{m}$



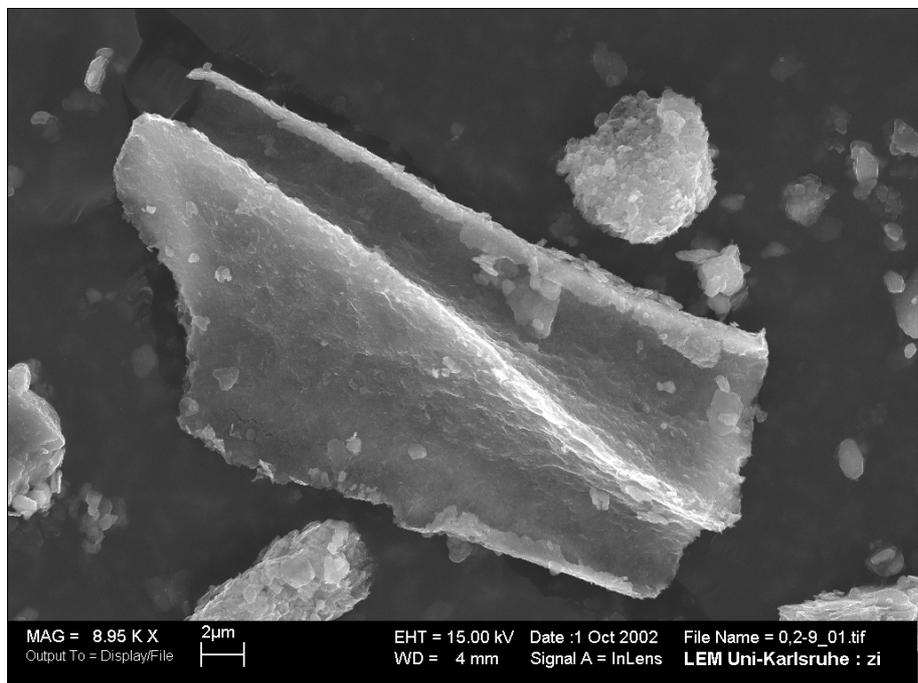
**Abb. 6-36:** "Nadel" in der Fraktion  $<0,2\ \mu\text{m}$

Diese stäbchenförmigen Teilchen können eine Länge von bis zu  $300\ \mu\text{m}$  aufweisen.

An ihren Oberflächen sind oft kugelige Aggregate erkennbar, außerdem zeigen viele einen schichtartigen Aufbau (Abb. 6-35 und 6-37).



**Abb. 6-37:** Stäbchen aus der Fraktion <math><0,2 \mu\text{m}</math>



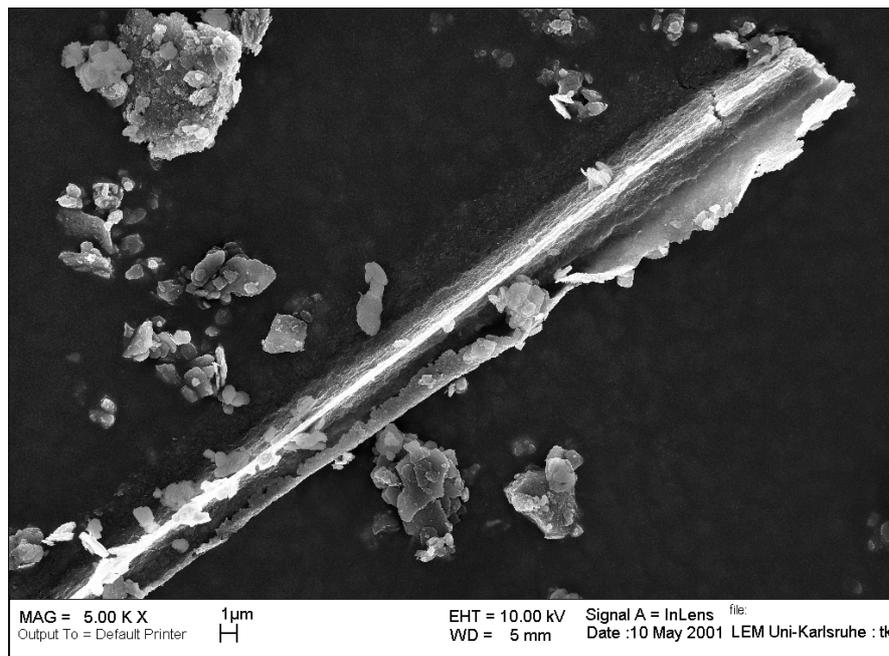
**Abb. 6-38:** Gewelltes Blättchen in der Fraktion <math><0,2 \mu\text{m}</math>

In der Fraktion  $<0,2 \mu\text{m}$  sind die meisten Stäbchen zu finden, sowie aufgebogene (gewellte) Blättchen (Abb. 6-38) und ebene Teilchen mit stäbchenförmigen Verdickungen (Abb. 6-39 bis 6-41).

Diese Verdickungen zeigen sich nicht nur in randlichen Bereichen sondern auch mitten in den Tonblättchen.



**Abb. 6-39:** Randlich zerlapptes blättchenförmiges Mineral in der Fraktion  $<0,2 \mu\text{m}$  mit einer sich verzweigenden stäbchenförmigen Verdickung, die sich mitten durch das Blättchen zieht)



**Abb. 6-40** Stäbchenförmige Verdickung innerhalb eines Blättchens in der Fraktion  $<0,2 \mu\text{m}$

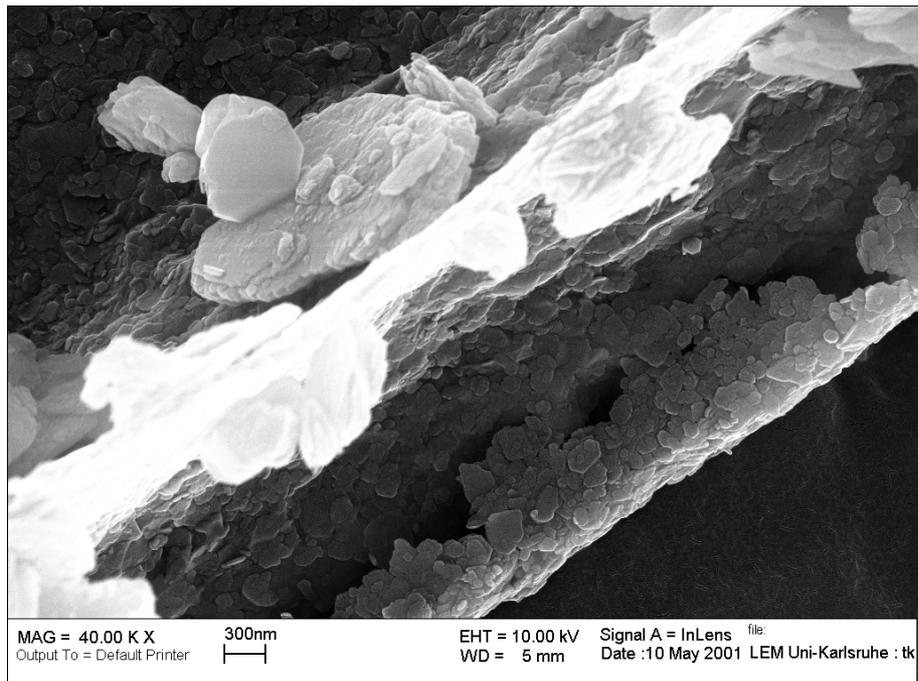


Abb. 6-41: Vergrößerung des Stäbchens in Abb. 6-40

In Abb. 6-41 ist zu erkennen, dass kleinste Tonblättchen eine einhüllende aggregatförmige Schicht um ein Stäbchen bilden, an dessen Oberfläche ebenfalls pseudo-hexagonale Teilchen zu erkennen sind.

Abb. 6-42 und 6-43 zeigen ein sich "verzweigendes" Stäbchen.

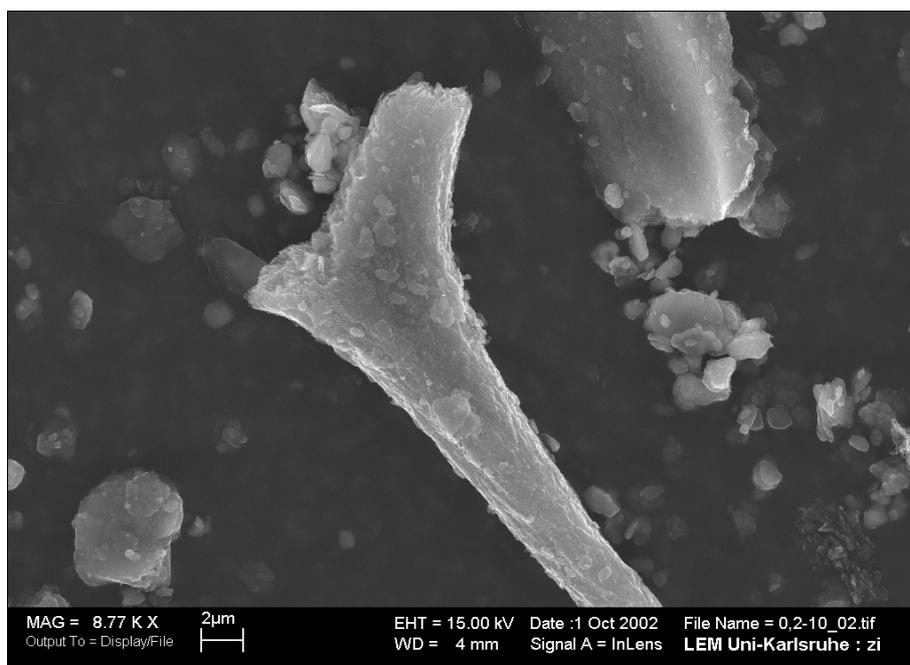
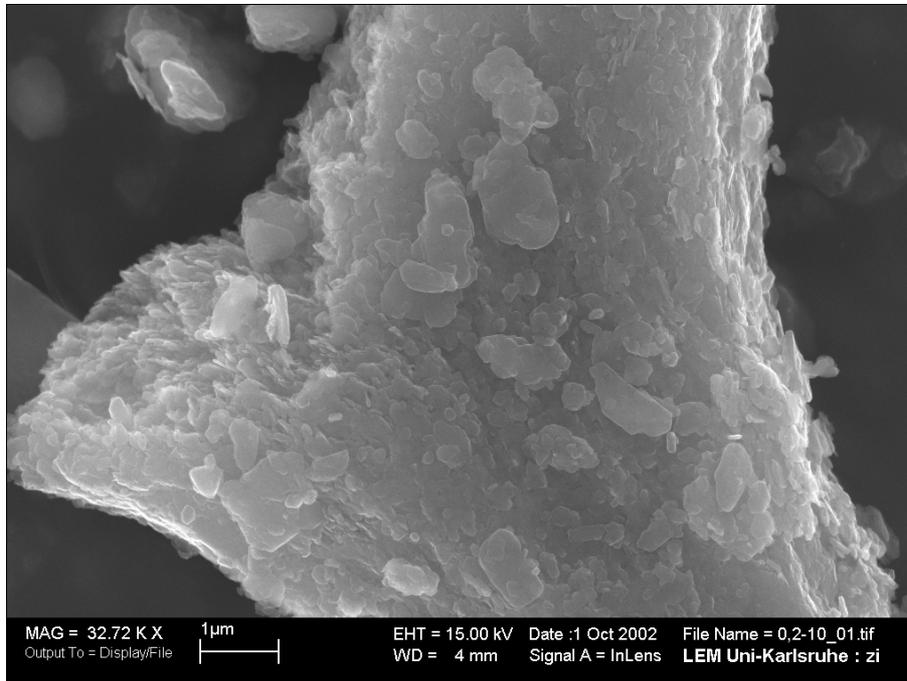


Abb. 6-42: Partikel aus der Fraktion <math><0,2 \mu\text{m}</math>

Bei starker Vergrößerung (Abb. 6-43) wird besonders deutlich, dass es sich um Tonmineralbildungen handelt: Dieses Stäbchen ist aus einzelnen kleinen Tonmineral-Blättchen zusammengesetzt.



**Abb. 6-43:** Vergrößerung des Stäbchens aus Abb. 6-42

In Abb. 6-44 und 6-45 sind exemplarisch die chemischen Zusammensetzungen verschiedener "Stäbchen" wiedergegeben. Die EDX-Ergebnisse aller gemessenen Stäbchen ähneln sich, sie zeigen nur leicht veränderte Al/Si-Verhältnisse neben geringen Na-, Mg-, K- und Fe-Gehalten (weitere Meßergebnisse in Abb. A-3 bis A-10). Das Element Chlor erscheint nicht immer, es ist wahrscheinlich zusammen mit Natrium bei der Aufbereitung des Klebsandes eingetragen worden, da das abgetrennte Feinkorn nach der Korngrößen-separation (ohne Dispergierzusätze) aus der Suspension mit NaCl gefällt wurde. Nachfolgend wurde das abgetrennte Feinkorn mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen und zentrifugiert, bis der Überstand nach dem Zentrifugieren trüb blieb. Diese Behandlung reichte offensichtlich nicht aus, um alles NaCl zu entfernen. Die Natrium-Gehalte sind entsprechend der Chlorid-Konzentration nicht vollständig im Mineral gebunden, sondern bei der Aufbereitung eingetragen worden.

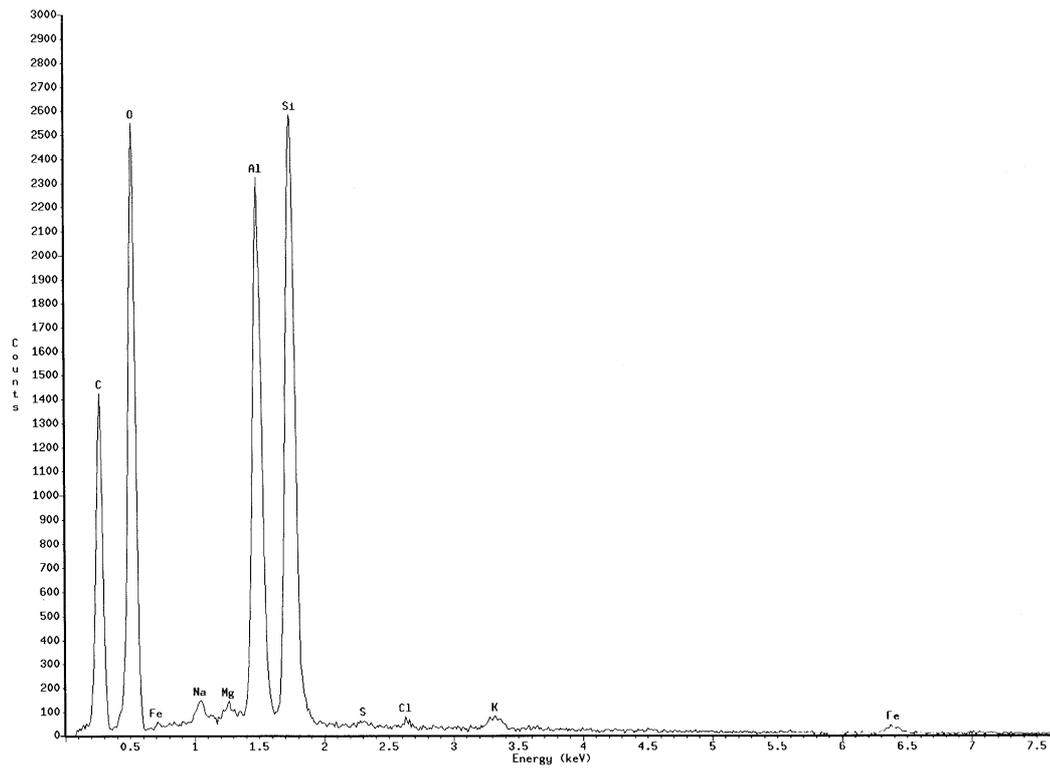


Abb. 6-44: EDX-Aufnahme eines stäbchenförmigen Minerals

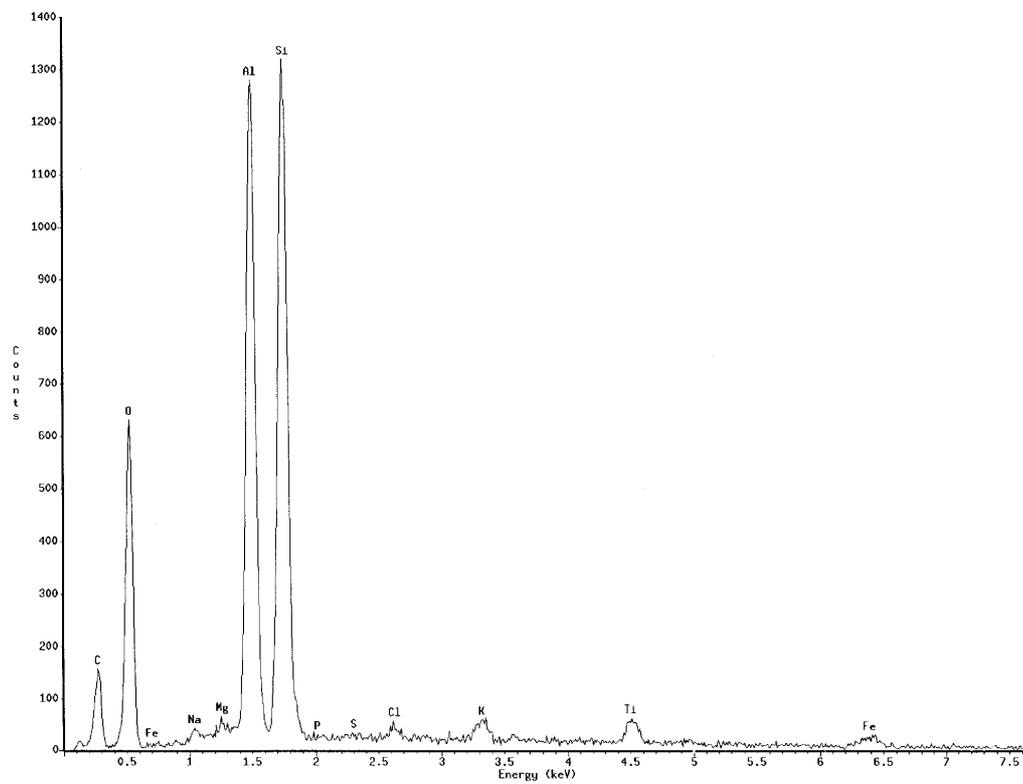
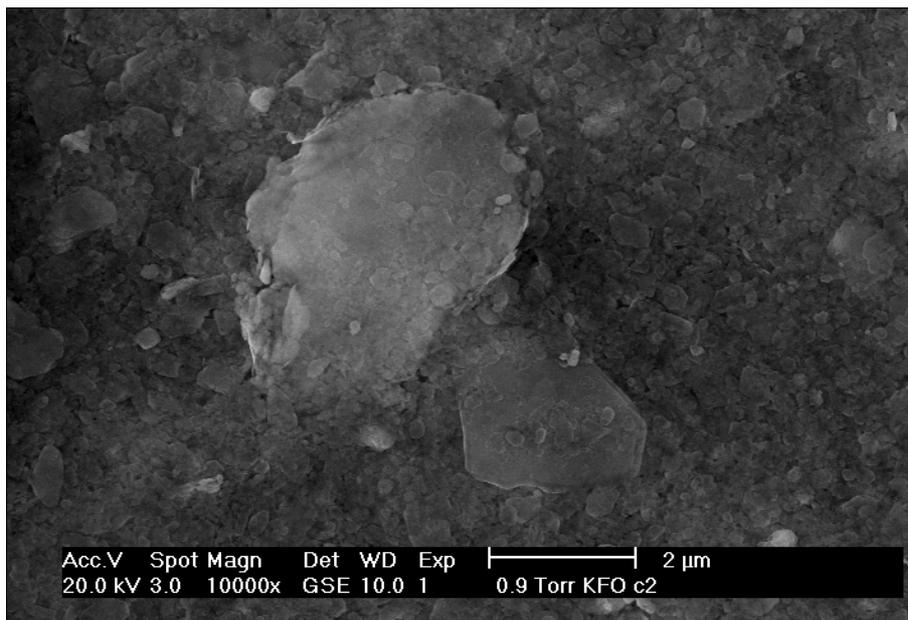


Abb. 6-45: Elementanalyse eines weiteren Mineral-Stäbchens der Fraktion <math><0,2 \mu\text{m}</math> am REM

Ti tritt nur punktuell auf den Mineraloberflächen auf. Schwefel wurde gemessen, wenn die Teilchen sehr dünn waren. Es handelt sich hierbei um einen Bestandteil der Kohlenstoff-Klebestreifen, die auf dem Objektträger liegen, um das Probenpulver aufzufangen, wie EDX-Messungen dieser Objektträger gezeigt haben. Die Proben, die diesen Aufnahmen zugrunde liegen, sind kohlenstoffbedampft. Alle anderen EDX-Messungen an blättchenförmigen Tonmineralteilchen und an Ton-Aggregaten zeigen keine größeren Abweichungen von diesen Elementzusammensetzungen.

### 6.1.3.2 ESEM

EDX-Aufnahmen und Bilder, die am ESEM gemacht wurden, unterscheiden sich nicht wesentlich von REM-Aufnahmen. Es sollen hier nur einige besondere Ausbildungen aufgezeigt werden.



**Abb. 6-46:** Pseudohexagonales Blättchen aus der Fraktion <math>< 2 \mu\text{m}</math>

Abb. 6-46 zeigt unten ein etwa  $2 \mu\text{m}$  großes Teilchen. Bei starker Vergrößerung (Abb. 6-47) lässt sich der Aufbau des Kornes aus Schichtstapeln von  $40\text{-}50 \mu\text{m}$  erkennen.

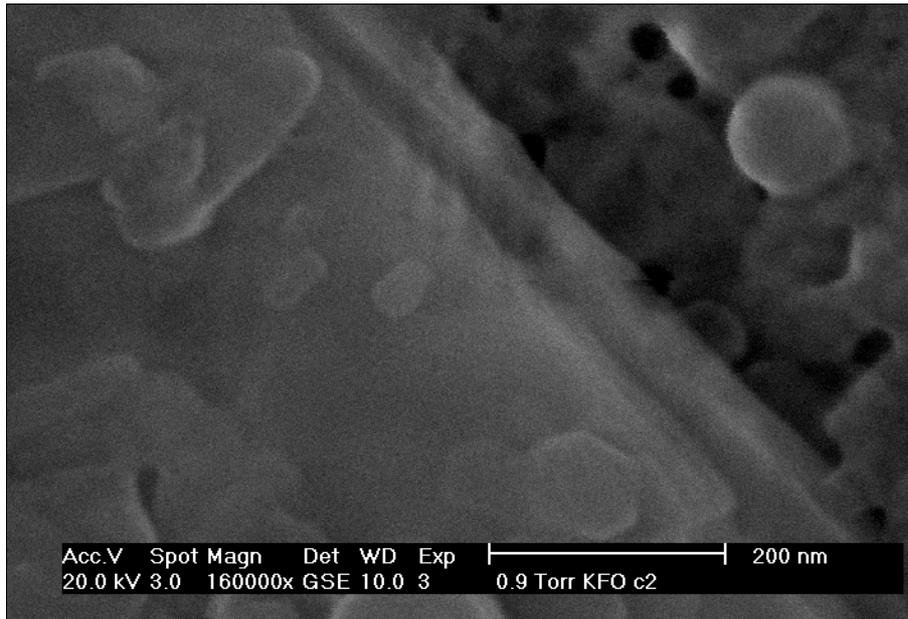


Abb. 6-47: Rechter Randbereich des Teilchens in Abb. 6-46

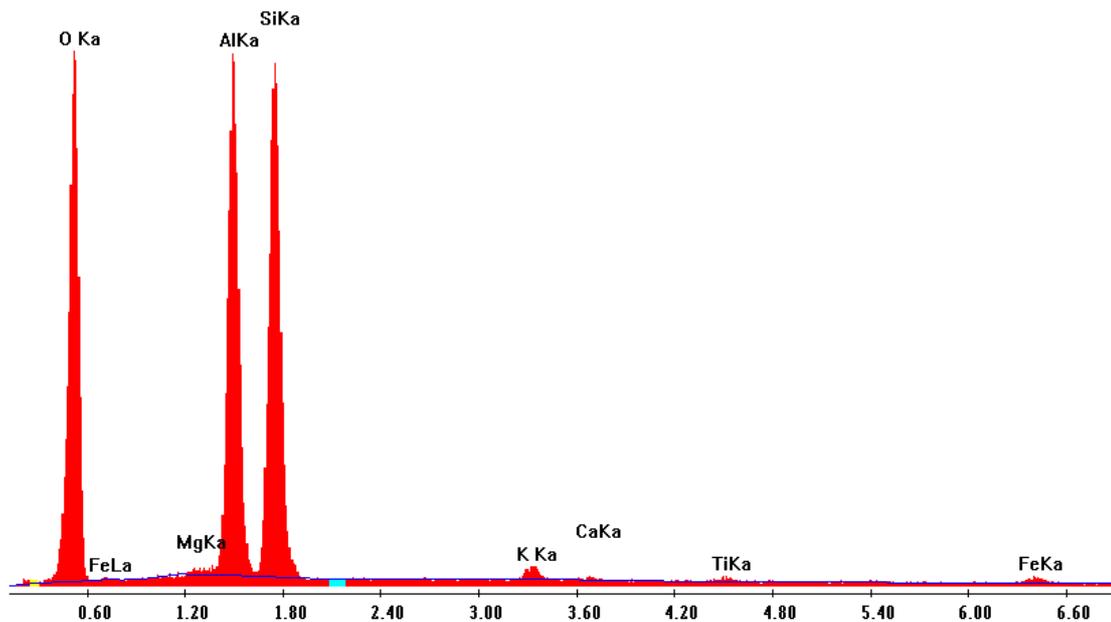


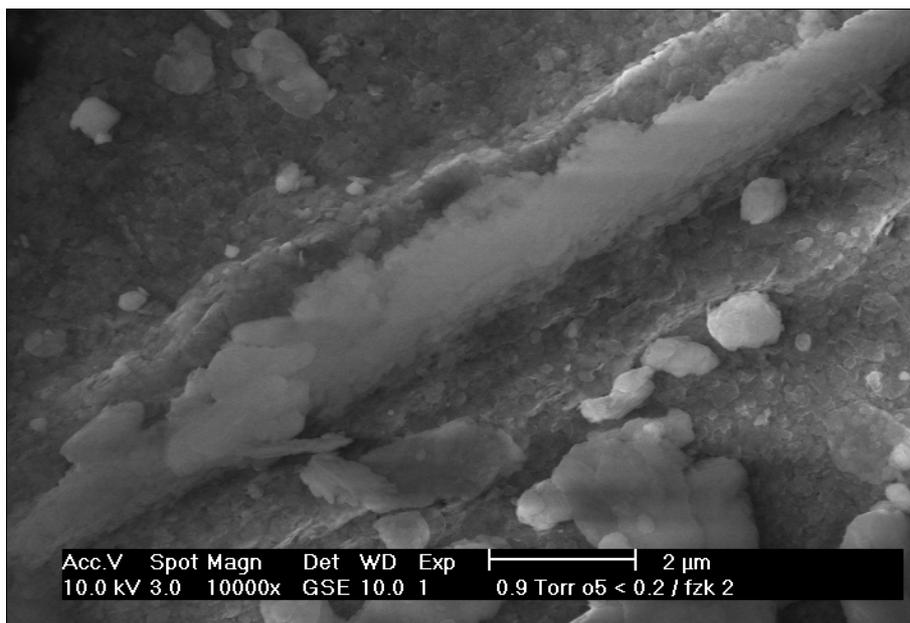
Abb. 6-48: EDX-Aufnahme des Kaolinit-Blättchens aus Abb. 6-45

Die EDX-Messungen am ESEM (Abb. 6-48) zeigen die gleichen Elementverhältnisse wie die Messungen am REM. Neben Aluminium und Silizium sind etwas Kalium, wenig Magnesium, Kalzium, Titan und Eisen enthalten.

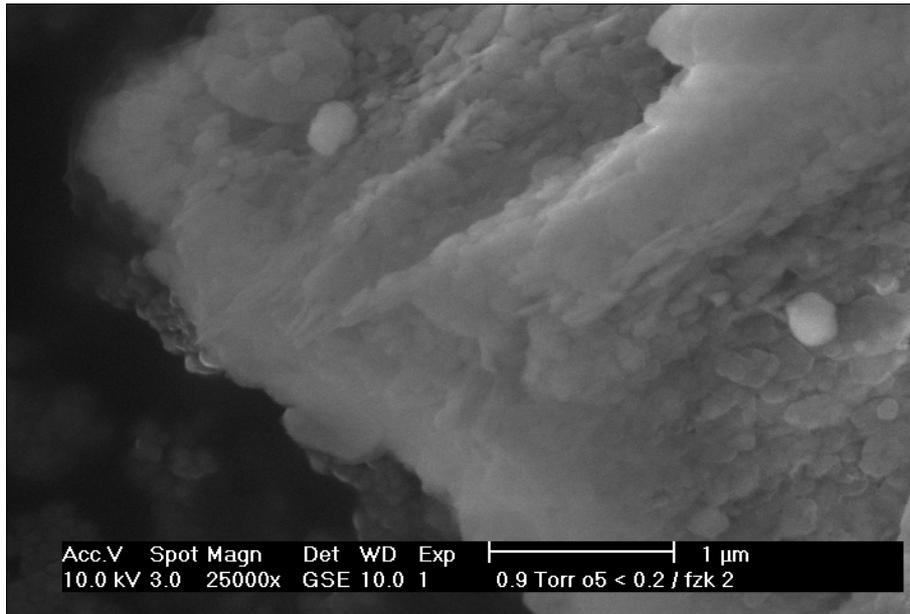
Abbildungen 6-49 bis 6-51 zeigen ein blättchenförmiges Aggregat mit einer im Zentrum erscheinenden Aufwölbung von ca. 15  $\mu\text{m}$  Länge. Bei mittlerer Vergrößerung ist zu erkennen, dass dieses Röllchen von kleinsten Tonmineralblättchen aufgebaut wird.



**Abb. 6-49:** Tonmineralaggregat mit aufgebogenem "Röllchen" in der Mitte; Fraktion <0,2 µm



**Abb. 6-50:** Vergrößerung der röhrenförmigen Ausbildung aus Abb. 6-49



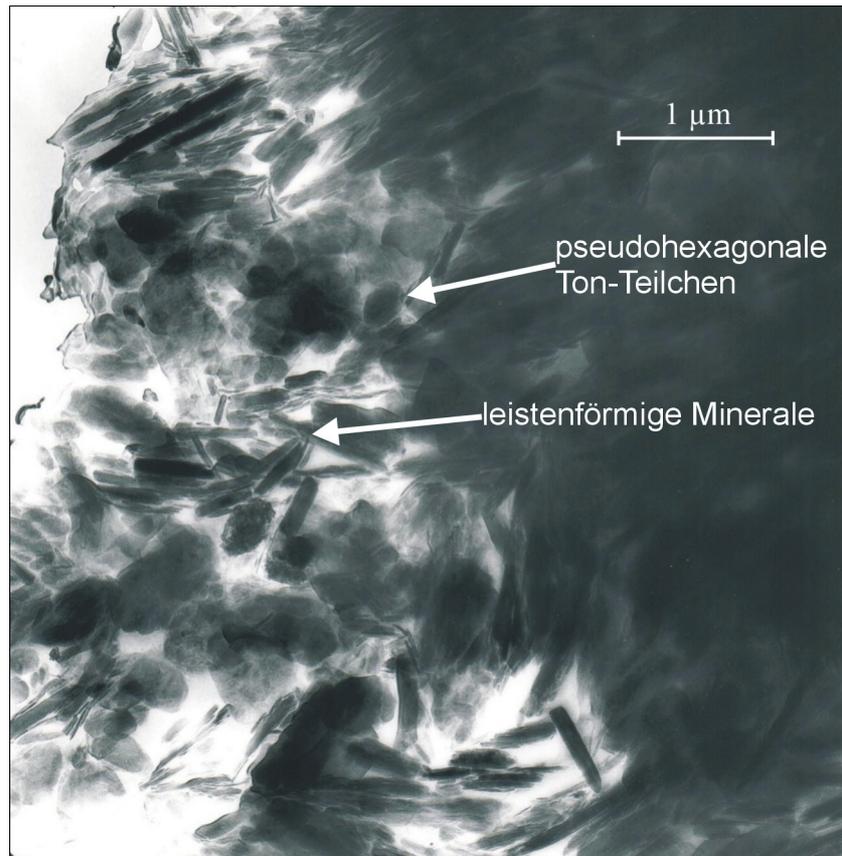
**Abb. 6-51:** Weitere Vergrößerung des linken Randbereiches des Teilchens

Weiterhin konnte eine gelartige Substanz gefunden werden. Die äußere Form erscheint "blumenkohlartig", die einzelnen Kugeln, die diesen Körper aufbauen, sind etwa 100 nm groß (Abb. 7-8).

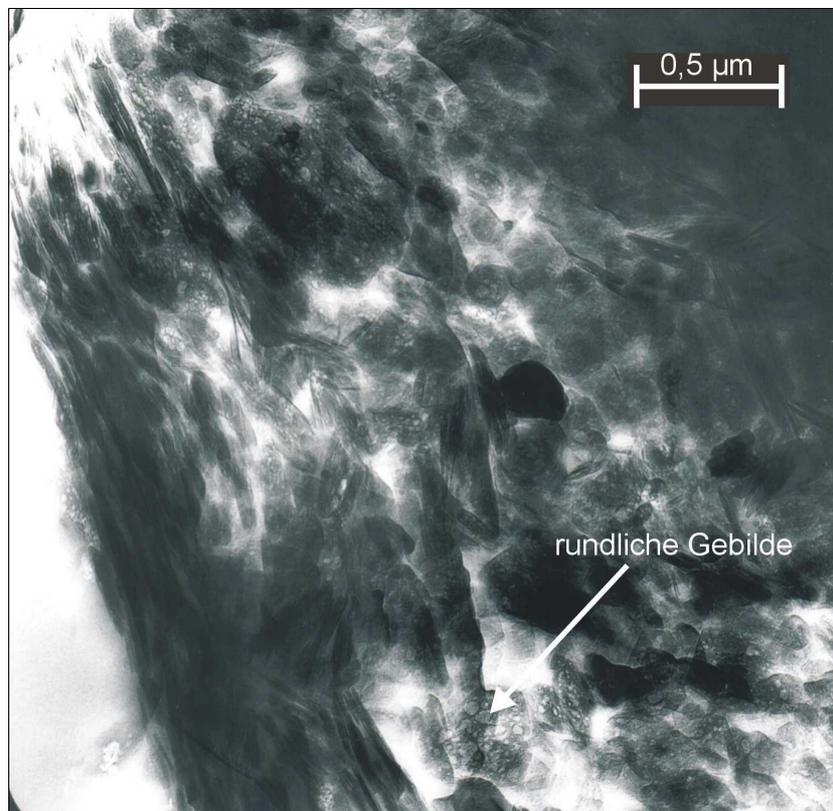
### 6.1.3.3 TEM

Eine Probe der Fraktion  $<0,2 \mu\text{m}$  (abgetrennt aus der Probe K-6) konnte mit Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskops betrachtet werden. Die Untersuchungen ergaben leistenförmige Teilchen von  $0,1$  bis  $1 \mu\text{m}$  Länge und Dicken von circa  $0,03$  bis etwa  $0,1 \mu\text{m}$  (siehe Abb. 6-52). Es sind auch hexagonale Kaolinit-Blättchen zu erkennen.

Bei stärkerer Vergrößerung sind kleine rundliche bis ovale Gebilde an den Oberflächen der Minerale sichtbar (siehe Abb. 6-53 bis 6-55). Sie tauchen in besonders dünnen Probenbereichen auf und haben einen Durchmesser von  $50$  bis  $100 \text{ nm}$ .



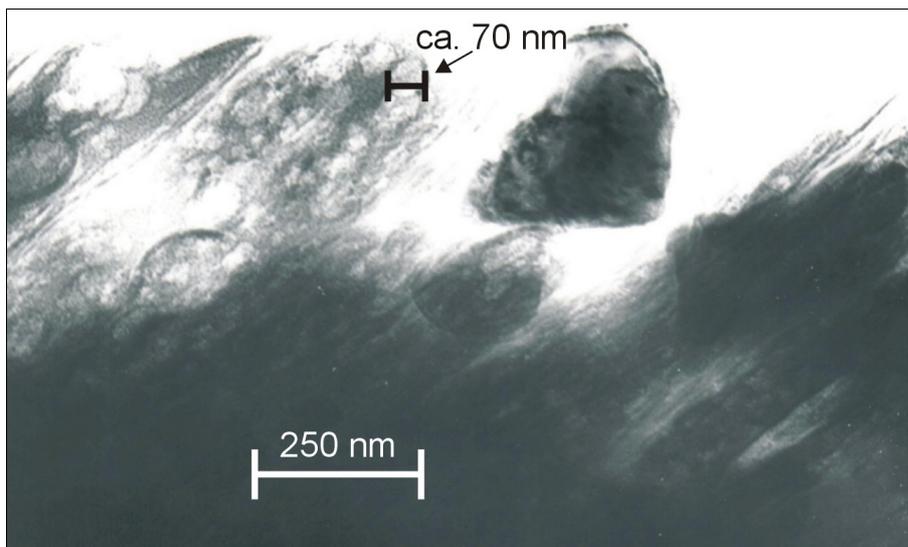
**Abb. 6-52:** TEM Aufnahme der Fraktion  $<0,2 \mu\text{m}$ , Vergrößerung 20.000-fach



**Abb. 6-53:** 40.000-fache Vergrößerung einer Probe der  $<0,2 \mu\text{m}$ -Fraktion



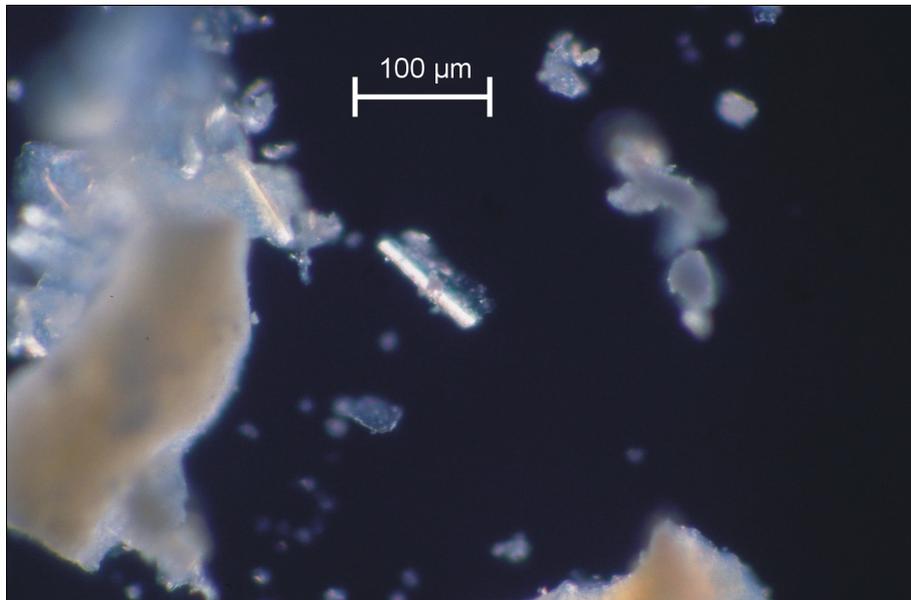
**Abb. 6-54:** Rundliche Gebilde auf den Mineraloberflächen, Vergrößerung 40.000-fach



**Abb. 6-55:** 80.000-fache Vergrößerung derselben Probe

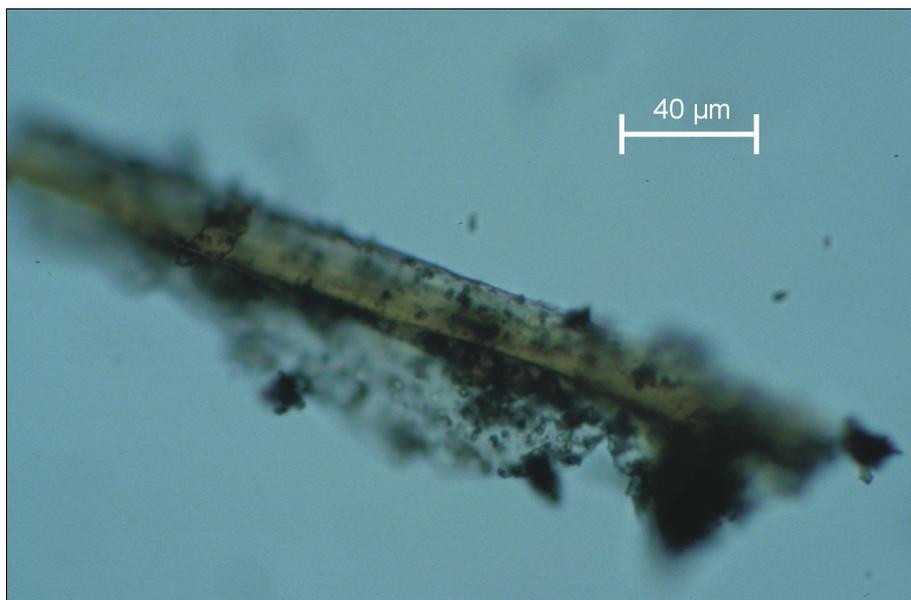
#### 6.1.3.4 Polarisationsmikroskopie

Auch unter dem Polarisationsmikroskop wurden in Streupräparaten verschiedener Korngrößenfraktionen stäbchenförmige Teilchen gefunden (Abb. 6-56 bis 6-60).



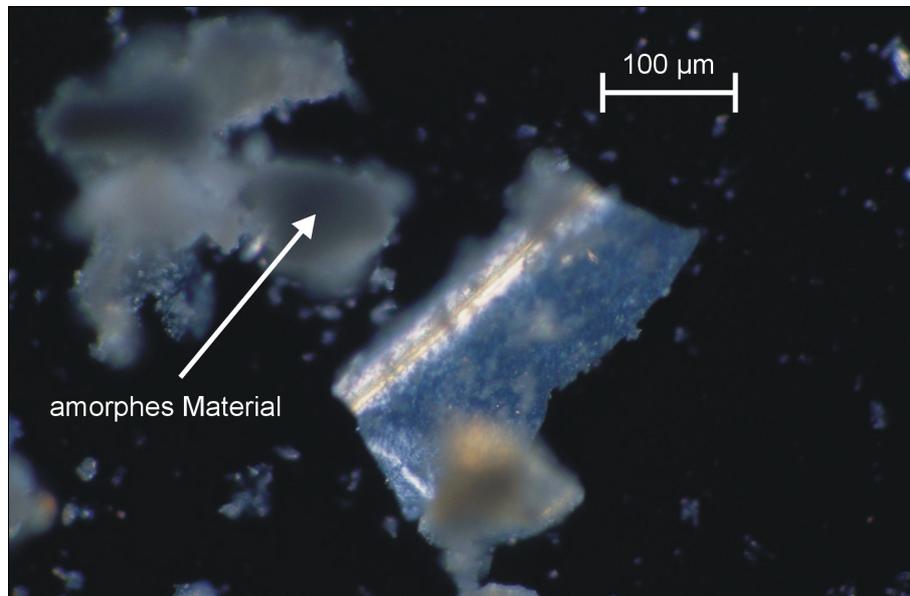
**Abb. 6-56:** Stäbchen in der Fraktion  $<0,2 \mu\text{m}$ ; gekreuzte Nicols, Vergrößerung 200-fach

Sie liegen einzeln vor oder sind mit blättchenförmigen Mineralen assoziiert, die große dünne Tonaggregate bilden.

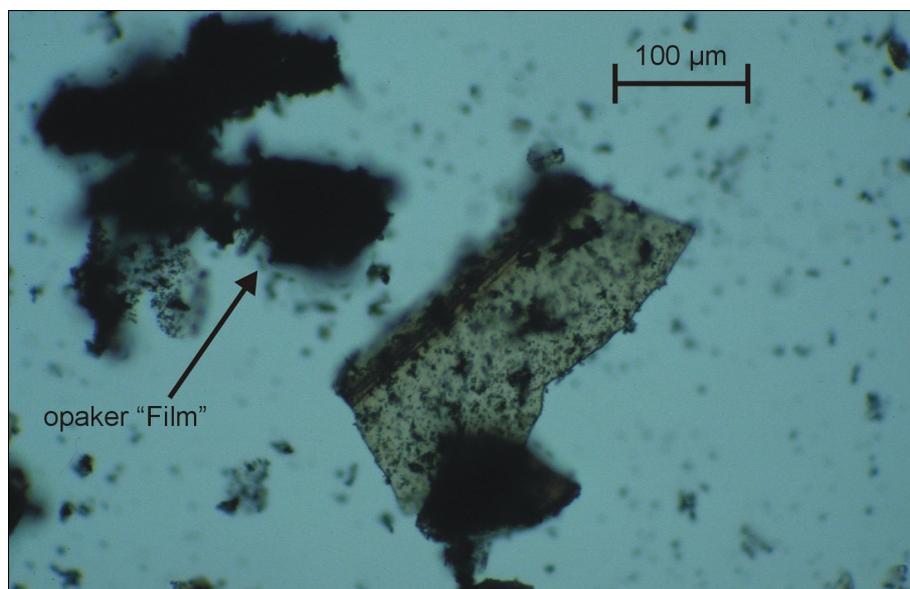


**Abb. 6-57:** 500-fache Vergrößerung des Stäbchens in der Mitte von Abb. 6-56, Hellfeldaufnahme mit leicht gedrehtem Polarisator zur Verbesserung der Kontraste

Bei gekreuzten Polarisatoren werden Interferenzfarben sichtbar sowie an den Oberflächen haftendes isotropes Material (Abb. 6-58).



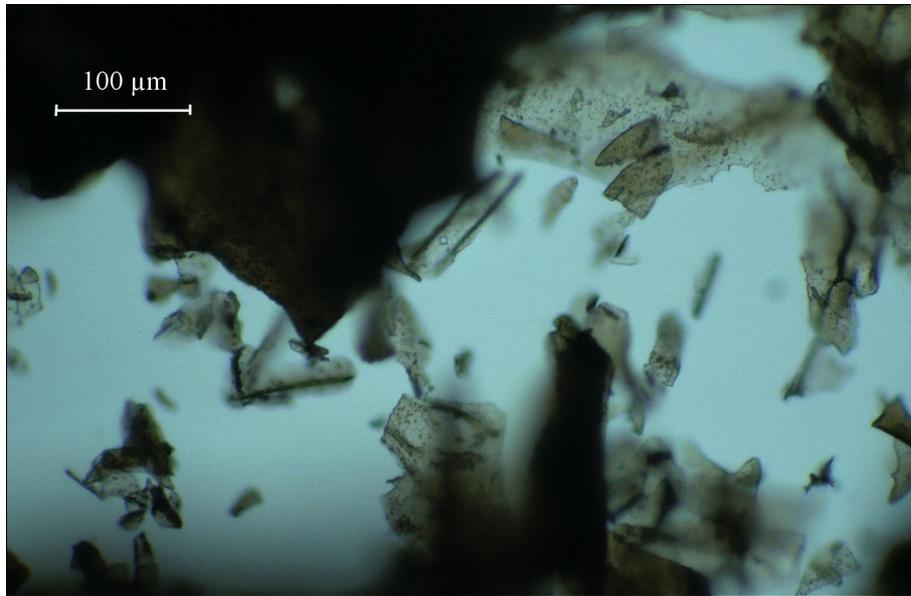
**Abb. 6-58:** Stäbchen am Rand eines dünnen Blättchens, Korngrößenfraktion  $<0,2 \mu\text{m}$ , gekreuzte Polarisatoren, Vergrößerung 200-fach



**Abb. 6-59:** Hellfeldaufnahme der Abb. 6-58, Vergrößerung 200-fach

Dieser braune "Film" besteht aus lichtundurchlässiger (opaker) Substanz (Hellfeldaufnahme in Abb. 6-59), eventuell schlecht kristallisierter wasserhaltiger Ferrihydrit ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , nach JASMUND & LAGALY, 1992) oder Fe-haltige Allophane.

Wurde im Vorfeld amorphes Eisen mittels Natrium-Dithionit-Reduktion entfernt, sind deutlich mehr Blättchen und v.a. Stäbchen zu erkennen (Abb. 6-60).



**Abb. 6-60:** Korngrößenfraktion  $< 2 \mu\text{m}$  mit vorheriger Eisenabtrennung; Hellfeld, Vergrößerung 200-fach

Es scheint sich durch die genannte Vorbehandlung jedoch nicht der gesamte opake Film gelöst zu haben.

## 6.2 Chemische Analysen

### 6.2.1 Röntgenfluoreszenzanalytik (RFA)

In diesem Kapitel folgt der Vergleich der Buntsandstein-, Zechstein, Rotliegend- und Klebsandproben bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung.

Eine Liste der Probenbezeichnungen sowie Tabellen der Haupt- und Spurenelementgehalte finden sich im Anhang (Tab. A-2 bis A-4).

#### Abhängigkeiten, Korrelationen

Quantitative Aussagen darüber, ob zwei Elemente linear korreliert sind, können mit Hilfe des linearen Korrelationskoeffizienten  $R$  getroffen werden (HAINZL, 1985).

Der Korrelationskoeffizient  $R$  kann Werte zwischen  $-1$  und  $+1$  annehmen und ist genau dann  $+1$  ( $-1$ ), wenn alle Messpunkte auf einer nicht horizontalen Geraden liegen, die in

diesem Fall mit der Regressionsgeraden übereinstimmt. Die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Messwerte linear korreliert sind, ist damit umso größer, je näher R bei +1 bzw. -1 liegt. Abhängig von der Probenanzahl darf R nicht zu stark von +1 (-1) abweichen, damit die Regressionsgerade den Kurvenverlauf noch richtig wiedergibt. Damit die Wahrscheinlichkeit einer linearen Beziehung zwischen zwei Elementen mindestens 99% beträgt, muss R – bei einem gewählten Signifikanzniveau (Fehler) von 1% – die in Tab. 6-1 angegebenen Werte überschreiten (Auszug aus einer Liste in BAHRENBURG, GIESE & NIPPER, 1985). Wiedergegeben sind die in dieser Arbeit relevanten Zahlen.

**Tab. 6-1:** Korrelationskoeffizient R in Abhängigkeit von der Probenanzahl (Signifikanzniveau 1%)

Probenanzahl	3	4	5	6	11	20	30
Korrelationskoeffizient (R)	0,9587	0,9172	0,8745	0,8343	0,6835	0,5368	0,4487

Die Ermittlung der in den Abbildungen angegebenen Korrelationskoeffizienten und Regressionsgeraden erfolgte mit Hilfe des Computerprogrammes EXCEL (Microsoft).

### 6.2.1.1 Hauptelemente

Die  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnisse aller Proben (mit Ausnahme der Eisenbänder S-4c und S-4d) liegen auf einer Regressionsgeraden entsprechend einem Korrelationskoeffizienten von  $R = -0,9942$  (Abb. 6-61). Nach BAHRENBURG, GIESE & NIPPER (1985) soll der lineare Korrelationskoeffizient R bei einem gewählten Signifikanzniveau (Fehler) von 1% den Wert 0,4487 überschreiten (bezogen auf die Probenanzahl 30 in dieser Kurve, Tab.6-1), damit die Wahrscheinlichkeit einer linearen Beziehung zwischen x und y mindestens 99% beträgt. Somit liegt eine lineare Korrelation der Verbindungen  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  in den Klebsandproben vor. Eine negative lineare Korrelation (= negative Steigung der Korrelationsgeraden) ist im allgemeinen gegeben, wenn zwei Elemente wesentliche Bestandteile von unterschiedlichen Hauptmineralen sind. Die höchsten Aluminium-Gehalte liegen in der Feinfraktion  $<2 \mu\text{m}$  vor sowie in den schlammstoffreichen Bodenproben aus dem Absetzbecken (K-03 und K-04) und der Fe-reichen Lage im anstehenden Klebsand (Probe K-1b, siehe Tab. A-2 bis A-4). Diese Korrelation zeigt also den relativen Tonmineralgehalt an, je feinkörniger eine Probe ist, desto mehr Aluminium enthält sie im Verhältnis zu Silizium.

Die Proben aus den Aufschlüssen K-3 und S-7 sind aus den K- und S-Serien herausgenommen, weil ihre weiß-graue Farbe zeigt (ausgelaugte Sandsteine), dass sie hydrothermal überprägt worden sind. K-3 entstammt außerdem nicht direkt dem Klebsandbecken, sondern steht als verfestigter gebleichter Sandstein direkt oberhalb und angrenzend an den Klebsand an (siehe Abb. 4-1 und 4-2).

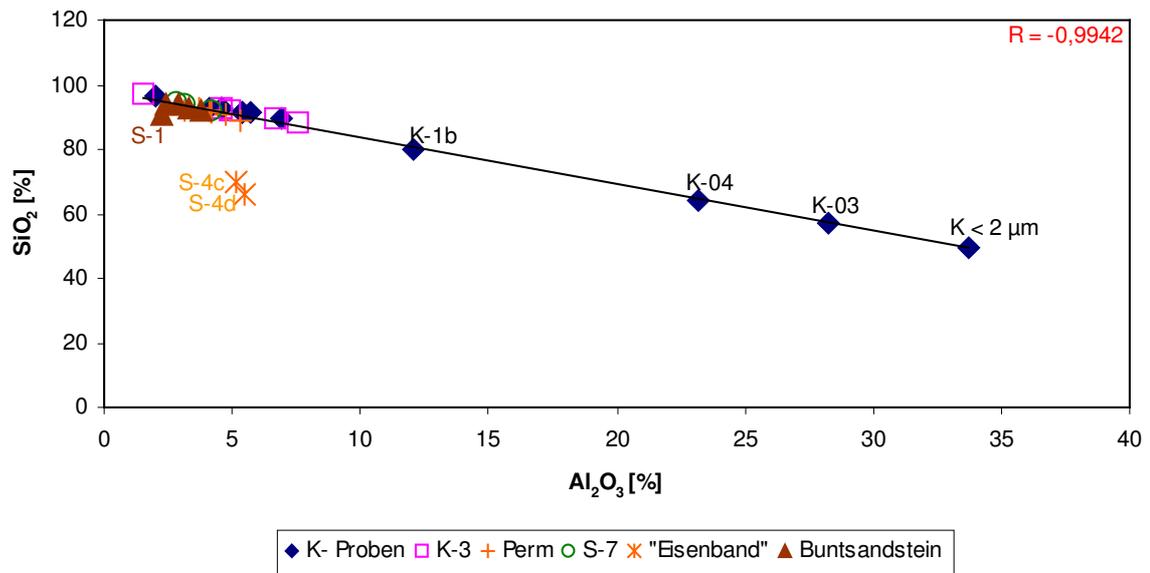


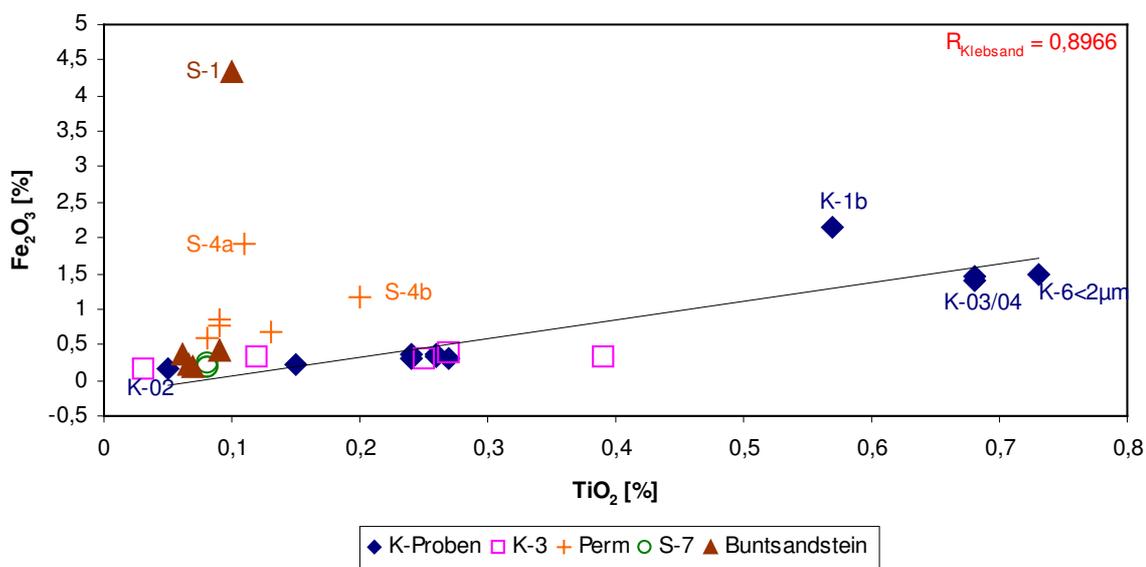
Abb. 6-61: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-Verhältnisse mit Korrelationsgerade und -koeffizient R aller Proben (außer S-4c und S-4d)

TiO<sub>2</sub> ist in der Fraktion <2 µm, den Auffangbecken sowie in den Eisenbändern angereichert (siehe Abb. 6-62). Probe K-3d zeigt den höchsten Ti-Gehalt im Vergleich zu den anderen Proben aus dem Aufschluß K-3 (hier ist der Kaolinitgehalt am höchsten, siehe Abb. 6-15). Die niedrigsten TiO<sub>2</sub>-Gehalte sind in den Lesesteinen (K-02 und K-3e) vorhanden (vgl. Tab. A-3 und A-4).

Die niedrigsten Eisen-Gehalte (Gesamt-Fe) haben die zwei weiß-grauen Lesesteine aus dem Tagebau der EKW (Proben K-02 und K-3e), 0,17 bzw. 0,15 Gew.-%. In diesen Proben sind fast alle Elemente "ausgewaschen" (siehe Tab. A-3 und A-4). Die feinkörnigen Schlämmstoffe aus dem Absetzbecken (K-03 und K-04) zeigen erhöhte Fe-Werte wie auch die Proben des Klebsandes <2 µm und <0,2 µm. Das bedeutet, dass der Großteil des Eisens in den Feinkornfraktionen gebunden ist, in der Fraktion <0,2 µm noch stärker angereichert als in <2 µm (1,47 Gew.-% gegenüber 1,35 Gew.-%). Die übrigen Proben aus der Klebsandgrube zeigen Werte um 0,2 bis 0,4 Gew.-%. Die Eisengehalte des weiß-grauen Sandsteinaufschlusses direkt oberhalb des Klebsandlagers (K-3) sind vergleichbar mit denen des weiß-grauen Sandsteins an der Straße von Hettenleidelheim

nach Carlsberg (S-7). Im gleichen Konzentrationsbereich liegen auch die Buntsandstein-Eisengehalte, bis auf Probe S-1. Diese weist in Abb. 6-62 den höchsten Wert auf.

Die  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnisse der Klebsandproben liegen auf einer Korrelationsgeraden mit  $R = 0,8966$ , da beide Elemente in den Feinkornfraktionen angereichert sind. (Nach BAHRENBERG, GIESE & NIPPER, 1985, muß der lineare Korrelationskoeffizient  $R$  bei einem Fehler von 1% den Wert 0,6835 überschreiten, bezogen auf die Probenanzahl 11 in dieser Kurve, um eine Korrelation anzuzeigen., siehe Tab. 6-1.)



**Abb. 6-62:**  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnisse aller Proben (außer Eisenbänder S-4c und S-4d) und linearer Korrelationskoeffizient der Klebsandproben

Die Proben des "Eisenbandes" aus Aufschluß S-4 zeichnen sich – erwartungsgemäß – durch die höchsten Gehalte aus (19 bzw. 22 Gew.-% in Proben S-4c und S-4d). Diese Proben wurden nicht ins Diagramm aufgenommen (Abb. 6-62), um Unterschiede in den Elementgehalten der übrigen Proben herausstellen zu können. Der "Feinsand" (Probe S-1) zeigt den nächst höheren Wert, gefolgt von der Probe aus der braunen Lage im anstehenden Klebsand (K-1b).

Magnesium und Kalium sind im Klebsandbecken in den Feinfraktionen angereichert, den Schlammstoffen und in Probe K-1b (braune eisenreiche Lage, Tab. A-3). In den umliegenden Sandsteinen finden sich durch anwesenden Kalifeldspat höhere  $\text{K}_2\text{O}$ -Gehalte. Die  $\text{MgO}/\text{K}_2\text{O}$ -Verhältnisse der Proben sind in Abb. 6-63 dargestellt. Die Klebsandproben liegen alle  $\pm$  auf einer Geraden und weisen einen Korrelationskoeffizienten von 0,98 auf. Die Schlammstoffproben aus den Auffangbecken (K-03 und K-04) und die Fraktion  $<2 \mu\text{m}$  des Klebsandes haben höhere  $\text{K}_2\text{O}$ - und  $\text{MgO}$ -Gehalte, was mit ihrem höheren Tonanteil

zusammenhängt. In diesem Diagramm wird ein genetischer Zusammenhang der Klebsandproben mit dem weißen gebleichten Sandstein (K-3) westlich der Abbaugrube und Probe S-1 deutlich. Die Elementverhältnisse dieser Proben liegen auf der Korrelationsgeraden der Klebsandproben.

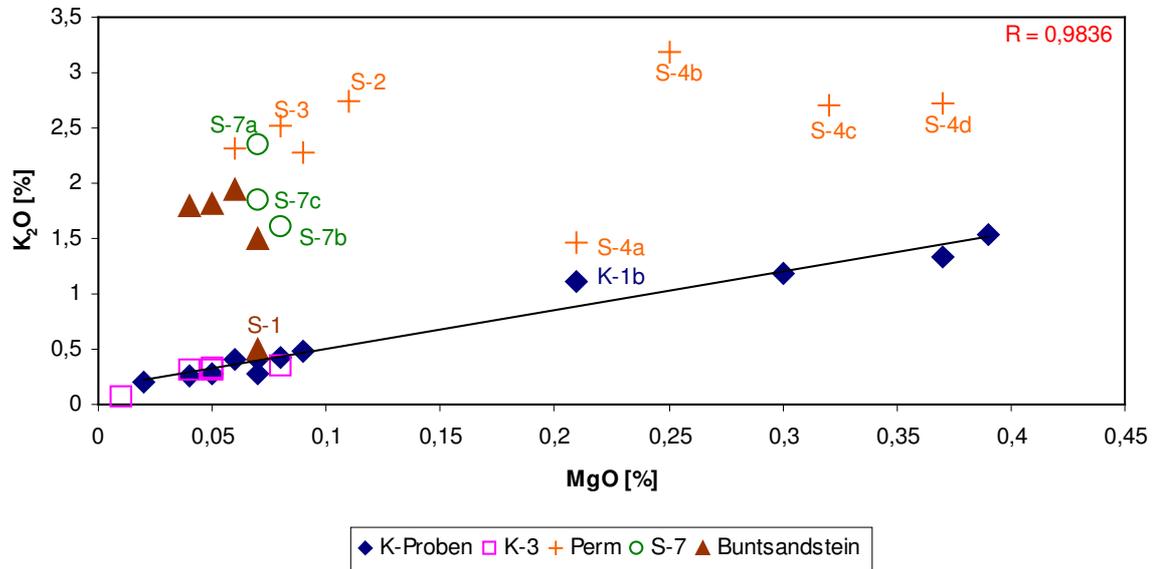


Abb. 6-63: MgO/K<sub>2</sub>O-Verhältnisse mit Korrelationsgerade und -koeffizient der Klebsandproben

Die Proben aus Aufschluss S-4 (Zechstein) zeigen höhere Magnesium- und Eisengehalte als die anderen Proben. Die Probe S-4a liegt nahe den MgO/K<sub>2</sub>O-Verhältnissen der Klebsandproben, besonders zu Probe K-1b (hydrothermal überprägte Fe-reiche Lage im anstehenden Klebsand).

Die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>O-Verhältnisse (Abb. 6-64) zeigen erneut die geochemische Zusammengehörigkeit der Probe S-1 (Buntsandstein) mit den Klebsandproben. Sie beinhaltet nur äußerst geringe Mengen an Kalifeldspat (siehe auch 6-63). Die schlammstoffreichen Proben aus dem Absetzbecken im Eisenberger Klebsandwerk zeigen – genau wie die Korngrößenfraktionen des Klebsandes – aufgrund ihres hohen Tonmineralanteils erhöhte Aluminium-Gehalte. Der weiße Sandstein, direkt oberhalb und angrenzend an das Becken (K-3), enthält mit dem Klebsand vergleichbare Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und K<sub>2</sub>O-Gehalte (siehe auch nachfolgende Abbildungen).

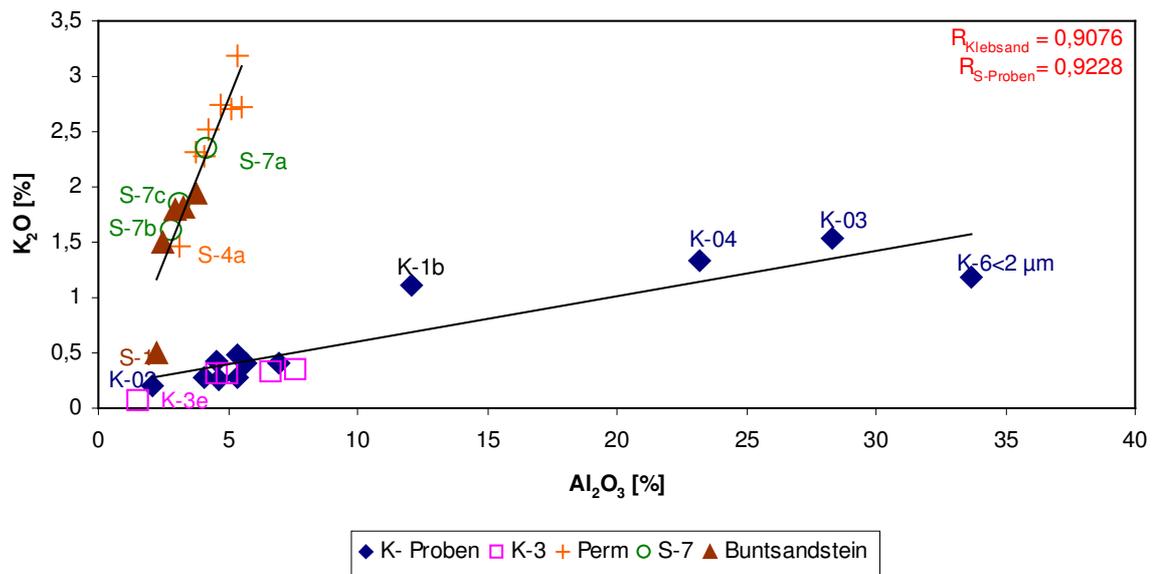


Abb. 6-64: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>O-Verhältnisse der Proben

S-4a enthält weniger Kalifeldspat als die übrigen Proben aus dem Perm (siehe Diffraktogramm in Abb. 6-18). Die anderen beprobten permischen Sandsteine sind kaliumreicher als der Buntsandstein (höhere Illit-Anteile).

Die Gehalte an Calcium sind in den Schlämstoffproben aus dem Auffangbecken am höchsten. Ein etwas erhöhter Wert zeigt sich außerdem in der Probe K-3d aus dem weißen Sandsteinaufschluss oberhalb des Klebsandabbauggebietes. Auch P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist in den Schlämstoffproben und in der Tonfraktion <2 µm angereichert sowie in den Fe-Bändern (siehe Tab. A-3).

Die Proben aus Aufschluß S-7 zeichnen sich dadurch aus, dass S-7a mit seinen Elementverhältnissen näher an denen der permischen Sedimente liegt und Proben S-7b und S-7c näher an den Buntsteinproben liegen. Die Straße an der diese Proben genommen wurden (siehe Abb. 4-2), läuft hier offensichtlich genau entlang einer der Hauptstörungen des westlichen Oberrheingrabenrandsystems. Probe S-7a wurde westlich dieser Störung genommen (Zechstein), S-7b und c entstammen östlich davon (unterer Buntsandstein).

Die höchsten Natrium-Gehalte finden sich in der Korngrößenfraktion <2 µm des Eisenberger Klebsandes. Gleichzeitig ist der Glühverlust der Probe sehr groß, was eine Folge der Aufbereitung ist (NaCl zum Ausfällen der Probe aus der Suspension, siehe Probenaufbereitung). Die Klebsandproben enthalten deutlich geringere Na-Gehalte, sie sind ausgelaugt und umgelagert und dadurch an Natrium verarmt.

In den Schlammstoffproben der Auffangbecken (K-03 und K-04) und in allen umliegenden Sandsteinen finden sich Na-Werte gleicher Größenordnung, wobei die Buntsandsteinproben eine größere "Spannbreite" an  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalten zeigen (0,06-0,2 Gew.-% im Gegensatz zu 0,12-0,18 Gew.-% in den Sedimenten aus dem Perm).

Die  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnisse zeigen, dass die Klebsandproben sich mit den Proben aus dem Perm korrelieren lassen (Abb. 6-65). Außerdem ist eine Korrelation der Buntsandsteinproben (außer Probe S-1) bezüglich dieser Elemente möglich (jedoch ist diese unter Verwendung von vier Proben fragwürdig). Die Regressionsgerade aller Proben zusammen besitzt einen Korrelationskoeffizienten von 0,8962.

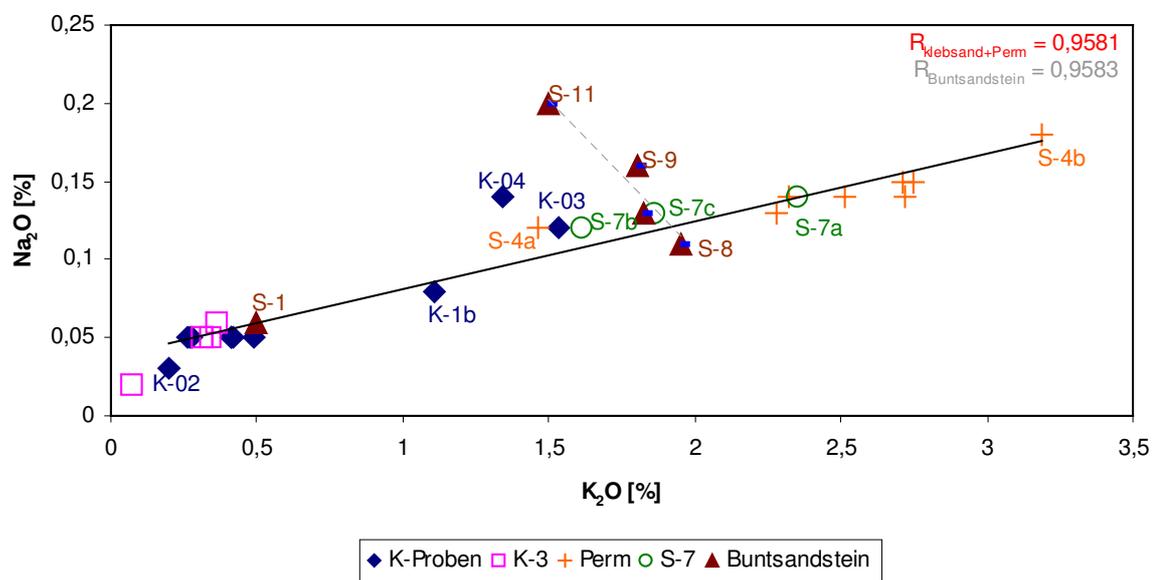


Abb. 6-65:  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnisse aller Proben (außer K-6 <  $2\mu\text{m}$ ) und die der Perm-Sedimente mit den Klebsandproben mit Korrelationsgeraden und -koeffizienten

Die Klebsandproben liegen bei geringeren  $\text{K}_2\text{O}$ - und  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalten als alle Sandsteine aus der Umgebung. Die Proben aus dem weißen Sandsteinaufschluß westlich, direkt neben der Klebsandgrube (K-3) und Probe S-1 zeigen gleichfalls niedrigere Gehalte.

### 5.2.1.2 Spurenelemente

Die Rb/Sr-Verhältnisse (Abb. 6-66) der Klebsandproben sind – erwartungsgemäß – korrelierbar, mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,99, wobei die feinkörnigen Proben an beiden Elementen angereichert sind. Durch die größere spezifische Oberfläche der

Tonminerale und ihre Ladung kommt es zu Adsorptionsprozessen an den Tonmineraloberflächen und damit zu einer Anreicherung von Spurenelementen.

Die Sandsteine aus der Umgebung des Klebsandes zeigen ähnliche Sr-Gehalte wie die nicht korngrößenseparierten Klebsandproben, jedoch erheblich höhere Rb-Werte, was auf den diadochen Rb $\leftrightarrow$ K-Ersatz in den Feldspäten und den Illiten zurückzuführen ist (Ionenradien 1,52 $\leftrightarrow$ 1,38 Å, KRAUSKOPF & BIRD, 1995). Die Buntsandsteinproben enthalten etwas weniger Illite als die Rotliegendensedimente (siehe Abb. 6-18).

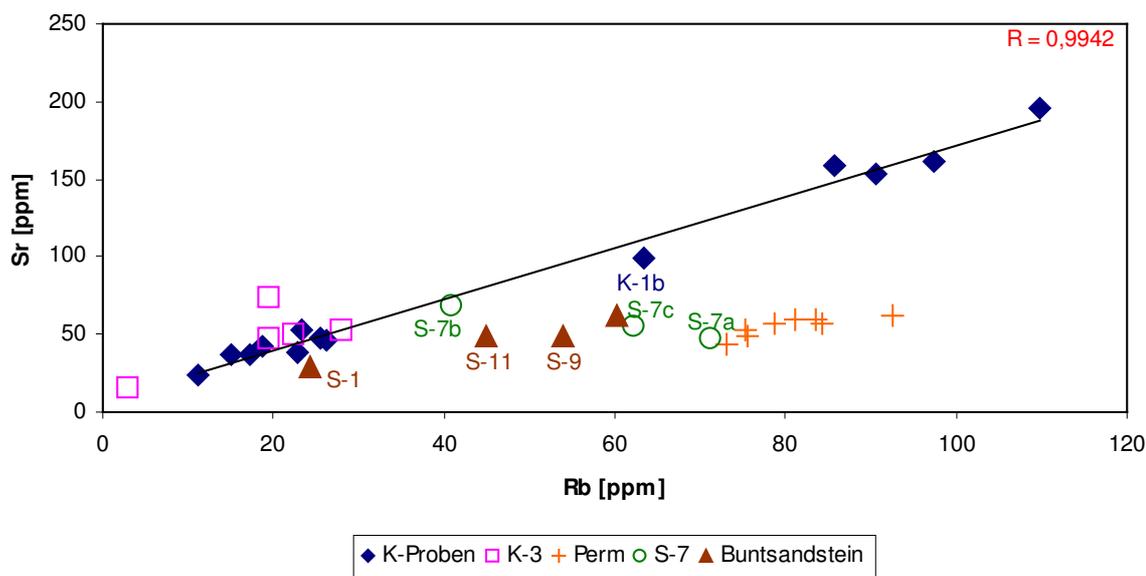
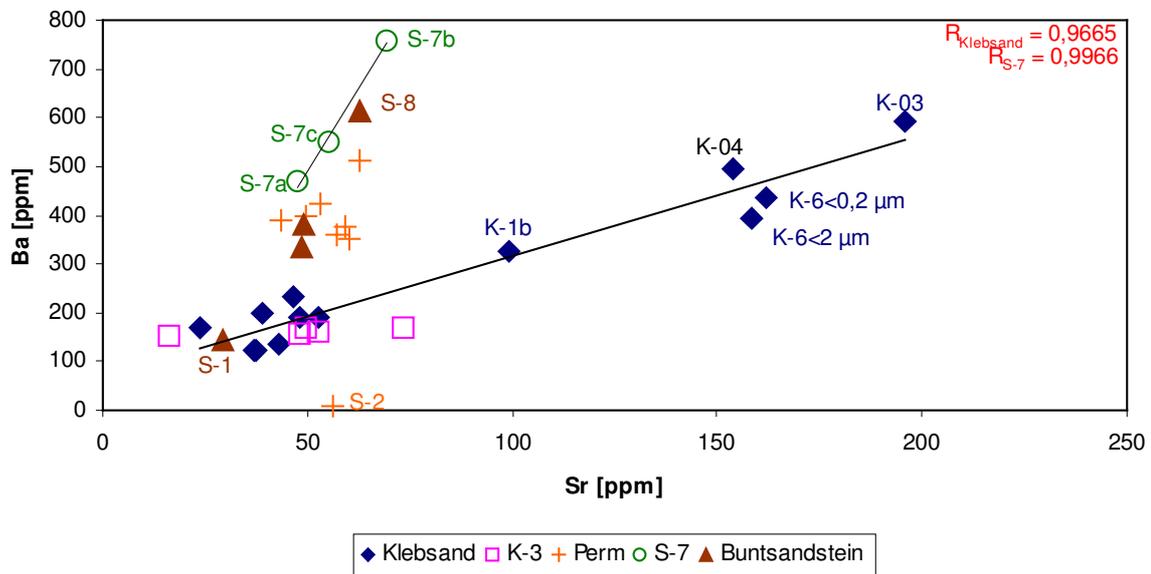


Abb 6-66: Rb/Sr-Verhältnisse aller Proben mit Korrelationskoeffizient der Klebsandproben (ohne K-3)

Die Proben aus dem entfärbten Sandsteinaufschluß K-3 und Probe S-1 sind der Klebsandzusammensetzung ähnlich. Probe S-10 ist nicht mit in das Diagramm (Abb. 6-66) aufgenommen, da die Sr-Gehalte dieser Probe bei 648 ppm liegen und Unterschiede im Rb/Sr-Verhältnis der anderen Proben nicht mehr darstellbar wären. Die Probe S-10 kann ein Sr-haltiges Mineral enthalten, welches im Diffraktogramm nicht zu erkennen ist. Das Diffraktogramm des Texturpräparates dieser Probe zeigt, dass hier ein hydrothermalen Einfluß nicht auszuschließen ist (in Abb. 6-18 das Mineral Alunit).

Sr/Ba-Verhältnisse (Abb. 6-67, ohne Probe S-10) zeigen – wie andere Elementverhältnisse auch – dass der weiße Sandstein, direkt oberhalb an das Klebsand-Abbaugbiet anschließend (K-3), eine ähnliche Entwicklung wie der Klebsand aufweist. Die Schlammstoffe des Klebsandes (K-03 und K-04) sowie die Korngrößenfraktionen (<2 µm und <0,2 µm) sind durch ihren erhöhten Tonanteil an beiden Elementen angereichert.

Die Sandsteine aus der weiteren Umgebung des Klebsandwerkes zeigen vergleichbare Sr- jedoch höhere Ba-Gehalte. Aufgrund ähnlicher Ionenradien kann auch das Element Barium einen gewissen Anteil des Kaliums in Kalifeldspäten ersetzen ( $1,35 \text{ \AA} \leftrightarrow 1,38 \text{ \AA}$ , KRAUSKOPF & BIRD, 1995). Die Rotliegend- und Buntsandsteinsedimente enthalten einen höheren prozentualen Anteil dieser Minerale.



**Abb. 6-67:** Sr/Ba-Verhältnisse aller Proben; Korrelationsgeraden und -koeffizienten der Klebsandproben ohne Aufschluß K-3, von Aufschlußproben S-7 sowie von den Buntsandsteinproben (ohne S-10)

Die Proben, die genau an der Oberrheingrabenrand-Hauptverwerfung genommen wurden (S-7a, b und c, siehe Abb. 4-2), zeigen in ihrem Sr/Ba-Verhältnis einen linearen Korrelationskoeffizienten von  $R = 1$ . Mit zunehmendem Ba-Gehalt sinkt in dieser Probenreihe der Gehalt an Kalium (siehe Abb. 6-65). Es ist durch diese negative Korrelation anzunehmen, dass neben den Ba-haltigen Feldspäten noch ein anderes Ba-haltiges Mineral in diesen Proben durch hydrothermale Prozesse angereichert wurde, dessen Anwesenheit in den Diffraktogrammen nicht nachgewiesen werden konnte (eventuell Baryt,  $\text{BaSO}_4$  bzw. Witherit,  $\text{BaCO}_3$ ).

Abb. 6-68 zeigt, dass eine Korrelation vorhanden ist, wenn sich zwei Elemente diadoch ersetzen. Die Rb/K-Verhältnisse aller Proben (ohne Klebsand-Proben mit hohem Feinkornanteil) liegen auf einer Korrelationsgeraden. Nach KRAUSKOPF & BIRD (1995) kommt Rb (Ionenradius =  $1,52 \text{ \AA}$ ) in geringen Gehalten in kaliumhaltigen Mineralen vor ( $\text{K}^+ = 1,38 \text{ \AA}$ ), im vorliegenden Fall in den Feldspäten und den Illiten. Die Klebsandproben zeigen einen verstärkten Rb-Einbau in den Feinkornfraktionen. In der Probe der Korngrößenfraktion K-6<2 $\mu\text{m}$ , der Probe K-1b sowie in den Schlämstoffproben K-03 und K-04 ist der Illitgehalt höher als in anderen Proben.

Die Probe S-1 zeigt ein Rb/K-Verhältnis, das dem der Klebsandproben entspricht. Probe S-4a enthält etwas weniger Kalifeldspat als die anderen Proben der S-Reihe (siehe Abb. 6-19) und liegt nahe an der Korrelationsgeraden der Klebsandproben.

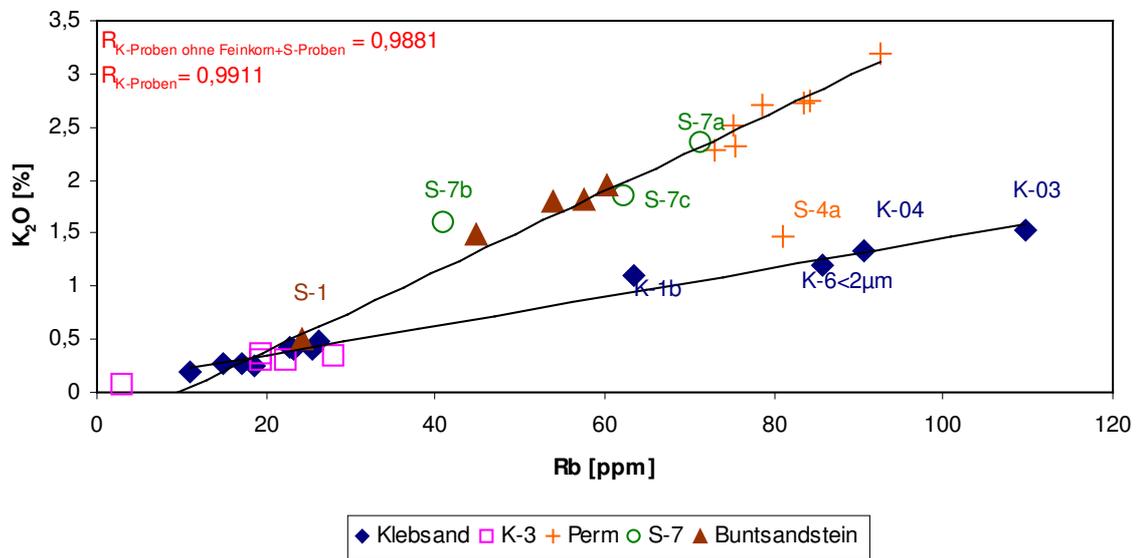
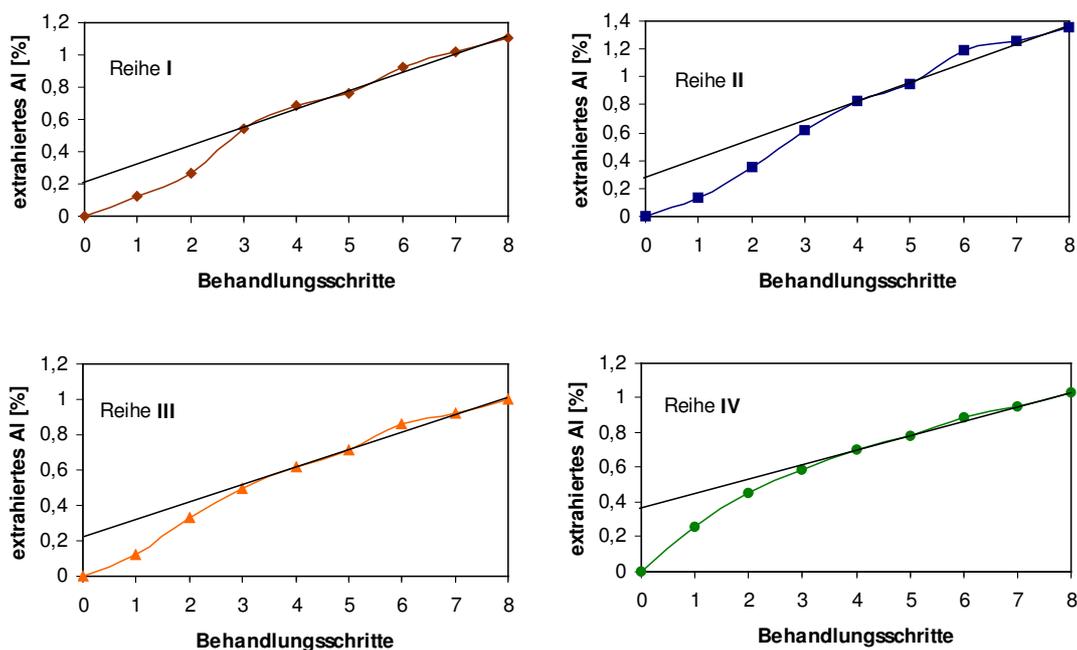


Abb. 6-68: Rb/K-Verhältnisse

Probe S-7a zeigt anhand des Rb/K-Verhältnisses erneut die Zugehörigkeit zur Rotliegend-Probenserie, die Proben S-7b und 7c gehören der Buntsandstein-Reihe an.

### 6.2.2 Röntgenamorphes Eisen, Aluminium und Silizium

Nach Segalen (1968) wurde der Klebsand (nicht fraktionierte Ausgangsprobe K-6) durch Doppelbehandlungen mit Salzsäure und Natronlauge (8 molare HCl, anschließend 0,5 molare NaOH) von amorphen Bestandteilen befreit (siehe Abschnitt 5.2.2.1). Danach wurden die Gehalte an Aluminium, Silizium und Eisen in der Lösung mittels Photometrie und AAS bestimmt. Es wurden vier Vergleichsproben behandelt (Reihen I bis IV).



**Abb. 6-69:** Durch Säuren-/Laugen-Extraktion gelöstes Aluminium aus vier Proben des Klebsand-Ausgangsmaterials

Wie Abb. 6-69 zeigt, lösen sich durch diese Methode aus dem Eisenberger Klebsand circa 0,2 bis 0,4 % amorphes Aluminium.

Abbildung 6-70 zeigt den abgeschätzten Gehalt an amorphem Silizium (Monokieselsäure). Die Ergebnisse liegen bei 0,1 bis etwa 0,3 %.

In Abb. 6-71 weisen AAS-Messergebnisse derselben Lösungen Siliziumgehalte von 0,3 bis 0,45 % leicht höhere Gehalte auf, was bedeuten kann, dass etwas Silizium als Polykieselsäure vorliegt.

Abschließend sind in Abb. 6-72 die Gehalte an amorphem Eisen abgeschätzt. Sie liegen bei 0,03 bis 0,05 %.

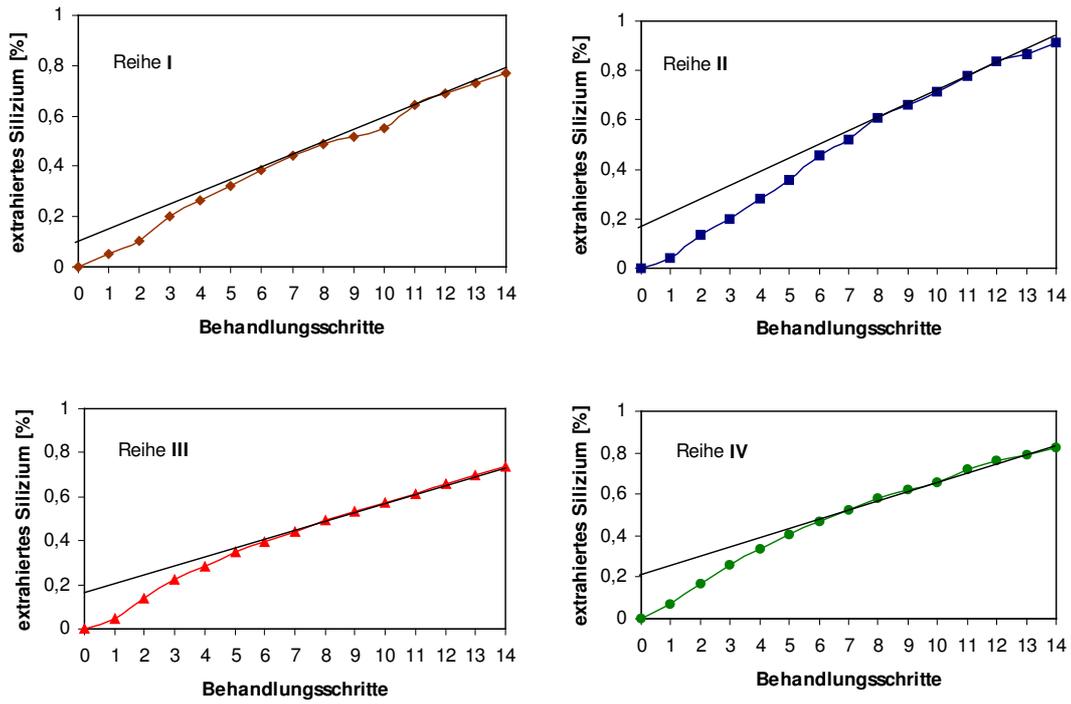


Abb. 6-70: Abgeschätzter Gehalt an Monokieselsäure im Eisenberger Klebsand

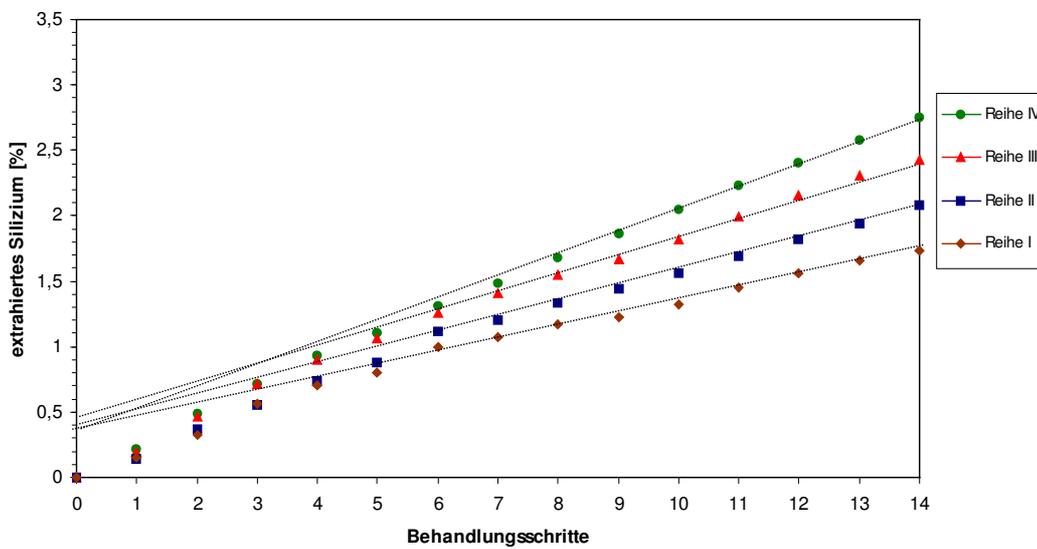


Abb. 6-71: AAS-Messergebnisse der Silizium-Extraktion nach Segalen (1968) mit an die Messpunkte angelegten Tangenten für die Abschätzung des Gehaltes an amorphem Silizium

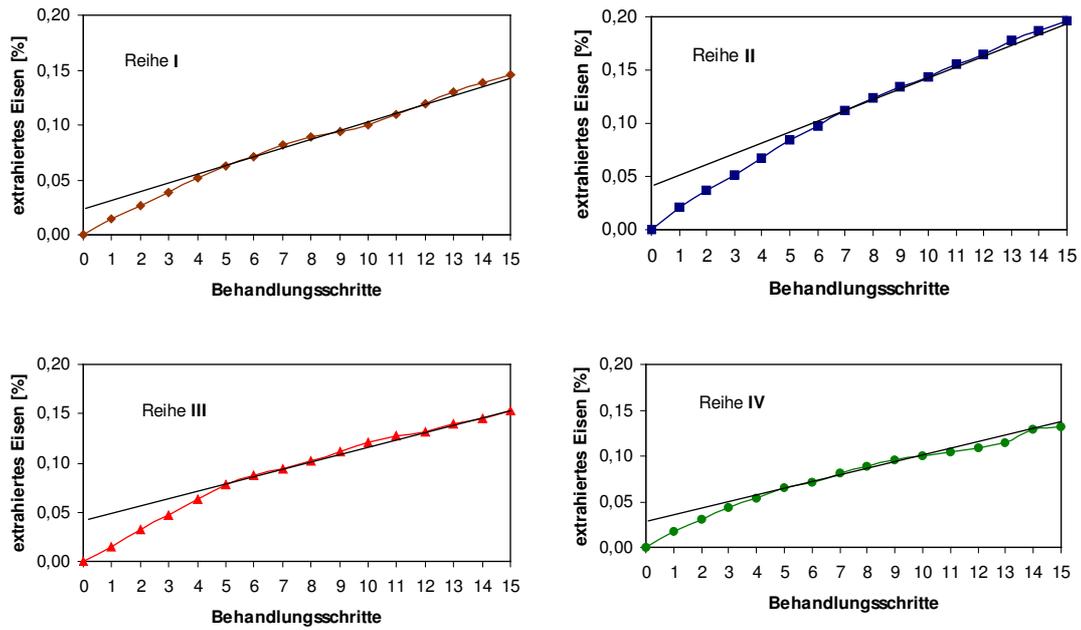


Abb. 6-72: Aus Extraktionskurven abgeleiteter Gehalt an amorphem Eisen

Insgesamt liegen im Eisenberger Klebsand etwa 0,5 bis 1 % Aluminium, Silizium und Eisen als amorphe Bestandteile vor.

### 6.2.3 CSA-Analysen

Tab. 6-2: Ergebnisse der CSA-Messungen

Probe	Kohlenstoff [%]	Schwefel [%]
Klebsand (K-6)	0,15	0,02
K-6 <63 $\mu\text{m}$	0,14	0,01
K-6 <2 $\mu\text{m}$	0,04	0,01

Der Kohlenstoffgehalt des Klebsandes liegt bei 0,15 % (Tab. 6-2). Der Hauptanteil liegt im Korngrößenbereich von 2 bis 63  $\mu\text{m}$  vor. Es wurden Schwefelgehalte von 0,02 % gemessen.

### 6.3 Kationenaustauschkapazität (KAK)

Die Kationenaustauschkapazitäten der Fraktionen  $<2 \mu\text{m}$  und  $<0,2 \mu\text{m}$  des Eisenberger Klebsandes wurden mithilfe der Cu-Trien-Methode bestimmt (siehe Abschnitt 5.3). Der Bentonit SWB2VO wurde als Standard mitgemessen. Proben A und B sind jeweils zwei Vergleichsproben (Doppelbestimmung).

**Tab. 6-3:** Ergebnisse der KAK-Messungen

Probe	Adsorption	Konz [mmol/l]	Einwaage [g]	KAK [meq/100 g]
<0,2A	0,536	3,697	0,1054	1,62
<0,2B	0,536	3,697	0,1013	1,69
<2A	0,535	3,690	0,1018	1,90
<2B	0,536	3,697	0,1006	1,70
Standard	0,369	2,545	0,0525	73,46
Standard	0,378	2,607	0,0514	71,17

Die Tab. 6-3 zeigt, dass die Klebsand-Korngrößenfraktionen sehr geringe Kationenaustauschkapazitäten aufweisen, von 1,6 bis 1,9 [meq / 100 g].

#### 6.3.1 Wassergehalt

**Tab. 6-4:** Wassergehalt und KAK bezogen auf das Trockengewicht

Probe	Einwaage [g]	Trockengewicht [g]	Wassergehalt <sub>min</sub> [%]
<2	0,5001	0,4947	1,08
<2	0,5003	0,4947	1,12
<0,2	0,0995	0,0988	0,70
<0,2	0,1007	0,0999	0,79
Standard	0,4975	0,4092	17,75
Standard	0,5073	0,467	7,94

Es wurden Wassergehalte von 0,7 bis 1,1 % in den Korngrößenfraktionen des Eisenberger Klebsandes bestimmt (Tab. 6-4), wobei die geringeren Wassergehalte in der Fraktion  $<0,2 \mu\text{m}$  vorliegen.

## 6.4 BET-Messungen

Die Ergebnisse der BET-Messungen (Stickstoffadsorption) sind in folgender Tabelle aufgeführt (Tab. 6-5):

**TAB. 6-5:** BET-Messergebnisse (Angaben in m<sup>2</sup>/g)

Probe	1. Messung	2. Messung	3. Messung
K-6	5,8	5,5	-
K-6 <2 µm	42,8	43,8	-
K-6 <0,2 µm	49,0	41,4	41,3
K-6 <2 µm <sub>(Dithionit)</sub>	62,0		

Bestimmt wurde mit 3-Punkt-Messung.

Die Korngrößenfraktionen <2 µm und <0,2 µm des Eisenberger Klebsandes zeigen ähnliche, hohe Werte. Aufgrund der Differenz zwischen erster und zweiter Messung wurde von der Fraktion <0,2 µm noch eine dritte Vergleichsmessung gemacht.

Aus Probe K-6<2 µm<sub>(Dithionit)</sub> wurde das amorphe Eisen mittels Dithionit-Reduktion entfernt (siehe Abschnitt 4.1.1). Es zeigt sich ein höherer Wert als bei Messung der <2 µm-Fraktion.

## 7 Diskussion

### 7.1 Herkunft des Klebsandes

Der Klebsand wird als nichtmarine Schuttfächerablagerung und randliche, schnell auskeilende Lokalfazies im südlichen Mainzer Becken gedeutet (Schäfer, 2000).

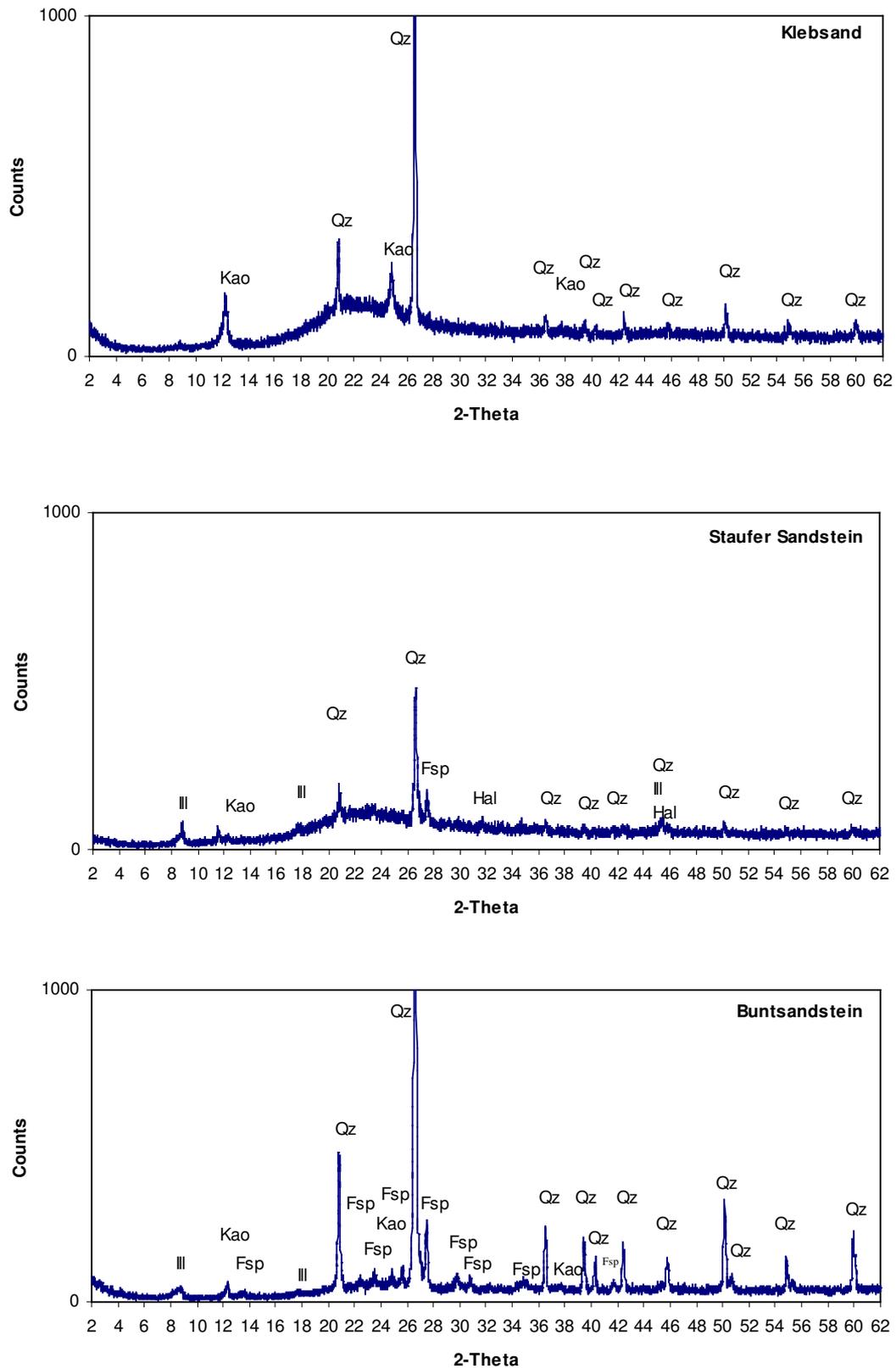
Als mögliches Ausgangsgestein des Eisenberger Klebsandes kommen die in der Umgebung anstehenden Sandsteine aus dem Perm (Rotliegend und Zechstein) und Buntsandsteinsedimente in Frage. SPUHLER (1951) und KROMER et al. (1994) sehen den Buntsandstein als Ausgangsmaterial. PLASS (1966) nimmt ein westlich bis südwestlich gelegenes ehemaliges Liefergebiet im Raum Lauberhof – Ramsen – Stauf – Rosenthaler Hof an.

Röntgenographische Untersuchungen ergaben, dass alle beprobten Sandsteine in der Umgebung des Eisenberger Beckens aus Quarz und Kalifeldspat, neben wenig Illit und nur im Untergrund der Diffraktogramme erkennbaren geringen Gehalten an Kaolinit bestehen. Der Klebsand besteht dagegen aus Quarz und Kaolinit, etwas Illit und sehr geringen Kalifeldspatgehalten. Der Kaolinit im Eisenberger Klebsand ist höchstwahrscheinlich durch Verwitterung des Feldspates eines der umliegenden Sandsteine entstanden. Das feinsandige Material hat vermutlich keine weiten Transportwege hinter sich, da es schuttfächerartig abgelagert wurde. Das Vorkommen großer Blöcke im randlichen Beckenbereich legt die Vermutung nahe, dass durch tektonische Bewegungen ins Rutschen gebrachte Sandsteinmassen im Zuge der Oberrheingrabenbildung in das Becken transportiert wurden und sich hier an Ort und Stelle zu dem Klebsand entwickelten.

Im Untergrund des Klebsandlagers wurde Buntsandstein erbohrt (Schäfer, 2000). Der im Rahmen dieser Arbeit beprobte weiße (gebleichte) Sandstein am Rande und oberhalb des Klebsandabbaugebietes (K-3) sollte nach der Geologischen Übersichtskarte von Rheinland-Pfalz (2003) als Buntsandstein angesehen werden.

In dieser Arbeit entstanden einige Hinweise auf einen möglichen genetischen Zusammenhang des Klebsandes mit dem permischen Sandstein S-4a bei Stauf. Dieser wurde als Buntsandstein kartiert, bis eine Einordnung des Gesteins in den Zechstein mit der Bezeichnung "Staufer Schichten" erfolgte (Geologische Übersichtskarte von Rheinland-Pfalz, 2003, Erläuterungen zu dieser Karte sind noch nicht veröffentlicht).

Die röntgenographischen Untersuchungen ergaben ein vergleichbares Bild der Diffraktogramme der Texturpräparate von S-4a und Klebsand (Abb. 7-1).



**Abb. 7-1:** Vergleich der Textur-Aufnahmen von Klebsand (Oben), Probe S-4a (Zechstein, Mitte) und S-9 (Buntsandstein, Unten)

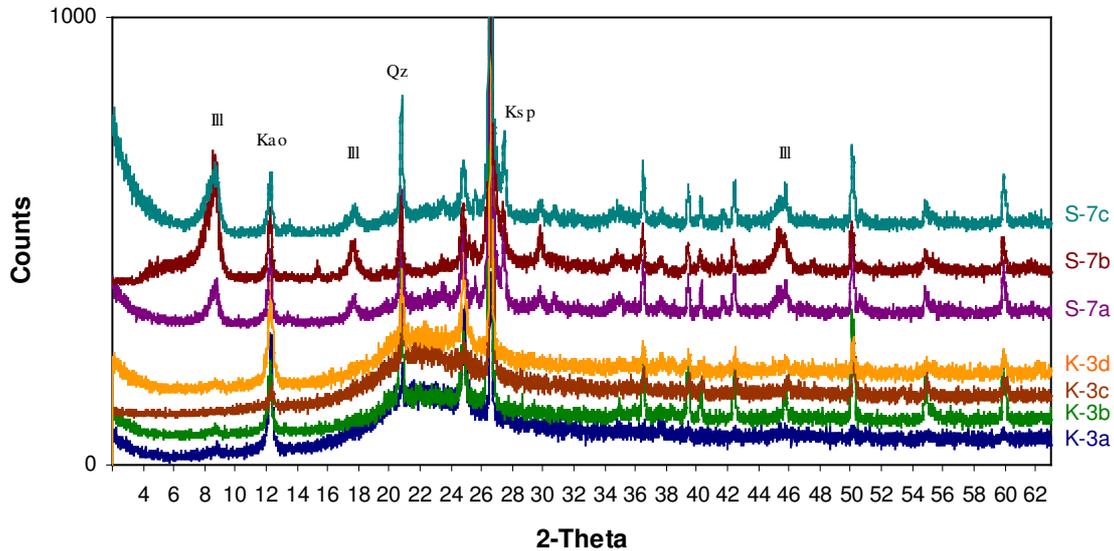
Beide zeigen eine breite Erhebung in einem Winkelbereich von etwa  $18^\circ$  bis  $30^\circ$  2-Theta (= 4,9 bis 2,98 Å), die auf amorphes Material in den Proben zurückzuführen ist. Diesen Aufnahmen ist die Probe eines Buntsandsteins gegenübergestellt (S-9), die – wie die anderen Sandsteine auch – diesen "Reflex" nicht zeigt.

Es könnte sich hierbei um eine Interferenz von röntgenamorphen Eisen-, Aluminium- und/oder Silizium-Phasen handeln. Nach BRINDLEY & BROWN (1984) zeigt **Opal-CT** (Cristobalit/Tridymit = mikrokristalline  $\text{SiO}_2$ -Verbindung) drei Banden, mit Maxima um 4,3, 4,1 und 3,9 Å ( $20,6$ ,  $21,6$  und  $22,7^\circ$  2-Theta, wobei diese drei nie völlig aufgelöst sind) und manchmal noch eine zusätzliche bei 2,5 Å ( $35,9^\circ$  2-Theta). Kugelförmige fehlgeordnete **Allophane**, wasserhaltige Aluminiumsilikate mit einem  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 0,5 bis 1, weisen nach JASMUND & LAGALY (1993) eine starke Untergrundstreuung im Kleinwinkelbereich und zwei breite Banden mit Maxima bei 3,3 und 2,25 Å ( $27^\circ$  und  $40^\circ$  2-Theta) auf. **Imogolite** sind nicht kristalline Silikate mit besser geordneter Struktur im Vergleich zu den Allophanen. Ihre chemische Zusammensetzung entspricht etwa der Formel  $(\text{SiO}_2)_{1,0 - 1,2} \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{H}_2\text{O})_{2,3 - 3,0}$ . Sie zeigen eine größere Zahl von Banden mit schärferen Maxima (JASMUND & LAGALY, 1993).

Diesen Angaben zufolge sollte es sich bei den amorphen Phasen um Si- oder Al/Si-reiche Verbindungen handeln, die eine schlechter geordnete Struktur als der Imogolit und auch der Opal-CT besitzen. Es ist nur eine sehr breite Bande in den Diffraktogrammen der Texturpräparate der Proben K-6 und S-4a zu erkennen. Diese liegt im Winkelbereich (2-Theta) einiger Hauptreflexe der in anderen Proben vorhandenen Kalifeldspäte. Es ist anzunehmen, dass die Feldspäte verwittern und ihre Röntgen-Interferenzen daher diffus "verschwimmen". Ein kleiner Kaolinit-Peak zeigt sich bei etwa  $12,3^\circ$  2-Theta. In S-4a tritt ein zusätzlicher Reflex bei 7,7 Å auf (bei circa  $11,6^\circ$  2-Theta), der eventuell einem Halloysit oder einem Mixed-Layer-Mineral (vgl. JCPDS-Datei 39-0381) zugeordnet werden kann. Die Anwesenheit der Gelphasen zeigt, dass es sich um sehr junge Umbildungsprozesse handelt.

Die Diffraktogramme der texturierten Proben aus dem gebleichten Sandstein oberhalb und direkt angrenzend an das Klebsandlager (K-3) zeigen ebenfalls starke Umbildungsprozesse an (siehe Abb. 6-27). Es ist durch vorliegende Untersuchungen nicht direkt erkennbar, ob es sich bei diesem hydrothermal stark überprägten Gestein um Buntsandstein oder ein Sediment permischen Ursprungs handelt. Die Anwesenheit von amorphen Phasen ist jedenfalls nicht allein auf eine hydrothermale Prägung (Auslaugung des Gesteins)

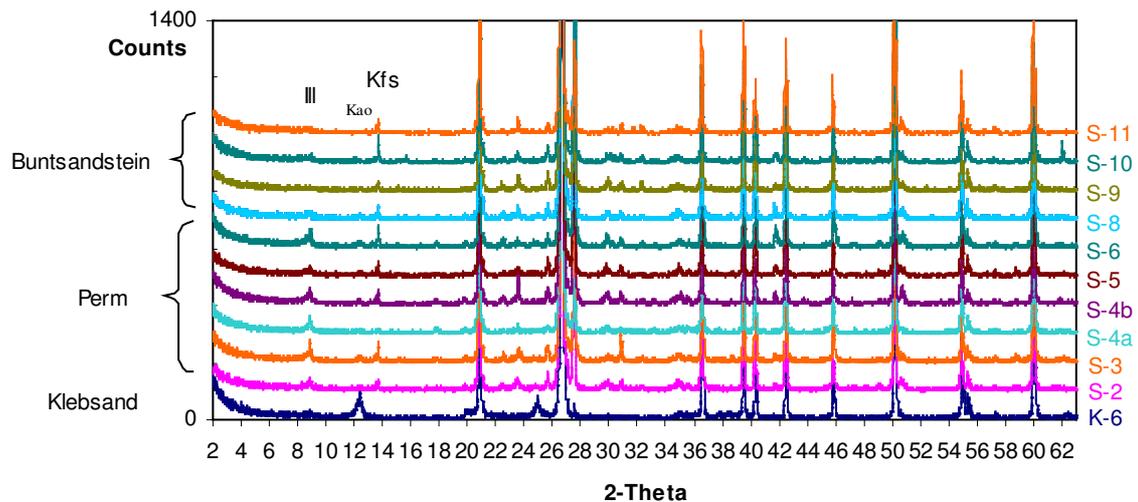
zurückzuführen, denn die Proben aus Aufschluß S-7, ein ebenfalls gebleichter Sandstein, zeigen diese Umbildung nicht an (Abb. 7-2).



**Abb. 7-2:** Gegenüberstellung der Diffraktogramme von Texturpräparaten der Proben aus den beiden gebleichten Sandstein-Aufschlüssen K-3 und S-7

Allem Anschein nach sind die auch in allen umliegenden Sandsteinen des Eisenberger Klebsandvorkommens enthaltenen Kalifeldspäte (Orthoklase) im Klebsand-Ursprungsgestein fast vollständig in Kaolinit umgebildet worden. Im Klebsand ist im Untergrund noch ein Feldspat zu erkennen (ca. 27,5° 2-Theta) und in allen Proben der umliegenden Sandsteine zeigen sich kleine Kaolinit-Peaks bei etwa 12,4° 2-Theta (Abb. 7-3, bei Probe S-4a nur in der texturierten Probe in Abb. 7-1 zu erkennen auch in Abb. 6-23, vergl. Abb. 6-21).

Diese Umbildung verläuft über Al-Si-Gelphasen, die im Diffraktogramm des Texturpräparates des Staufer Sandsteins (Abb. 7-1, Mitte) an der diffusen breiten Bande im mittleren Winkelbereich zu erkennen sind. Die anderen Sandsteine werden weniger stark verwittert.



**Abb. 7-3:** Diffraktogramme der Pulverpräparate von Klebsand, Sedimenten des Perm und Buntsandstein

Die Kalifeldspäte treten in Probe S-4a im Vergleich zu den anderen beprobten Sandsteinen in ihrem Gehalt etwas zurück (siehe Abb. 7-3 und A-2), die Illitgehalte sind vergleichbar mit denen der anderen permischen Sandsteine und etwas höher als in den Buntsandsteinproben.

Die chemischen Analysen ergaben für den Sandstein S-4a ein Mg/K-Verhältnis, das mit dem der Klebsandprobe aus der eisenreichen Lage K-1b vergleichbar ist (Abb. 6-63). K/Na- und Rb/K-Verhältnisse (Abb. 6-65 und 6-68) von S-4a ähneln den schlammstoffreichen Proben aus dem Absetzbecken im Klebsandabbaugebiet. Dies spricht für einen ursprünglichen Zusammenhang dieser Sedimente. Nur ein Horizont der zwei anstehenden und beprobten Sandsteinbänke besitzt diese Zusammensetzung (nicht die Probe S-4b, siehe Probenbezeichnung).

Während der Entstehung des Oberrheingraben-Verwerfungssystems, in dessen Verlauf sich auch das Eisenberger Becken gebildet hat, kam es zum Aufsteigen von hydrothermalen Lösungen, die das Gestein durchsetzt und seine chemische Zusammensetzung modifiziert haben. Entlang von sich bildenden Rissen im Sandstein konnten sich die eisenreichen Lösungen bei Stauf quer durch die beiden beprobten Sandsteinschichten bewegen. Dies führte zur Eisenanreicherung, in Sandsteinschicht S-4a etwas stärker als in S-4b (siehe Abb. 6-62). Dieser hydrothermal stärker angegriffene Bereich ist den Lösungen leichter zugänglich gewesen. Dieses Gestein bietet auch Verwitterungslösungen bessere Angriffsflächen und wird schneller zersetzt (→ Halloysitbildung). Der Horizont S-4a wurde imprägniert, nachfolgend stärker verwittert,

die Verwitterungslösungen transportierten von hier Material ins Klebsandbecken, so dass die  $K_2O/Na_2O$ -Verhältnisse sowie die  $Rb/K_2O$ -Verhältnisse vergleichbar sind. Der durch hydrothermale Lösungen ausgelaugte (gebleichte) Sandstein (K-3) ist nach tektonischen Unruhen teilweise in das Becken gerutscht und dort durch Material aus dem Zechstein, welches Verwitterungslösungen in das Becken transportierten, überprägt worden.

Die Eisengehalte sind im Buntsandstein niedriger als in den Sedimenten aus dem Perm und sind den Klebsand-Gehalten vergleichbar (siehe Tab. A-3). Im Klebsand ist das Eisen in schmalen Horizonten akkumuliert und nicht homogen über das gesamte Material verteilt (siehe Probe K-1b). Probe S-1, ein feinsandiges Lockersediment ist nach seinen geochemischen Signaturen dem Klebsand zuzuordnen und nicht, wie zunächst angenommen, dem Buntsandstein. Es handelt sich um eine ausgelaugte (wenig Kaolinit und Illit) feinsandige eisenreiche Lage im obersten Klebsandbereich (Abb. 6-18), im Gegensatz zum Horizont K-1b in dem Eisen zusammen mit Kaolinit und Illit angereichert ist. Der Unterschied zwischen diesen eisenreichen Horizonten ist in den morphologischen Gegebenheiten begründet. Der lockere Feinsand S-1 liegt oberhalb des Klebsandbeckens, Verwitterungslösungen haben seine Feinkornbestandteile (Kaolinit und Illit) in das Becken transportiert.

## 7.2 Häufigkeit des Auftretens

Neben dem Klebsandvorkommen in Eisenberg gibt es keine derartigen Bildungen am Oberrheingrabenrand. Buntsandstein steht am westlichen Grabenrand vielerorts an und auch abgesunkene Schollen des Oberrheingraben-Randbereiches sind nicht selten. Da das Klebsandvorkommen hier jedoch einzigartig ist, müssen einige Besonderheiten bei der Bildung eine Rolle gespielt haben. Zum einen kann dies die Einmaligkeit von Sedimenten des Zechsteins in direkter Nähe zum Oberrheingrabenrand sein. Aber auch die besonderen Ausbildungen von kaolinitischem Material (siehe Stäbchen im Eisenberger Klebsand) könnten eine Rolle spielen. Sicher ist die hydrothermale Überprägung des umliegenden Gesteins zu berücksichtigen, die dazu beiträgt, dass sich "besondere" Verwitterungsbedingungen ergaben, denn schon durch nur schwache hydrothermale Überprägungen des Gesteins werden die anwesenden Minerale im Allgemeinen schneller zersetzt (WILSON, 2004).

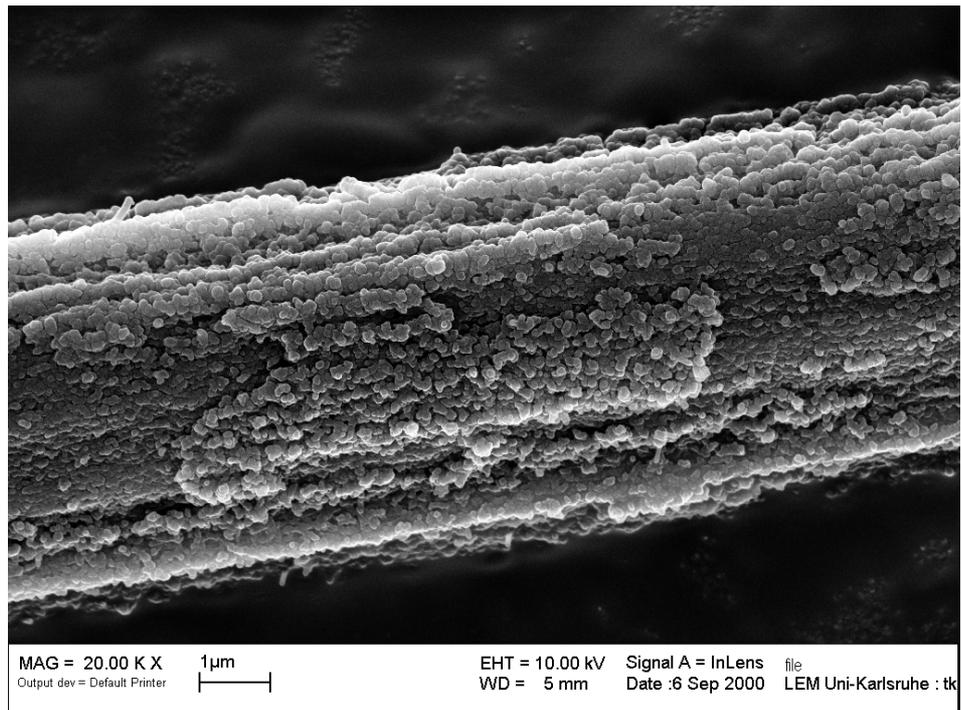
### **7.3 Klebsand-Entstehung unter besonderer Berücksichtigung der Stäbchen im Eisenberger Klebsand**

In allen Verwitterungsexperimenten zeigt sich, dass Kaolinit das stabile Endprodukt bei der Verwitterung von Feldspäten ist (JASMUND & LAGALY, 1993). Die häufigsten Produkte bei der Feldspatverwitterung sind Kaolinit und Halloysit (WILSON, 2004). EGGLETON & BUSECK (1980) entdeckten in ihrer HRTEM-Studie (high resolution transmission electron microscopy) an leicht verwitterten Kalifeldspäten die Entstehung amorpher Materials, welches später zu Illit-Montmorillonit-Wechselagerungsmineralen kristallisiert sein soll (ohne einen XRD-Beweis dafür vorzubringen, WILSON, 2004). Ferner betrachteten BANFIELD & EGGLETON (1990) das Erscheinen von amorphen Phasen als erste Reaktionsprodukte während der Verwitterung von Kalifeldspäten und Plagioklasen. Die amorphen Bestandteile wurden später durch schlecht geordnete Smektite und nachfolgend durch Halloysit ersetzt. ROBERTSON & EGGLETON (1991) zeigten Plagioklase, die in Kaolinit umgewandelt wurden, welcher danach zu spiralförmigen Halloysit-Stäbchen hydratisierte.

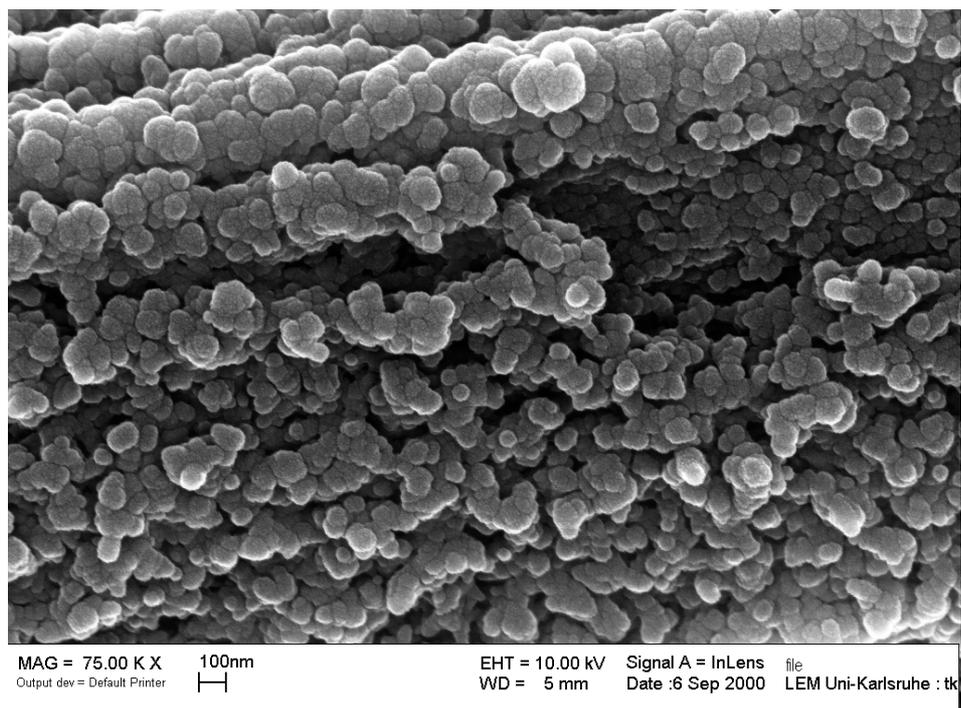
Im Eisenberger Klebsand kommen große nadelförmige Partikel mit Längen um etwa 100  $\mu\text{m}$  vor, die Neubildungen zu sein scheinen. Außerdem wurden kleine Leisten von 0,1 bis 1  $\mu\text{m}$  Länge gefunden (siehe Ergebnisse der TEM-Untersuchungen). Alle Stäbchen weisen ein Elementverhältnis von Al/Si  $\approx$  1 auf (nach EDX-Messungen am REM und an der Mikrosonde). Dieses Verhältnis zeigen die Minerale Kaolinit und Halloysit oder amorphe Phasen genau dieser chemischen Zusammensetzung.

Die einzigen Mineralphasen, die mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie im Klebsand nachgewiesen wurden, sind Quarz, Kaolinit, Illit und etwas Kalifeldspat im Untergrund. Außerdem wurde amorphes Material im Klebsand nachgewiesen (0,5-1%, siehe Abschnitt 6.2.2).

Die nadelförmigen Partikel zeigen zum Teil einen strukturellen Aufbau, der an frisch aus einem Gel ausgeschiedenes Material erinnert. Blumenkohlartige Einzelaggregate von 0,1 bis 0,2  $\mu\text{m}$  Durchmesser bauen ein locker vernetztes Aggregat auf (Abb.7-4a und b).

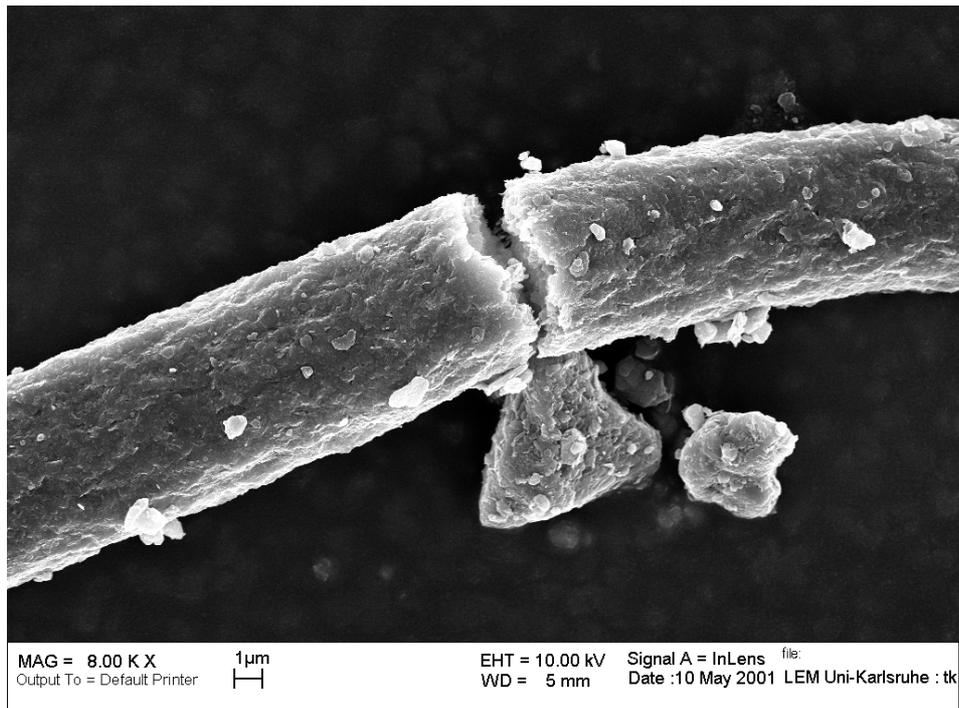


**Abb. 7-4a:** REM-Aufnahme; 20.000-fache Vergrößerung der Nadel in Abb. 6-36

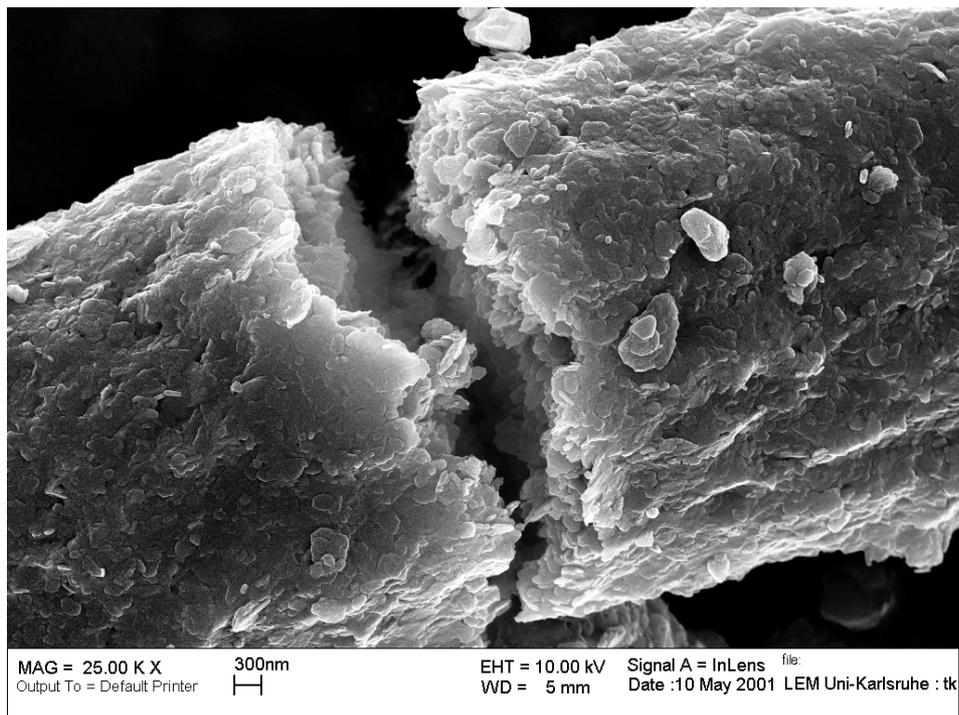


**Abb. 7-4b:** 75.000-fache Vergrößerung des Partikels in Abb. 7-4a

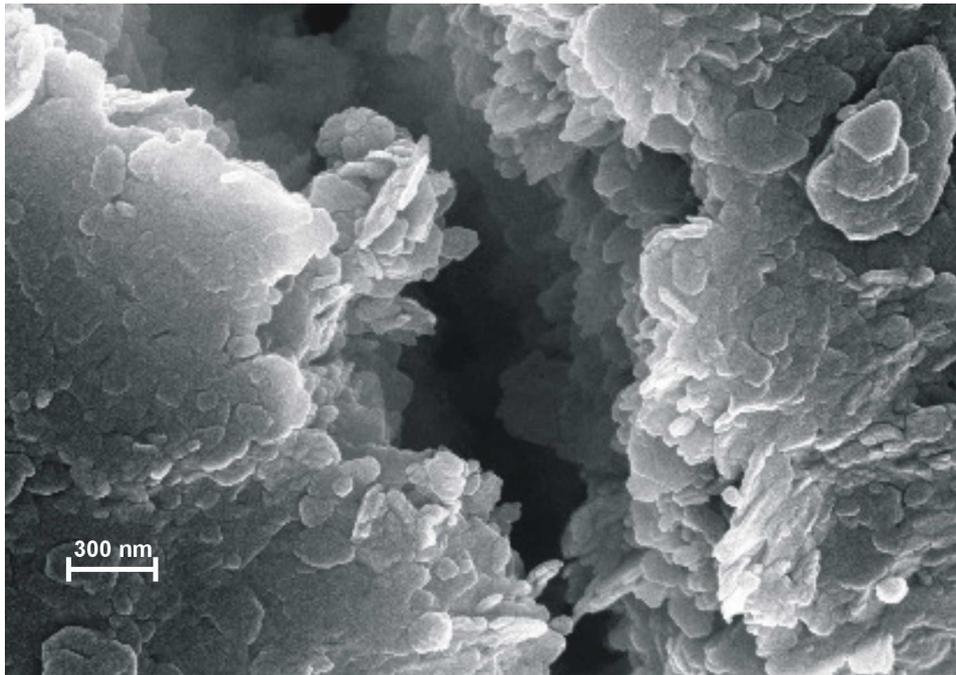
Andere Partikel sind aus einzelnen blättchenförmigen Tonmineralen aufgebaut (siehe Abb. 6-42 und 7-5a bis c).



**Abb. 7-5a:** 8.000-fache Vergrößerung eines Stäbchens im REM; Fraktion <0,2 µm



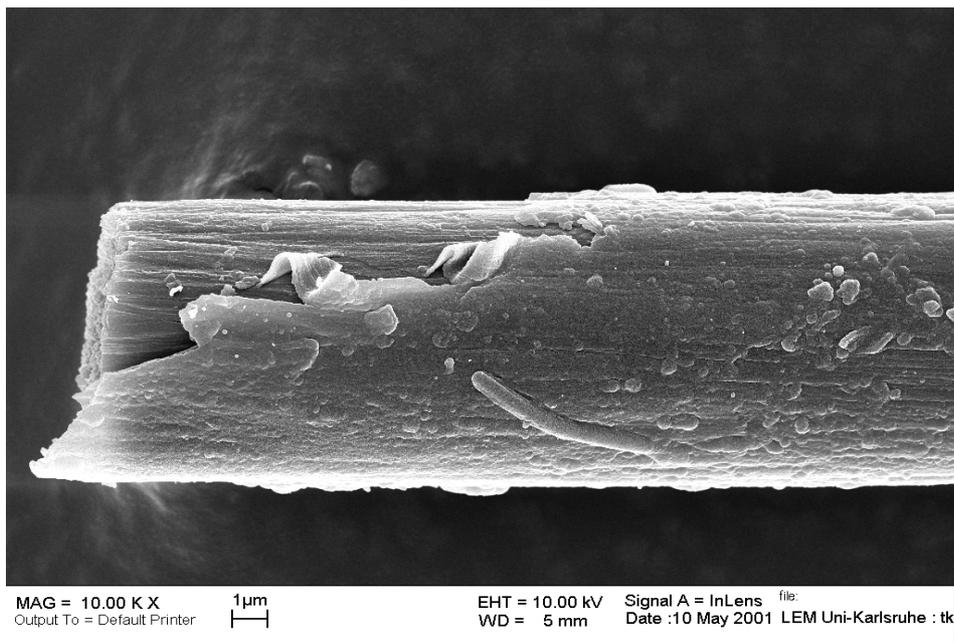
**Abb. 7-5b:** 25.000-fache Vergrößerung des Tonmineralaggregates in Abb. 7-5a



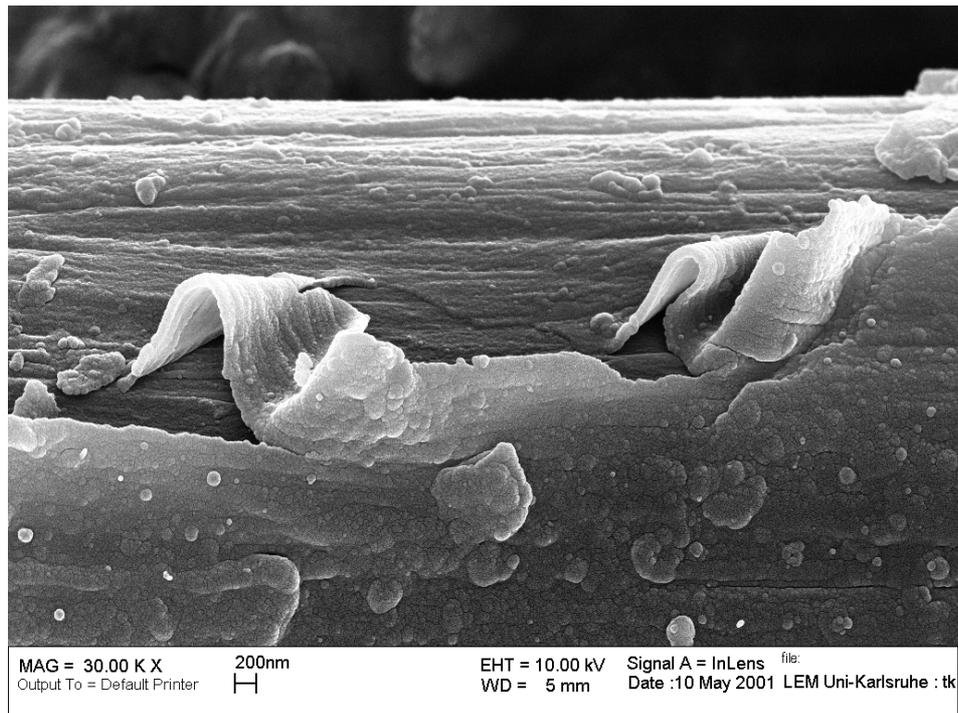
**Abb. 7-5c:** Ausschnittsvergrößerung der Abb. 7-5b

Die Abbildungen 7-5a, b und c zeigen, in den Vergrößerungen besonders deutlich, dass dieses Aggregat aus einzelnen, z.T. pseudohexagonalen Blättchen aufgebaut ist. Die Oberfläche wirkt kompakt und verdichtet, während im zentralen Bruchbereich locker zusammenhängende, einzelne Tonblättchen vorliegen.

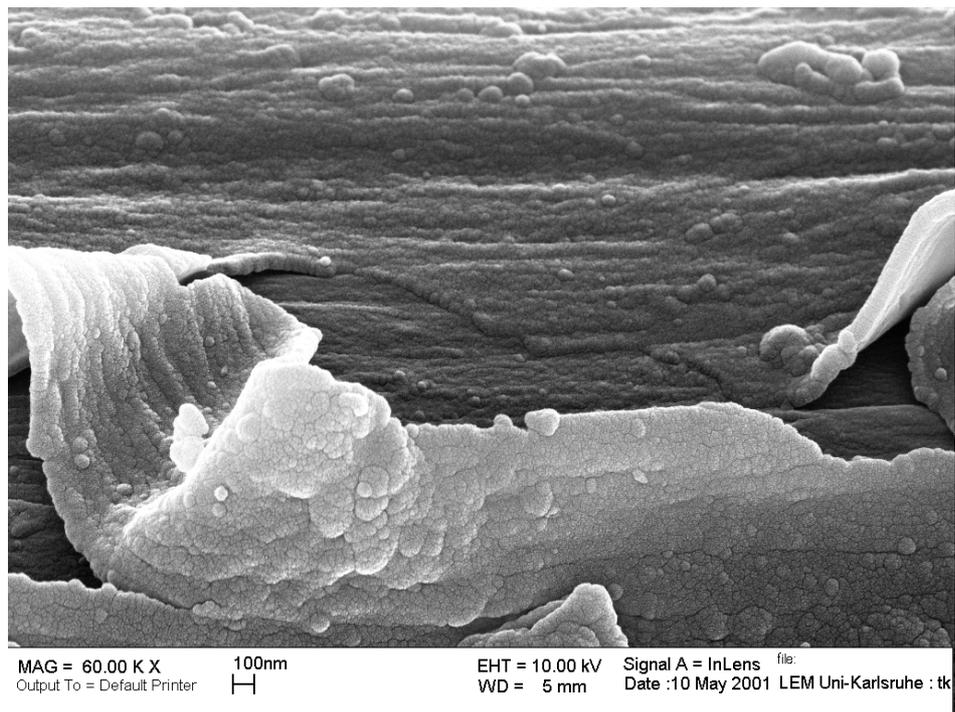
Andere Stäbchen besitzen einen schichtartigen Aufbau mit flexiblen, biegsamen Einzelschichten (Abb. 7-6a bis c).



**Abb. 7-6a:** 10.000-fache Vergrößerung eines Partikels der Korngrößenfraktion  $<0,2 \mu\text{m}$  im Elektronenmikroskop



**Abb. 7-6b:** 30.000-fache Vergrößerung des Teilchens in voriger Abbildung



**Abb. 7-6c:** 60.000-fache Vergrößerung

BUSENBERG (1978) untersuchte die Interaktion verschiedener Feldspäte mit wässrigen Lösungen bei 25° C (acht Plagioklase in 14 Experimenten mit bis zu 1200 Stunden Versuchsdauer sowie pH-Werten zwischen 4 und 5,5 unter 0,94 atm CO<sub>2</sub>-Partialdruck). Er stellte heraus, dass innerhalb der ersten vier Stunden die Al-Aktivität in der Lösung durch

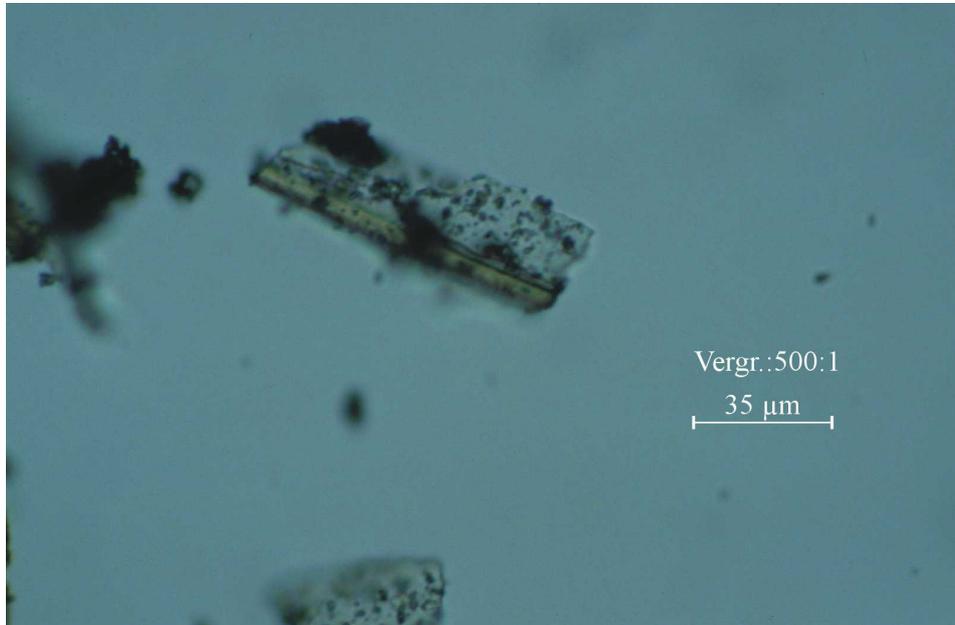
den pH-Wert und die Löslichkeit von mikrokristallinem Gibbsit (Hydrargillit,  $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ ) kontrolliert wird. Nach 100 Stunden Feldspat-Lösung bestimmen der pH-Wert und mikrokristalliner Halloysit die Aluminium- und Kieselsäure-Aktivitäten in allen Versuchslösungen. Die Ergebnisse lassen den Autor vermuten, dass sehr schlecht kristallisierte metastabile Phasen die anfängliche Zusammensetzung von in Kontakt zu feldspatführenden Gesteinen stehenden Verwitterungslösungen bestimmen. Diese Umwandlungsprodukte bestehen aus schlecht kristallisiertem bis amorphem Material, zusammengesetzt aus Silizium und Aluminium mit einem unabhängig von der Feldspat-Zusammensetzung immer gleichen Verhältnis von **1:1**. Nur in Spuren kamen alle in den Versuchen anwesenden sonstigen Elementoxide vor (die eingesetzten Feldspäte enthielten ein Si/Al-Verhältnis von 1,1 bis 3,0).

Der Kaolinit des Eisenberger Klebsandes ist durch Kalifeldspatverwitterung entstanden. Die großen stäbchenförmigen Minerale stellen wahrscheinlich eine Übergangsphase bei der Ausscheidung von Kaolinit-Blättchen aus einer Gelphase mit der Zusammensetzung  $\text{Si/Al} = 1$  dar. Dort, wo sich dieses Gel an einem stäbchenförmigen Substrat abscheiden konnte, bildeten sich die großen Nadeln.

Tonminerale sind meist blättchenförmige Minerale, was an ihrem strukturellen Aufbau liegt ("Schichtsilikate"). Es wurden jedoch auch Illite, Illit/Smektit-Mixed-Layer und auch Kaolinite mit abweichendem Habitus gefunden. So unterscheidet zum Beispiel WILSON (1987) in TEM-Aufnahmen der Tonfraktion eines Sandsteins die Minerale Chlorit und Illit anhand der Morphologie des hier stengeligen Illits.

Leistenförmige Schichtsilikate wurden bereits in den feinkörnigen Anteilen von plastischen Kaolinen und anderen Tonen nachgewiesen. Sie wurden von WEAVER (1953), RADZIEWSKI & BALDEN (1960), JASMUND & RIEDEL (1961) und HAMILTON (1967) als zur Illitgruppe zugehörig beschrieben. Diese leistenförmigen Illite erreichen 0,2 – 10  $\mu\text{m}$  Länge, die dünnsten sind 0,004 bis 0,006  $\mu\text{m}$  dick (4 bis 6 Lagen à 10 Å), andere erreichen 0,3  $\mu\text{m}$  Breite. Die Leisten können verdrillt oder verbogen sein und zeigen nach genannten Autoren dann eine außerordentlich gute Biegsamkeit. Nach HAMDY (1972) sind auch Tafeln, die in Leistenform übergehen, gefunden worden. Die TEM-Aufnahmen des Eisenberger Klebsandes zeigen ebenfalls leistenförmige Minerale der genannten Größenordnung. Möglicherweise dienen diese als Substrat bei der Ausscheidung der Gelphasen zu großen Stäbchen.

In Abb. 7-7 ist deutlich eine stäbchenförmige Verdickung am Rande eines dünnen Blättchens erkennbar (siehe Aufnahmen in "Polarisationsmikroskopie"). Diese Stäbchen im Eisenberger Klebsand zeigen erheblich größere Ausmaße als bisher beschriebene.



**Abb. 7-7:** Aufnahme am Polarisationsmikroskop; Fraktion  $<0,2 \mu\text{m}$  des Eisenberger Klebsandes; Hellfeld

CHERMAK & RIMSTIDT (1990) zeigen SEM-Aufnahmen nicht quellfähiger Muskovit/Illit-Bänder, deren Längen weit über  $100 \mu\text{m}$  erreichen. Es handelt sich um synthetische Kaolinit-Umwandlungsprodukte aus Untersuchungen unter hydrothermalen Bedingungen ( $250\text{-}307^\circ \text{C}$ ) in 0,5- bis 2-molaren KCl-Lösungen. Es ist also möglich, bis zu  $100 \mu\text{m}$  lange Bänder zu synthetisieren. Wenn nun die geologischen Zeiträume bedacht werden, kann es vorstellbar sein, dass unter sedimentären Bedingungen ähnlich große Partikel entstehen, wie bei hydrothermalen oder diagenetischen Prozessen im Labor.

Die Eisenberger Stäbchen enthalten kaum  $\text{K}^+$ , wohingegen ein Illit durch den diadochen Ersatz von  $\text{Al} \leftrightarrow \text{Si}$  eine permanente Ladung besitzt, die immer v.a. durch  $\text{K}^+$ -Einbau in die Zwischenschichten ausgeglichen wird. Eine verwitternde Illit-Leiste könnte aber durch  $\text{K}^+$ -Verlust über die Ausbildung von amorphen Zwischenphasen zu Kaolinit umgewandelt werden.

Aus Arbeiten über die verschiedenen Tonmineral-Morphologien geht hervor, dass sowohl Illit/Smektit-Mixed-Layer (I/S) mit hohem Illit-Anteil als auch reine Glimmer-Illite (ohne Quellfähigkeit) einen leistenförmigen Habitus aufweisen können. Es wird angenommen, dass der metastabile leistenförmige Habitus durch geringe Wachstumsgeschwindigkeiten

aus übersättigten Lösungen entsteht aber nach längerer Wachstumszeit in die stabile hexagonale Plättchenform übergeht (BAUER ET AL., 2000).

Leistenförmige Illite können demnach als metastabile Zwischenprodukte durch Umbildungen während hydrothermalen oder diagenetischer Prozesse entstehen. Es könnte sich bei den kleinen leistenförmigen Mineralen im Eisenberger Klebsand um aus den umgebenden Sandsteinen ererbte Illite handeln. Diese können 100 µm Länge aufweisen (hydrothermale Bedingungen, CHERMAK & RIMSTIDT, 1990). Die Leisten bilden sich bei geringen Wachstumsgeschwindigkeiten, bei einem relativ hohen Feststoff/Lösungs-Verhältnis. Je niedriger der Si- und Al-Gehalt der Lösung, desto größer sind die Leisten und desto niedriger ist der Anteil an quellfähigen Komponenten in den Leisten (niedrige Temperaturen, hoher KOH-Gehalt, BAUER ET AL., 2000).

Nicht nur bei Synthesen aus Gelen, sondern auch bei Untersuchungen von Mineralumwandlungsreaktionen wurden verschiedene Morphologien beobachtet.

HUANG ET AL. (1986) untersuchten die Umwandlung von albitischem Feldspat in Illit und fanden ebenfalls, dass die Geschwindigkeit des Feldspat-Abbaus sowie die der Illit-Bildung durch das Flüssigkeit/Feststoff-Verhältnis als unabhängige Variable mitbestimmt wird. In neutralen Lösungen entdeckten genannte Autoren stäbchenförmige Ausscheidungen amorpher Materials. Die durchschnittliche Länge dieser Bildungen betrug 0,18 µm (Breiten 0,05-0,08 µm). Mit der Zeit nahm das Wachstum in der Längsrichtung nur langsam zu, im Gegensatz zum auffälligen Zuwachs im Durchmesser.

Umwandlungen von Kalifeldspat zu Glimmer wurden von KAWANO & TOMITA (1995) bei 150° bis 225° C in destilliertem deionisiertem Wasser durchgeführt. Sie beschreiben kleine Nadeln, die sie als Boehmit ( $\alpha$ -AlO(OH)) bezeichnen. Diese Partikel sind circa 1 µm lang und werden im Anfangsstadium als Zwischenprodukte gebildet (neben wenig Glimmer). Sie zeigen ein Al/Si-Verhältnis von ca. 2:1. Das in den Nadeln enthaltene Silizium soll nach KAWANO & TOMITA (1995) am Böhmit adsorbiert sein. TEM-Beugungsbilder dieser Nadelchen zeigen z.T. amorphen Charakter. Mit der Zeit nimmt die Anzahl der Böhmit-Nadeln ab zugunsten von rundlichen 1 M-Illitplättchen. Nach etwa 10 Tagen verschwinden die Nadeln ganz und plättchenförmiger Glimmer überwiegt. Mit zunehmender Zeit und Temperatur nimmt die Zahl der Fasern ab und plättchenförmiger Glimmer überwiegt. Der gebildete Glimmer geht vom metastabilen 1 M<sub>d</sub>-Polytyp über 1 M mit zunehmender Temperatur, Druck und Versuchsdauer zum 2 M<sub>1</sub>-Polytyp über.

Alle diese hydrothermalen Synthesen zeigen, dass ein leistenförmiger Illit als Zwischenstadium während der Illitisierung anderer Minerale entstehen kann.

Auch Halloysit und Kaolinit können eine Stäbchenform zeigen. In vielen Arbeiten wurden sie mangels Unterschieden im Chemismus v.a. aufgrund des Habitus bestimmt. Es wurde angenommen, dass nur Halloysit röhrenförmige oder kugelige Gestalt annehmen kann. In anderen Untersuchungen werden leistenförmige und stäbchenförmige Kaolinite beschrieben, genau wie Halloysite mit blättchenartiger Struktur. (DE KIMPE & GASTUCHE, 1964). Es wird außerdem deutlich, dass bei der Kaolinit-Entstehung amorphe kugelige Phasen auftreten können.

Manche der um 100 µm langen Stäbchen im Eisenberger Klebsand werden von kugeligen Aggregaten aufgebaut (Abb. 7-4a und b). Die Stäbchen zeigen ein Si/Al-Verhältnis von 1. Es könnte sich um besondere Formen von Kaoliniten handeln, zunächst in kugeliger Gestalt, aus Si/Al-Gelen heraus gebildet (es ist kein Hinweis auf Halloysit zu finden).

Kugelförmige Kaolinite wurden zum ersten Mal von TOMURA ET AL. (1983) aus nichtkristallinen Alumosilikaten unter hydrothermalen Bedingungen zwischen 150° und 250°C synthetisiert. Es bilden sich unter allen Versuchsbedingungen Kugeln, die von nichtkristallinen Alumosilikaten umgeben sind und deren Durchmesser von den Wachstumsbedingungen abhängen (0,1-0,6µm). Daneben kommen in den Syntheseprodukten bei 250°C blättchen- oder leistenförmige Kaolinitkristalle vor. Die chemische Zusammensetzung entspricht Kaoliniten. Die Kugeln zeigen einen Röntgenreflex bei 7,14 Å (001). Infrarot-Messungen zeigen bei 3550 cm<sup>-1</sup> keine Halloysit-Absorptionsbande. Nachfolgend zeigten TOMURA ET AL. (1985), dass die kugelförmigen Kaolinite bevorzugt bei hohem Feststoff/Lösungs-Verhältnis (hohem Übersättigungsgrad = 1/4) und niedrigeren Temperaturen (150-200°C) entstehen, wohingegen die blättchenförmigen Kaolinite relativ niedrige Übersättigungen bevorzugen. Unter allen Versuchstemperaturen entsteht Boehmit, jedoch nur bei niedrigen Feststoff/Lösungs-Bedingungen (1/4096, TOMURA ET AL., 1985).

FIGLIORE ET AL. (1995) zeigten mittels SEM (Scanning Electron Microscopy), dass die Anzahl an kugeligen Partikeln von der Temperatur, von der Zeit und der chemischen Zusammensetzung des Ausgangs-Gels abhängt (unabhängig vom Sättigungsgrad der Lösung). Die Kugeln bilden sich nach diesen Autoren nicht aus der Lösung, sondern durch Absonderung aus dem Gel heraus. Die meisten wurden aus einem Gel der Si/Al-Zusammensetzung von 1 gebildet. Sie sind metastabil und ihre Auflösung bestimmt die chemische Zusammensetzung der Lösung. Aus diesen metastabilen Zwischenprodukten entstehen letztlich bevorzugt längliche, gebogene und unregelmäßige Kristalle (FIGLIORE ET AL., 1995).

HUERTAS ET AL. (2004) untersuchten die Anfangsstadien der Gel-Kaolinit-Transformation mittels hochauflösender TEM (HRTEM). Es werden während der hydrothermalen Kaolinit synthese anfänglich kugelige Aggregate von Kaolinit gebildet. Vor der Bildung dieser Kugeln entwickelt sich das Gel zu "pseudokugeligen" Bereichen, die ein Si/Al-Verhältnis von 1 aufweisen. Diese Kristalle zeigen nicht-basale Basisabstände von 4,5, 4,2 und 3,8 Å, sowie einen basalen Gitterebenenabstand von 7,1 Å. Kaolinit kristallisiert durch Transformation direkt aus dem Gel (HUERTAS ET AL., 2004).

SATOKAWA ET AL. (1994) zeigten, dass der Unterschied in der Morphologie der synthetischen Kaolinite ihrer Hydrothermalversuche mit dem strukturellen Aufbau des eingesetzten Gels zusammenhängt und dass die pH-Werte keine besondere Rolle spielen. Ein Gel wurde bei pH = 9,6 hergestellt, das nach NMR-spektroskopischen Messungen (Nuclear Magnetic Resonance) aus einem Netzwerk sich abwechselnder SiO<sub>4</sub>- und AlO<sub>4</sub>-Tetraeder (z.T. AlO<sub>6</sub>-Oktaeder) besteht. Ein anderes, bei pH = 4,2 hergestelltes Gel, weist eine Schichtstruktur auf, verwandt mit Allophanen (SATOKAWA ET AL., 1994). Nach hydrothormaler Behandlung (220°C, 9 Tage) entstanden aus dem ersten Gel Kaolinite mit kugeligem Gestalt und aus letzterem blättchenförmige Kaolinite.

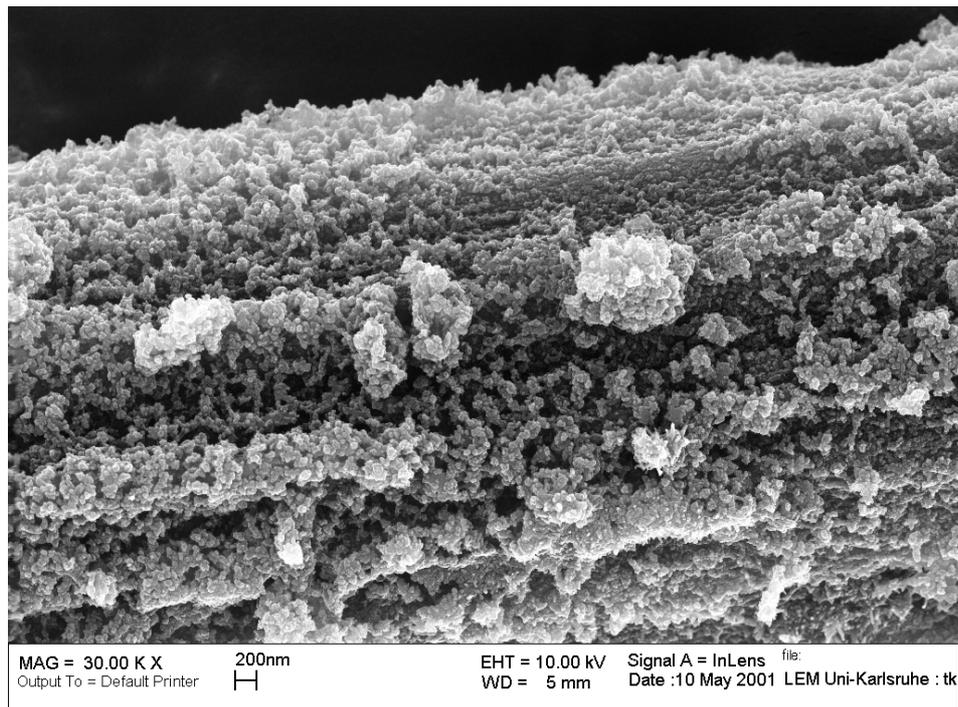
Dass sich die großen Stäbchen aus Gelphasen heraus entwickeln ist wahrscheinlich, denn die kleinen sphärischen Gebilde, die diese Stäbchen aufbauen haben die entsprechende Struktur. Sie bauen vernetzte Bereiche niedriger Dichte auf und entwickeln sich zu einzelnen Kaolinit-Kugeln, danach zu Blättchen, die ihren Gesamtzusammenhang verlieren. Diese Al/Si-Gelphasen könnten durch die Verwitterung der Feldspäte ("Gerüstsilikate") eine netzwerkartige Struktur aufweisen, die nach SATOKAWA ET AL. (1994) zur Bildung von kugeligen Kaoliniten führt (im Gegensatz zur Blättchenbildung aus schichtartig aufgebauten Gelen).

Allein nach dem Aussehen zu urteilen haben sich die Gele möglicherweise aber auch an ehemals vorhandenen Pflanzenresten abgeschieden, daher die verzweigten Stäbchen innerhalb von Blättchen, die auch tatsächlich an Pflanzen-Blätter erinnern. SCHÄFER (2000) beschreibt bei Lautersheim etwas dunkler grau bis graubraun gefärbte Sedimente mit Einschaltungen von kohligen Pflanzenresten im Klebsandhorizont. Diese könnten im Bereich des Abbaus der Eisenberger Klebsandwerke zum Abscheiden der Al-Si-Gele aus der Kalifeldspatverwitterung gedient haben. Reduzierende saure hydrothermale Lösungen laugten das die umliegenden Gesteine rötlich färbende Eisen durch Reduktion zu Fe<sup>2+</sup> aus und sorgten andernorts für den Angriff der Feldspäte und die Bildung von

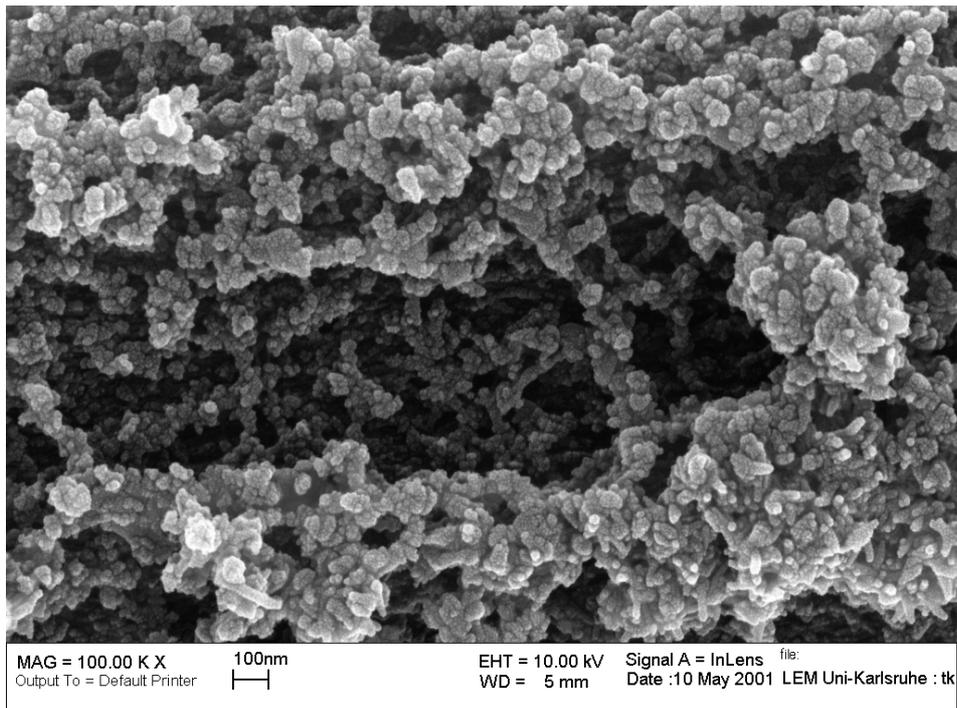
kieselsäurereichen Gelen. Die entstandenen Gele schieden sich an heute nicht mehr nachweisbaren Pflanzenresten ab und bildeten die Stäbchen im Eisenberger Klebsand, welche eine Erhöhung der Plastizität des Materials verursachen können (siehe Plastizität des Eisenberger Klebsandes).

Es könnten sich in einem abgeschlossenen ruhigen Sedimentationsbecken aus silizium- und aluminiumreichen Gelen kugelige Kaolinite an einem stäbchenförmigen Substrat abscheiden (leistenförmige Illite, Pflanzenreste, auch eine direkte Bildung von Kaolinit-Stäbchen aus kugeligen Aggregaten von Kaolinit, der aus netzwerkartigen Gelen entstanden ist, ist nicht auszuschließen). Die Struktur wird durch Alteration verdichtet und langsam kristallisieren Kaolinitblättchen. Eine Entwicklungsfolge von Kaolinit-Kugeln zu -Blättchen ist aus folgenden Abbildungen ableitbar.

In Abb. 7-8a und b ist ein Stäbchen abgebildet, das aus einzelnen kugeligen Gebilden zusammengesetzt ist. Es ist eine ungerichtete, vernetzte Struktur zu erkennen, mit großen Hohlräumen.

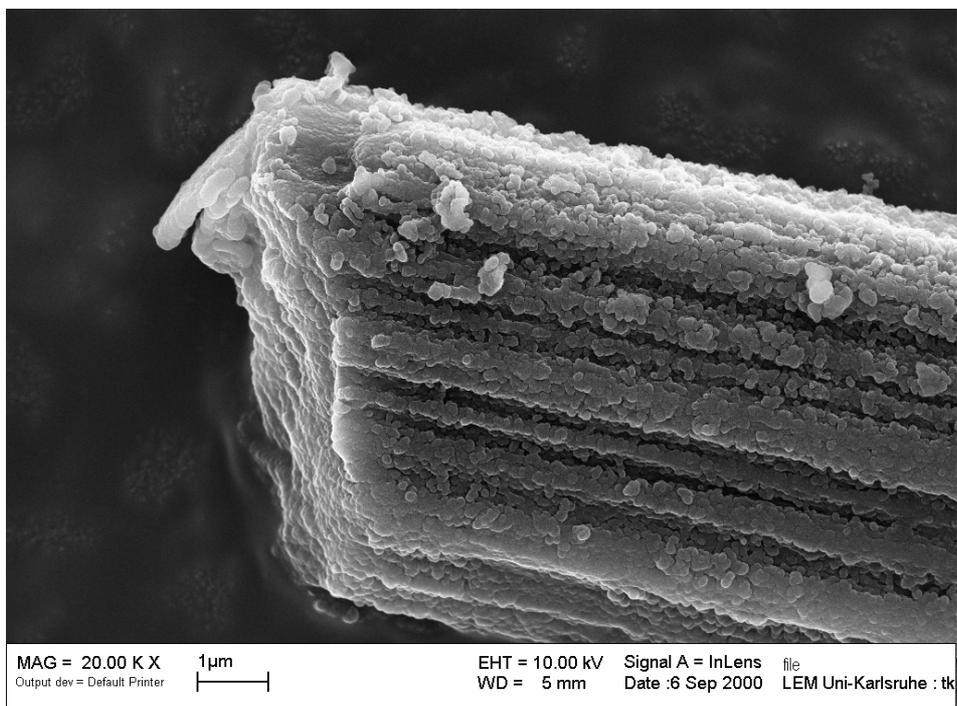


**Abb. 7-8a:** Vergrößerung des Partikels in der REM-Aufnahme Abb. 6-37

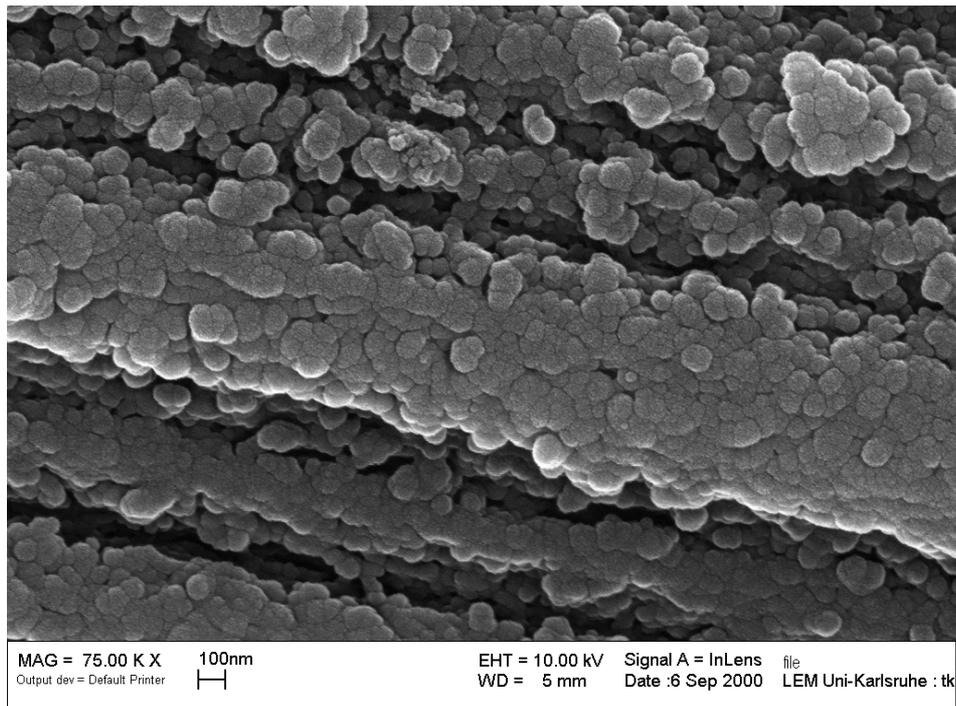


**Abb. 7-8b:** 50.000-fache Vergrößerung des oberen Stäbchens

Abb. 7-9a und b zeigen etwas geordnetere Strukturen innerhalb eines Stäbchens. Dieses Aggregat scheint dichter zu sein, es zeigt weniger Hohlräume und einen schichtartigen Aufbau.

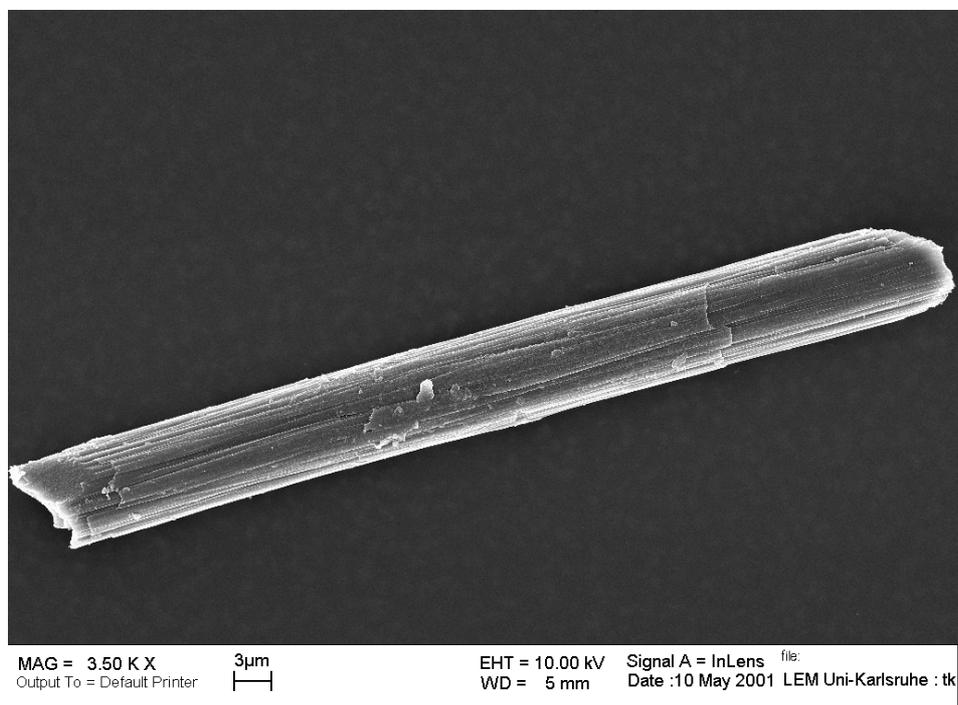


**Abb. 7-9a:** Dasselbe Stäbchen aus REM-Abbildung 6-35, Vergrößerung circa 9.000-fach

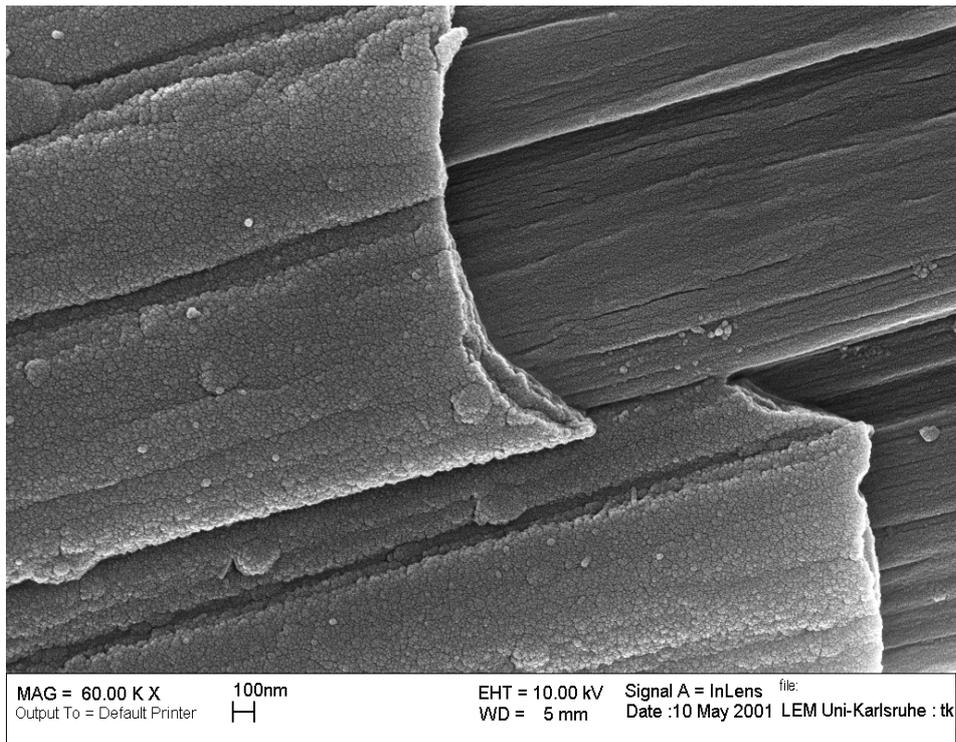


**Abb. 7-9b:** Vergrößerung des Teilchens in vorheriger Abbildung

Abb. 7-10a und b zeigen ein Stäbchen, dessen Oberfläche noch kompakter erscheint. Es zeichnen sich dünne Schichten ab.



**Abb. 7-10a:** REM-Aufnahme eines Teilchens der Fraktion  $<0,2 \mu\text{m}$ ; Länge ca.  $80 \mu\text{m}$

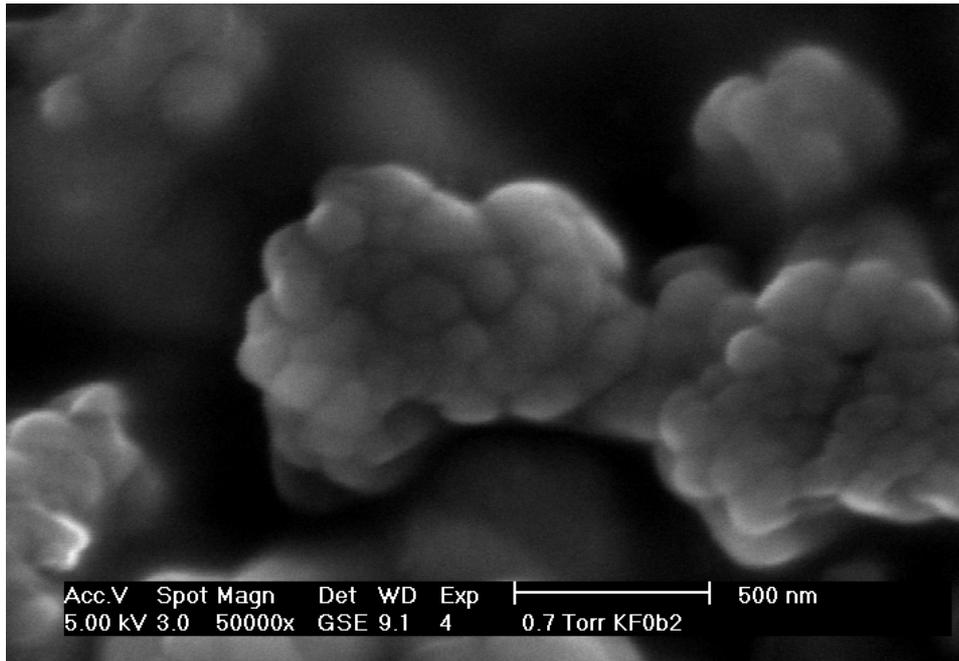


**Abb. 7-10b:** Teilchen der Abb. 7-10a in etwa 27.000-facher Vergrößerung

Nachfolgend bilden sich aus diesen dichten Strukturen einzelne Kaolinit-Kristalle heraus, wie sie in Abb. 6-43 gezeigt sind.

Für die Anwesenheit von Gelen spricht außerdem die am ESEM angefertigte Aufnahme in Abb. 7-11a. Es zeigen sich wenig zusammenhängende, "wolkenartige" Strukturen, deren Einzelaggregate dieselbe Größenordnung aufweisen (0,1-0,2  $\mu\text{m}$ ) wie die Kugeln, welche die Stäbchen aufbauen.

Die EDX-Aufnahme (Abb. 7-11b) an diesem Material spiegelt allerdings ein etwas anderes Elementverhältnis wider (weniger Al und mehr Na). Es spricht für die Anwesenheit von smektitischen Neubildungen, die das rheologische Verhalten des Klebsandes neben den stäbchenförmigen Neubildungen ebenfalls beeinflussen können.



**Abb. 7-11a:** 50.000-fache Vergrößerung einer gelartigen Bildung in der Fraktion <math><2\ \mu\text{m}</math>

Element	Wt %	At %	K-Ratio
O K	58.53	69.83	0.2945
NaK	10.41	8.65	0.0439
AlK	14.77	10.45	0.0924
SiK	16.29	11.07	0.1035
Total	100.00	100.00	

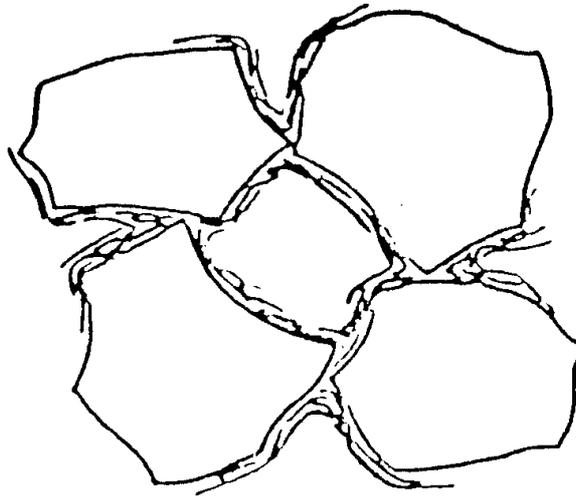
**Abb. 7-11b:** Elementverhältnisse der gelartigen Substanz in Abb. 7-11a (gemessen am ESEM)

## 7.4 Plastizität des Klebsandes

Klebsande finden für die Herstellung von feuerfesten Produkten in der Hüttenindustrie Verwendung. Das Material wird u.a. als Stampf- und Spritzmasse eingesetzt, wobei es ohne weitere Zusätze sehr gute plastische Eigenschaften hat (Verformbarkeit und Bindefähigkeit).

Mit mehreren Millionen Tonnen steht die Verwendung smektitischer Tone als Formsandbinder an erster Stelle. Um Gießereiformen aus Sand und Wasser herzustellen, in die das flüssige Metall gegossen wird, muss den Sand-Wasser-Mischungen ein Ton zugesetzt werden, der schon in kleinen Mengen die Quarzkörner verklebt und gut einbindet, den Formsand plastisch macht und der Form ausreichend Standfestigkeit und

Stabilität gegenüber dem glutflüssigen Metall verleiht (bei Wassergehalten von 3-5 % werden 5-10 % Bentonit zugesetzt). Weitere Zusätze können Kohlestaub, Stärke etc. sein. Die dünnen flexiblen Montmorillonitblättchen binden die Quarzkörner besonders gut ein. Kaoline sind wesentlich weniger geeignet und werden nur gelegentlich verwendet (LOTO und ADEBAYO, 1990).



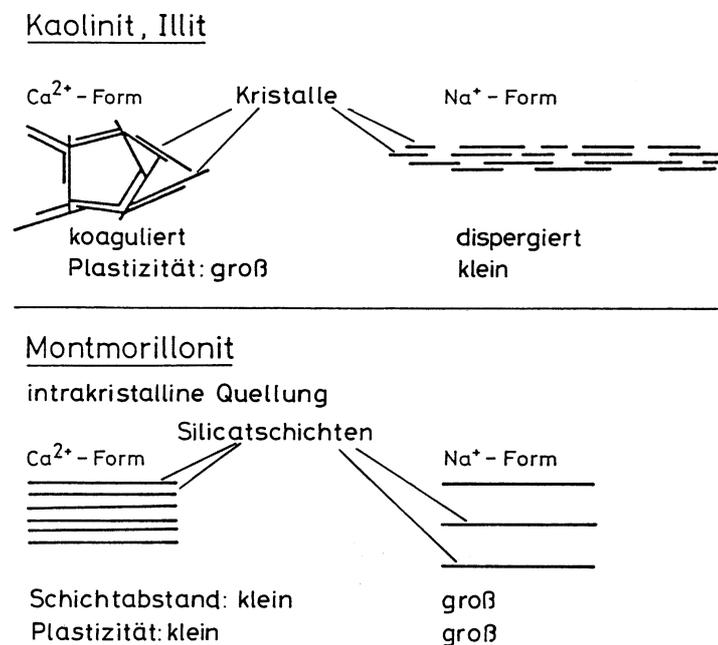
**Abb. 7-12:** Einbinden von Quarzkörnern durch dünne Kaolinit-, Illit- oder Smektitblättchen (aus HOFMANN, 1961)

Wie nicht-tonige Begleitminerale, v.a. Quarz, der in keramischen Massen immer in hohen Anteilen enthalten ist, in das Gerüst mit eingebaut werden, zeigt Abb. 7-12: Die Tonmineralblättchen legen sich an die Quarzkörner und schaffen große Berührungsflächen, die beim Trocknen erhalten bleiben und hohe Festigkeiten ergeben. Je dünner und biegsamer die Blättchen sind, umso weniger Ton wird zur festen Einbindung benötigt. Daher stehen die Smektite an erster Stelle, 5 % reichen nach JASMUND & LAGALY (1993) aus, einem Gießereisand die nötige Festigkeit zu geben.

Nach dem Trocknen ist die Masse umso fester, je weniger Lücken sie besitzt, daher spielt auch die Korngrößenverteilung eine Rolle. Da Tone neben mehr oder weniger großen Blättchen und Körnern auch sehr kleine Blättchen enthalten, ergeben sie besonders dichte Trockenmassen mit hoher Festigkeit.

Zur Herstellung der Formen muß die Formsandmischung gut fließen, damit das Porenvolumen möglichst niedrig bleibt, andererseits muss aber auch eine gewisse Gasdurchlässigkeit gewährleistet sein. Bei der Herstellung der Formen wirken die Montmorillonit-Blättchen als Schmiermittel für das Gleiten der Quarzkörner. Bei gleichem Bentonit-Sand-Wasser-Verhältnis fließen die Formsande aus Kalziumbentonit besser als die Natriumbentonitformsande.

Nach HOFMANN (1961, 1962, 1964) sind die austauschfähigen Kationen entscheidend für die Plastizität von Tonen, denn die Plastizität ist weitgehend von der Anziehung und Abstoßung der Tonmineralteilchen abhängig (JASMUND & LAGALY, 1993). Kartenhaus- oder Bänderstrukturen entstehen mit Kalziumionen, wobei z.B. Kaolin mehr als 50 Vol. % Wasser binden kann. Im feuchten Zustand können die Blättchen gegeneinander verschoben, bei nachlassendem Druck aber sofort wieder durch die gegenseitige Anziehung und Abstoßung in ihrer Lage fixiert werden (siehe Abb. 7-13). Der Ton ist plastisch verformbar. Beim Trocknen bleiben die Hohlräume in den getrockneten Massen weitgehend bestehen, das Gerüst widersteht dem Schwinden zu einer dichten Masse.

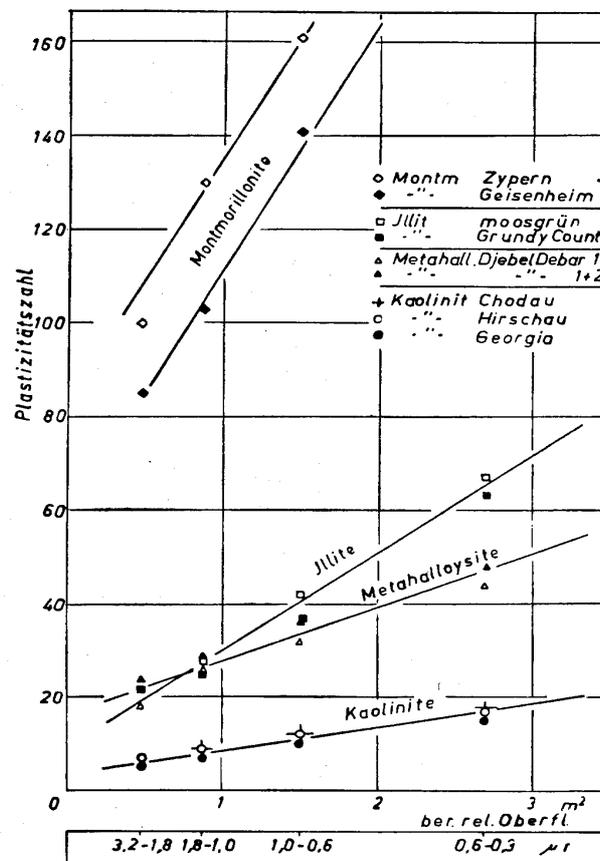


**Abb. 7-13:** Plastizität verschiedener Tonminerale in Abhängigkeit von der Kationenbelegung (aus JASMUND & LAGALY, 1993)

Der Eisenberger Klebsand hat für den Einsatz als Formsand ein günstiges Kornspektrum (siehe Abb. A-11). Das Material zeichnet sich durch eine große Gleichmäßigkeit hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung, des mineralogischen Aufbaus und der Kornverteilung aus. Sein plastisches Verhalten ist jedoch noch von anderen Einflußgrößen abhängig.

VON PLATEN und WINKLER (1958) untersuchten den Einfluß der Teilchengröße und -form auf die Plastizität von Tonmassen und kamen zu dem Ergebnis, dass eine lineare Abhängigkeit der Plastizität von der spezifischen Oberfläche besteht.

Sie zeigten, dass die Plastizitätswerte der Metahalloysite (Röhrchenform) für eine bestimmte spezifische Oberfläche etwa doppelt so groß sind, wie die des Kaolinitis (Blättchen). In ihrer Arbeit stellten sie heraus, dass die Zunahme der Plastizität mit abnehmender Korngröße (= Steigung der Geraden, siehe Abb. 7-14) für die einzelnen Minerale unterschiedlich ist.



**Abb. 7-14:** Die Plastizitätszahlen aggregatfreier Minerale verschiedener Art in Abhängigkeit von der berechneten relativen spezifischen Oberfläche. Die Fraktionsgrenzen sind in  $\mu\text{m}$  Äquivalentradius angegeben (aus Platen und Winkler, 1958)

VON PLATEN und WINKLER (1958) beschäftigten sich außerdem mit den Zusammenhängen zwischen Plastizität, spezifischer Oberfläche, Thixotropie und Kationenaustauschvermögen und kamen zu folgenden Ergebnissen:

1. Die Größe der Plastizität in konzentrierten Salzlösungen (3,6 molare NaCl) ist nur von der spezifischen Oberfläche und der Teilchengestalt, nicht aber von der Mineralart

abhängig (untersucht wurden Metahalloysit, Kaolinit, Illit, Montmorillonit, Quarz und Feldspat).

2. Alle aufgeführten Minerale zeigen bei hinreichend geringer Korngröße in wässrigen Systemen thixotropes Verhalten. Es beschränkt sich nicht auf Systeme mit blättchen- oder leistenförmigen Mineralteilchen, denn auch für die kleinsten Quarz- und Feldspatfraktionen (1-0,6; 0,6-0,3  $\mu\text{m}$  in den Untersuchungen von VON PLATEN UND WINKLER) mit ihren isometrischen Teilchen wurde sowohl in 3,6 n NaCl-Lösung als auch in destilliertem Wasser ein thixotroper Grenzwert gemessen.

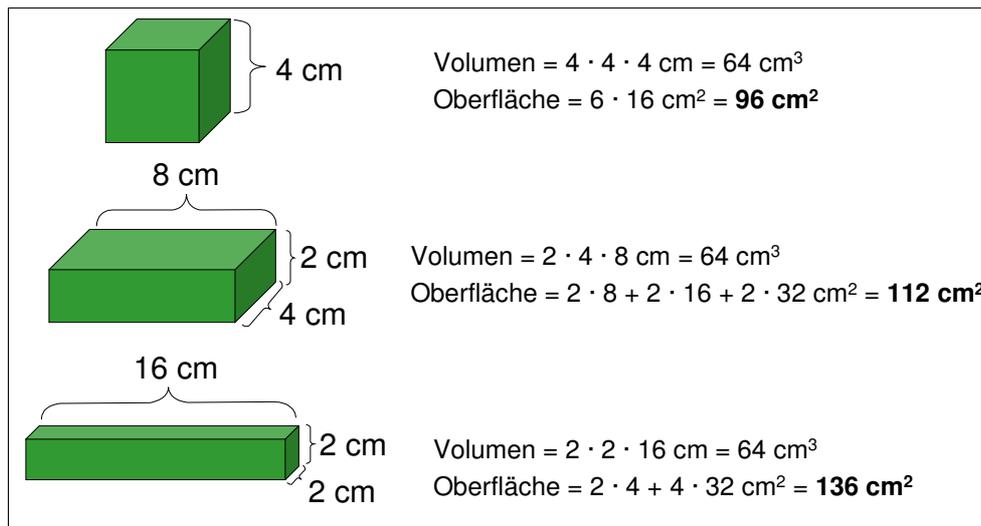
3. Die Größe der Thixotropie ist linear abhängig von der spezifischen Oberfläche. Bei gleicher Oberflächengröße haben verschiedene Minerale in destilliertem Wasser unterschiedliche thixotrope Grenzwerte, wohingegen Minerale derselben Art (z.B. verschiedene Kaolinite) den gleichen Wert aufweisen.

Ein ursächlicher Zusammenhang zwischen Plastizität und Thixotropie wurde in genannter Arbeit bestätigt. Eine Korrelation zwischen Plastizität, Thixotropie und Kationenaustauschvermögen war nicht möglich.

Die Teilchengestalt hat nach VON PLATEN & WINKLER (1958) keinen Einfluß auf die Thixotropie, wohl aber auf die Plastizität, denn im Gegensatz zur thixotropen Sol-Gel-Umformung wird bei der plastischen Verformung ein gerichteter Druck auf die Masse ausgeübt, der die Mineralteilchen gegeneinander verschiebt.

HAMDY (1972) ermittelte mit Hilfe des BET-Verfahrens eine doppelt so große spezifische Oberfläche für leistenförmige Minerale, im Gegensatz zu blättchenförmigen Teilchen aus derselben Korngrößenfraktion ( $<0,2 \mu\text{m}$ ) verschiedener Proben. Er bestimmte außerdem die Plastizitätswerte der Schlettaer Erde (95% Illitleisten und 5% Kaolinit in der Fraktion  $<0,2 \mu\text{m}$ ) mithilfe eines verkleinerten Pfefferkorngerätes und zeigte, dass die Anwesenheit der Leisten die Plastizitätswerte deutlich erhöht.

Der Eisenberger Klebsand zeigt als Gesamtprobe keine herausragend große Oberfläche. Sie liegt bei 5,5 bis 5,8  $\text{m}^2/\text{g}$ . Die Korngrößenfraktionen  $<2 \mu\text{m}$  und  $<0,2 \mu\text{m}$  jedoch haben Oberflächen von 43-49  $\text{m}^2/\text{g}$ , bzw. über 60  $\text{m}^2/\text{g}$  in der Fraktion  $<2 \mu\text{m}$  einer Dithionit-behandelten Probe (Entfernung amorphen Eisens mittels Dithionit-Reduktion). Durch die Eisenentfernung kann die Oberfläche des untersuchten Materials allerdings modifiziert worden sein (JASMUND & LAGALY, 1993).



**Abb.7-15:** Vergleich der Oberflächengrößen verschiedener Körperformen gleichen Volumens

Abb. 7-15 veranschaulicht, wie verschieden die Größen der Oberflächen eines Würfels, eines Plättchens und einer Leiste bei gleichbleibendem Volumen sind. Die größte Oberfläche zeigt ein leistenförmiges Teilchen.

Die extrem großen leistenförmigen Minerale, die v.a. in den Feinkornfraktionen angereichert sind, tragen nach diesen Überlegungen erheblich zur Größe der Oberfläche und damit zur Plastizität bei.

#### 7.4.1 Amorphe Bestandteile

MC KYES et al. (1973) haben anhand von Proben aus postglazialen Sedimenten der Champlain Sea in Ontario und Quebec gezeigt, dass amorphe Überzüge aus Eisen und Silizium auf den im Sediment enthaltenen Mineralen das rheologische Verhalten dieser Sedimente erheblich beeinflussen können. Die Sedimente sind im Ruhezustand sehr hart und werden unter starkem Stress sichtbar flüssig. Als Tonminerale kommen hier v.a. Chlorit und Illit, daneben kommen Feldspat, Quarz, Amphibol und Glimmer vor sowie Karbonate und Cristobalit. Der Anteil an Smektiten wurde als gering eingestuft.

Durch Lösen der amorphen Überzüge nach der Methode von Segalen (1968) konnten in den Diffraktometeraufnahmen deutlichere und schärfere Reflexe erzeugt werden, ebenso erschienen die Mineraloberflächen im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) nicht mehr massig und amorph. Sie zeigten anisotropes Gefüge, mit flachen, horizontal gelagerten Partikeln, an deren Oberflächen submikroskopisch kleine Tonteilchen hafteten.

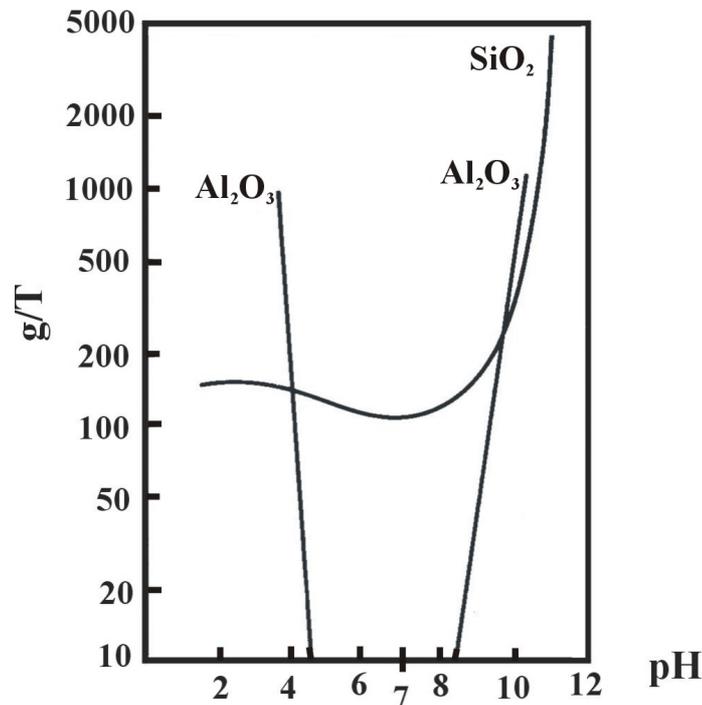
TEM-Aufnahmen von extrem gescherten Proben zeigten außerdem eine gute Orientierung der Mineralpartikel parallel zur Oberfläche. Die Minerale waren nahezu komplett mit amorphem Material überzogen, Einzelteilchen waren fast nicht mehr zu erkennen. Der amorphe Anteil war unter Stress mobil (MC KYES ET AL., 1973).

MC KYES ET AL. (1973) vermuten eine Anziehung oder Bindung der Tonteilchen an das amorphe Eisen und Silizium, wodurch das Material im Verbund, unter mechanischer Beanspruchung, erhöhte Mobilität erfährt.

Da Eisen, Aluminium und Silizium im Laufe der Bildung des Klebsandes mobilisiert wurden (die umgebenden Sandsteine sind weiß-grau, das im Buntsandstein und auch in den Sedimenten aus dem Perm vorkommende Eisen (III)-oxid wurde partiell herausgelöst; der Kaolinit ist hydrolytisches Verwitterungsprodukt), ist es denkbar, dass auch die rheologischen Eigenschaften des Eisenberger Klebsandes durch amorphe Bestandteile beeinflusst werden.

Silizium, Aluminium und Eisen werden unter feucht-humiden Bedingungen an Ort und Stelle oder nach einem geringen Wanderweg aus den Verwitterungslösungen ausgeschieden. Es werden neben Schichtkristallen, wie die Al- und Fe-hydroxide Gibbsit (Hydrargillit)  $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ , Böhmit  $\alpha\text{-AlO(OH)}$ , Diaspor  $\gamma\text{-AlO(OH)}$  und Goethit  $\alpha\text{-FeO(OH)}$ , die im Klebsand wenn überhaupt, nur im Untergrund nachweisbar sind, die Al-Silikate Kaolinit  $\text{Al}_2[(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5]$  und Halloysit  $\text{Al}_2[(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  gebildet, neben Alumogel (MATTHES, 1993). Ihre Abscheidung ist wegen ihrer geringen Korngröße für die Beschaffenheit des Bodens von großer Bedeutung. Die Korngrößen liegen zwischen 1 und 100 nm im Durchmesser, also im Gebiet der Kolloide. Diese winzigen Neubildungen sind mehr oder weniger gut kristallisiert, teilweise auch röntgenamorph.

Allophan ist ein allgemeiner Begriff für amorphe Alumosilikat-Gele, in denen das molare Verhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  in einen Bereich von 0,5-2,0 fällt. Unter dem Elektronenmikroskop erscheinen sie als kugelige Teilchen von ca. 30 – 50 Å (JASMUND & LAGALY, 1992). Die Zusammensetzung der Allophane ist abhängig vom pH-Wert während ihrer Genese (siehe Abb. 7-16).



**Abb. 7-16:** Löslichkeiten von SiO<sub>2</sub>-Gel und Al-Hydroxid in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration ausgedrückt durch den pH-Wert (aus CORRENS, 1968)

Die gelöste Kieselsäure geht nach Überschreiten ihres Löslichkeitsproduktes in den sogenannten Solzustand über. Es scheiden sich schwebende hydratisierte Teilchen kolloidaler Größenordnung ab. Die Übersättigung kann durch Verdunstung des Wassers oder durch Abnahme der Alkalinität (Unterschreitung von  $\text{pH} \cong 8,5$ , siehe Abb. 7-16) ausgelöst werden. Eine derartige Ansäuerung der Lösung erfolgt in der Natur durch Zutritt von Kohlensäure, z.B. aus der Zersetzung organischer Substanz.

Aluminium befindet sich in stark saurer Umgebung mit  $\text{pH} < 4$  in Lösung, ebenso in stark alkalischer Umgebung mit  $\text{pH} > 9$ . Es fällt als Al-Hydroxid in der Nähe des Neutralpunktes aus schwach saurer bzw. schwach alkalischer Lösung aus. Saure Lösungen können durch Erwärmung und dadurch entweichende Kohlensäure alkalisch werden. Saure Lösungen können durch Zusammentreffen mit Kalkstein neutralisiert werden. Die Ausfällung von Al-Hydroxiden, wie der Minerale Diaspor, Böhmit oder Gibbsit, spielt bei der Bauxit- bzw. Lateritbildung in tropischen und subtropischen Verwitterungsböden eine wichtige Rolle (MATTHES, 1993).

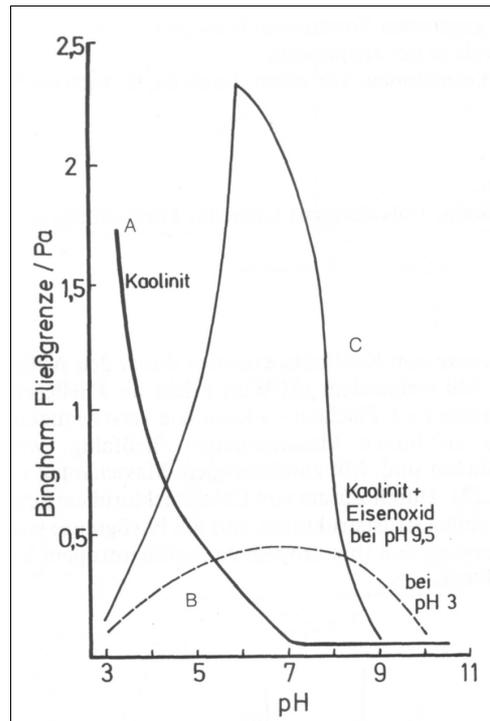
Bei gleichzeitiger Übersättigung scheiden sich Silizium und Aluminium in der Nähe des Neutralpunktes und in schwach saurer bzw. alkalischer Lösung gemeinsam aus (siehe Abb. 7-16). Das führt zur Bildung von verschiedenen Alumohydrosilikaten, wie Kaolinit im

Beispiel des Eisenberger Klebsandes, Halloysit oder Montmorillonit. Die Zusammensetzung der Bildungen hängt v.a. von dem zur Verfügung stehenden Al/Si- Verhältnis ab.

Amorphe Eisenoxide werden normalerweise durch organische Komponenten und Siliziumkomplexe stabilisiert. Die Reaktionskinetik der Kristallisation zu Goethit und Hämatit hängt nach STUCKI et al. (1988) stark von den umgebenden Bedingungen ab. Goethit entsteht nach vollständiger Hydrolyse von Fe(III)-Hydroxykationen, z.B.  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , durch Keimung und Kristallwachstum direkt aus der Lösung. Die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen entstammen der oxidativen Hydrolyse von Fe(II)-Verbindungen, insbesondere primärer Eisen(II)-Silikate, oder der Auflösung weniger stabiler Fe(III)-Verbindungen, z.B. Ferrihydrit (schlecht kristallisiert und wasserhaltig, mit der Zusammensetzung  $5 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ). Dabei scheint es notwendig zu sein, dass die Konzentration der Fe(III)-Ionen in der Lösung so niedrig bleibt, dass nur das niedrige Löslichkeitsprodukt des Goethits, nicht aber das höhere des Ferrihydrits überschritten wird, da sich sonst dieser bildet (JASMUND & LAGALY, 1993). Vermutlich wird die Konzentration durch die Freisetzungsrates aus der Eisenquelle oder durch organische Fe(III)-Komplexe gesteuert. Erfolgt die Hydrolyse der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen dagegen relativ rasch, wie z.B. bei höherem pH-Wert und schneller Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$ -haltigen Lösungen, so steigt die Konzentration der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen so stark an, dass sich Ferrihydrit bildet.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen legen die Vermutung nahe, dass kleinste Beimengungen von einer schlecht geordneten eisenhaltigen Verbindung im Eisenberger Klebsand vorkommen. Bei den kleinen rundlichen Gebilden in den TEM-Aufnahmen (Abb. 6-53 und 6-54) handelt es sich vermutlich um nicht kristallines Material. Aufnahmen am Polarisationsmikroskop zeigen einen feinen lichtundurchlässigen Film auf den Mineralkörnern, der braun gefärbt ist. Außerdem konnte etwas amorphes Eisen nach der Methode von SEGALLEN (1968) aus dem Klebsand herausgelöst werden.

Ein anschauliches Beispiel für mögliche Wechselwirkungen in Gemischen mit feinsten Beimengungen ist das Fließverhalten von Kaolinitdispersionen in Gegenwart von Eisenoxiden (JASMUND & LAGALY, 1993, am Beispiel Ferrihydrit, Abb. 7-17).



**Abb. 7-17:** Bingham-Fließgrenzen von Natriumkaolindispersionen (9% Massenanteil) in Abhängigkeit vom pH-Wert (Kurve A) und in Gegenwart von Ferrihydrit (Kurve B, C, aus JASMUND & LAGALY, 1993)

Eisenoxide sind je nach Modifikation, Kristallinitätsgrad und Vorgeschichte bis  $\text{pH} = 6-9$  positiv geladen. Die Fließgrenze hängt entscheidend von den Bedingungen ab, unter denen der Ferrihydrit auf den Kaolinit trifft (JASMUND & LAGALY, 1993). Bei Kurve B wurde die Dispersion des  $\text{Na}^+$ -Kaolins mit Ferrihydrit (Massenverhältnis 19:1) bei  $\text{pH} = 3$  versetzt. Das positive Eisenoxid, das bevorzugt auf den Flächen des Kaolinit adsorbiert wird, lädt diese um, so dass sich keine Gerüste ausbilden können, die Fließgrenze verschwindet. Wird durch Zugabe von  $\text{NaOH}$  der  $\text{pH}$ -Wert erhöht, entstehen zunehmend negative Ladungen an den Kanten und Kontakte Kante(-)-Fläche(+) bilden sich, die Fließgrenze steigt an. Gegenläufig ist mit weiter steigendem  $\text{pH}$ -Wert die Umladung des Ferrihydrits, so dass die Kontakte wieder verschwinden und die Fließgrenze absinkt. Die Fließgrenze liegt bei null, wenn der Ferrihydrit bei  $\text{pH} = 9,5$  zur Kaolinitdispersion zugesetzt wird (Kurve C). Beim Ansäuern wird der Ferrihydrit zunehmend positiv geladen und verbrückt die negativen Kaolinitblättchen. Die Fließgrenze steigt zu einem scharfen Maximum an (JASMUND & LAGALY, 1993). Eine zu hohe positive Ladung des Ferrihydrits fördert die Adsorption an den negativen Kaolinit-Basisflächen und deren Umladung auf Kosten der Verbrückung, die Fließgrenze sinkt steil ab.

Diesen Ausführungen zufolge ist es möglich, dass der Eisenberger Klebsand aufgrund von hinzutretendem Ferrihydrit verbesserte rheologische Eigenschaften besitzt. Reduzierende

hydrothermale Lösungen laugten das enthaltene Eisen der rotgefärbten umliegenden Sandsteine zum Teil aus. Nachfolgend kam es durch den Austritt dieser Lösungen an die Oberfläche zu einer schnellen Oxidation des Eisens zu  $\text{Fe}^{3+}$ , welches sofort hydrolysiert wurde. Nach JASMUND & LAGALY (1993) führen derartige Bedingungen zu einer bevorzugten Bildung von Ferrihydrit, der in Verbindung mit den Kaolinit-Blättchen und -Stäbchen die plastischen Eigenschaften des Eisenberger Klebsandes modifizieren kann.

Nach diesen Kriterien und nach den Ergebnissen und Diskussionen in der vorliegenden Arbeit ist das Auftreten der stäbchenförmigen Ausbildungen nur in sehr jungen, "unreifen" Stadien der Sedimentbildung möglich, wie sie bei Eisenberg vorliegen.

Der steigende Anteil der Leisten vergrößert die Oberfläche der Tonminerale recht stark und bedingt die typische Eigenschaft des "Klebens" dieses Sediments.

Hinzukommen müssen einige Besonderheiten. Ein relativ niedriger pH-Wert ( $\text{K}^+$ -Wegfuhr, partielle Si-Auflösung), z.T. reduzierendes Milieu, aber nicht zu stark reduzierendes ( $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ , das - nach anschließender teilweiser Oxidation - weiter als amorphe  $\text{Fe}^{3+}$ -Hydroxide, z.T. als röntgenamorpher Ferrihydrit vorliegt), der die rheologischen Eigenschaften des Materials ebenfalls beeinflusst.

Die Summe dieser Bedingungen erklärt das relativ seltene Vorkommen von Klebsanden.

Weiterhin ist es möglich, dass das Ursprungsgestein des Klebsandes zumindest zum Teil aus Sedimenten des Perm besteht. Das seltene Vorkommen von Zechstein-Sedimenten am westlichen Rheingrabenrand kann zusätzlich das einmalige Vorkommen des Klebsandes mit sich bringen.

## 7.5 Ausblick

Letztlich kann der Reifeprozess der Gelphasen, die die Stäbchen aufzubauen scheinen, in dieser Arbeit nur vermutet werden. HRTEM-Aufnahmen an Mikrotomschnitten dieser Stäbchen könnten zeigen, um welche Phasen es sich hierbei handelt. Der Chemismus von  $\text{Si/Al} = 1$  spricht für eine kaolinitische Zusammensetzung. In den XRD-Aufnahmen wurde kein Halloysit gefunden, so kommen nur noch amorphe Phasen in Frage. Nach allen REM-Aufnahmen zu urteilen handelt es sich bei diesen Stäbchen um Mineralneubildungen aus amorphen Phasen, die sich zu Kaolinit entwickeln. Durch NMR-Studien könnten die gelförmigen Phasen genauer beschrieben werden. Ebenfalls könnten TEM- und REM-Untersuchungen der umliegenden Sandsteine Aufschluß darüber geben, ob diagenetische Prozesse zur Bildung von leistenförmigen Illiten geführt haben. Durch DXRD (Differentielle Röntgendiffraktometrie) ließen sich in sehr geringen Konzentrationen vorliegende Eisenoxide identifizieren. Letztlich könnten Isotopenmessungen einen weiteren Hinweis über die Zusammengehörigkeit der Sedimente erbringen.

Abschließend läßt sich feststellen, dass der Eisenberger Klebsand ein höchst interessantes Untersuchungsmaterial für wissenschaftliche Studien darstellt, da solch besondere Verwitterungsbedingungen in der Natur nur selten beobachtet werden können.

## 8 Literaturverzeichnis

- ALLMANN, R. (2003): Röntgenpulverdiffraktometrie. – Springer-Verlag (Berlin, Heidelberg, New York)
- AMTHAUER, G., PAVIĆEVIĆ, M.K. (2001): Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften, Band 1 und 2. – Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Stuttgart)
- AUTORENKOLLEKTIV (1976): Tonminerale- Genese, Lagerstätten, industrielle Bedeutung und Nutzung. – Herausgegeben vom Vorstand der Gesellschaft für Geologische Wissenschaften der DDR, Akademie-Verlag (Berlin)
- BAHRENBERG, G., GIESE, E. & NIPPER, J. (1985): Statistische Methoden in der Geographie. – Band 1, B. G. Teubner (Stuttgart)
- BANFIELD, J.F. & EGGLETON, R.A. (1988): Transmission electron microscope study of biotite weathering. – *Clays and Clay Minerals* 36: 47-60
- BANFIELD, J.F. & EGGLETON, R.A. (1990): Analytical transmission electron microscope studies of plagioclase, muscovite and K-feldspar weathering. – *Clays and Clay Minerals* 38: 77-89
- BASTISSE, E.M. (1964): Rôle vecteurs de divers anions minéraux ou organiques dans les phénomènes physiologiques et géochimiques. – *Ann. Agron.* 15 : 231- 292
- BAUER, A., VELDE, B. & GAUPP, R. (2000): Experimental constraints on illite crystal morphology. – *Clay minerals* 35, 587-597
- BECKER, C. & DOHRMANN, R. (2000): Einsatz der Environmental Scanning Microscopy (ESEM) für die Mikrostrukturanalyse von feuchten, bindigen Materialien. – *Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe e.V (DTTG)*, Band 7: 12–21
- BÖHLER, U., BÖTTGER, M., SMYKATZ-KLOSS, W., WAGNER, J.F. (1988): Exkursion zu Tonvorkommen im Oberrheingraben. In: *Tone in der Umwelttechnik*. – Schriftenreihe Angewandte Geologie Karlsruhe, Jahrestagung der DTTG in Karlsruhe. Czurda.& Wagner [Hrsg.]
- BRINDLEY, G.W. & BROWN, G. (1984): Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification. – Mineralogical Society (London)
- BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. & TELLER, E. (1938): Adsorption of gases in multimolecular layers. – *J. am. Chem. Soc.* 60: 309-310
- BUSENBERG, E. (1978): The products of the interaction of feldspars with aqueous solutions at 25° C. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42: 1679-1686

- CHERMAK, J.A. & RIMSTIDT, J.D. (1990): The hydrothermal transformation rate of kaolinite to muscovite/illite. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54: 2979-2990
- CHURCHMAN, G.J., WHITTON, J.S., CLARIDGE, G.G.C. & THENG, B.K.G. (1984): Intercalation method using formamid for differentiating halloysite from kaolinite. — *Clays and Clay Minerals* 32: 241-248
- CHURCHMAN, G.J. (1990): Relevance of different intercalation tests for distinguishing halloysite from kaolinite in soils. — *Clays and Clay Minerals* 38: 591-599
- CORRENS, C.W. (1968): Einführung in die Mineralogie. — Springer-Verlag (Berlin, Heidelberg, New York)
- COX, P.A. (1995): *The Elements on Earth*. — Oxford University Press
- DE KIMPE, C. & GASTUCHE, M.C. (1964): Low-temperature syntheses of kaolin minerals. — *American Mineralogist* 49: 1-16
- DOEBL, F. & TEICHMÜLLER, R. (1979): Zur Geologie und heutigen Geothermik im mittleren Oberrheingraben. — *Fortschr. Geol. Rheinland und Westf (Krefeld)* 27: 1-17
- DOKUMENTATION DES FACHGESPRÄCHS FEUERFEST (1997). — Fraunhofer Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung (FhG-ISI, Karlsruhe)
- EGGLETON, R.A. & BUSECK, P.R. (1980): High resolution electron microscopy of feldspar weathering. — *Clays and Clay Minerals* 28: 173-178
- FIGLIORE, S., HUERTAS, F.J., HUERTAS, F. LINARES, J. (1995): Morphology of kaolinite crystals synthesized under hydrothermal conditions. — *Clays and Clay Minerals* 43: 353-360
- FORTSCHRITTSBERICHTE DER DEUTSCHEN KERAMISCHEN GESELLSCHAFT (1993): Charakterisierung toniger Rohstoffe und tonkeramischer Massen. — DKG e.V. (Köln, Wiesbaden, Berlin)
- GEOLOGISCHE ÜBERSICHTSKARTE VON RHEINLAND-PFALZ, 1:300.000 (2003). — Landesamt für Geologie und Bergbau Rheinland-Pfalz [Hrsg] (Mainz)
- GEYER, O.F. & GWINNER, M.P. (1991): *Geologie von Baden-Württemberg*. — Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Stuttgart)
- GHARRABI, M. & VELDE, B. (1995): Clay mineral evolution in the Illinois Basin and its causes. — *Clay Minerals* 30: 353-364
- GRIM, R.E. (1968): *Clay mineralogy*. — McGraw-Hill
- HAHN-WEINHEIMER, P., HIRNER, A. & WEBER-DIEFENBACH, K. (1995): Grundlagen und praktische Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse. — Vieweg & Sohn (Braunschweig)

- HAINZL, J. (1985): *Mathematik für Naturwissenschaftler*. – B.G. Teubner (Stuttgart)
- HAMDY, S. (1972): *Strukturelle Untersuchungen der leistenförmigen Illite und die Bedeutung der Leistenform für die Verformbarkeit der Massen in der Keramikindustrie*. – Diss. TH Aachen, Fakultät für Bergbau und Hüttenkunde
- HAMILTON, J.D. (1967): Partially ordered Mixed-Layer Mica- Montmorillonite from Maitland, New South Wales. – *Clay Minerals* 7: 63-78
- HENNING, K.H. & STÖRR, M. (1986): *Electron micrographs (TEM, SEM) of clays and clay minerals*. – Schriftenreihe für Geologische Wissenschaften, Akademie-Verlag (Berlin)
- HERBILLON, A.J. & TRAN VINH, AN.J. (1969): Heterogeneity in silicon-iron mixed hydroxides. – *Journal of Soil Science* 20: 223-235
- HOFMANN, U. (1961): *Geheimnisse des Tons*. – *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* 38: 201-240
- HOFMANN, U. (1962): Die Tonminerale und die Plastizität des Tons. *Keramische Zeitschrift* 14: 14-19
- HOFMANN, U. (1964): Oberflächenladung und Rheologie der Tonminerale. – *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* 41: 680-686
- HOWER, J., ESLINGER, E.V., HOWER, M.E., PERRY, E.A. (1976): Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments. C. Mineralogical and chemical evidence. – *Bull Geol Soc Am* 87: 725-737
- HUANG, W. L., BISHOP, A. M. & BROWN, W. (1986): The effect of fluid/rock ratio on feldspar dissolution and illite formation under reservoir conditions. – *Clay Minerals* 21: 585-601
- HUERTAS, F.J., FIORE, S. & LINARES, J. (2004): In situ transformation of amorphous gels into spherical aggregates of kaolinite: A HRTEM study. – *Clay Minerals* 39: 423-431
- ILLIES, H.J. (1965): *Bauplan und Baugeschichte des Oberrheingrabens. Ein Beitrag zum „Upper Mantle Project“*. – *Oberrhein. Geol. Abh.* 14: 1-54
- ILLIES, H.J. (1977): Ancient and Recent Rifting in the Rhinegraben. – *Geol. Mijnbouw*, 56: 329-350
- ILLIES, H.J. & GREINER, G. (1978): Rhinegraben and the alpine system. – *Geological Society of America Bulletin* 89: 770-782
- JASMUND, K. & LAGALY, G. (1993): *Tonminerale und Tone*. – Steinkopff-Verlag (Darmstadt)
- JASMUND, K., RIEDEL, D. (1961): Untersuchungen des tonigen Zwischenmittels im Hauptbuntsandstein der Nordeifel. – *Bull. Geol. Inst. Univer. Upsala.* 40: 247-257

- JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1974): Selected powder diffraction data for minerals. – Philadelphia
- JONES, L.H.P. & HANDRECK, K.A. (1963): Effects of iron and aluminium oxides and silica in solution in soils. – *Nature* 198: 852-853
- KAWANO, M. & TOMITA, K. (1995): Formation of mica during experimental alteration of K-feldspar. – *Clays and Clay Minerals* 43: 397-405
- KLEBER, W. (1990): Einführung in die Kristallographie. – Verlag Technik GmbH (Berlin)
- KÖSTER, H.M. (1979): Die chemische Silikatanalyse. – Springer-Verlag (Berlin, Heidelberg, New York)
- KRAUSKOPF, K.B. & BIRD, D.K. (1995): Introduction to Geochemistry. – McGraw-Hill, Inc. (New York, London, Madrid)
- KROMER, H., MÖRTEL, H. & OEL, H. J. (1994): Study of luting sands in respect to new application possibilities. – *cfi/Ber. DKG* 71, 3
- LAHL, W. (1971): Aufbereitung und technische Verwendung von Klebsanden. – Haus der Technik-Vortragsveröffentlichung (Essen) 237: 47-53
- LOTO, C.A. & ADEBAYO, H. (1990): Effects of variation in water content, clay fraction of sodium carbonate additions on the synthetic moulding properties of Igbokoda clay and silica sand. – *Applied Clay Science* 5: 165-181
- MACKENZIE, R.C. (1970): Differential Thermal Analysis, Vol. 1 – Fundamental Aspects. – Academic Press (London)
- MATTHES, S. (1993): Mineralogie. – Springer-Verlag (Berlin, Heidelberg, New York)
- MCKYES, E., SETHI, A. & YONG, R. N. (1974): Amorphous coatings on particles of sensitive clay soils. – *Clays and Clay Minerals* 22: 427-433
- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. (1960): Iron oxide removal from soils and clays by dithionate-citrate system buffered with sodium bicarbonate. – *Clays and Clay Minerals* 7: 317-327
- MEIER, L.P. & KAHR, G. (1999): Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. – *Clays and Clay Minerals* 47: 386-388
- MOORE, D. M. & REYNOLDS, R.C. (1997): X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. – Oxford University Press (New York)
- ORTH, H. (1970): Über Kaolinit-Einlagerungsverbindungen. – Dissertation Universität München PAVIĆEVIĆ, M.K. & AMTHAUER, G. (2000): Physikalisch-chemische

- Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften, Band 1. – Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Stuttgart)
- PERKAMPUS, H.-H. (1986): UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen. – Springer-Verlag (Berlin)
- PFLUG, R. (1982): Bau und Entwicklung des Oberrheingrabens. – Erträge der Forschung, Band 184, Wissenschaftliche Buchgesellschaft (Darmstadt)
- PLASS, W. (1966): Das Tertiär des Eisenberger Beckens und Grünstadter Berges (Nordpfalz). – Diss. Univ. Mainz (unveröff.)
- PLATEN V., H. & WINKLER, H.G.F. (1958): Plastizität und Thixotropie von fraktionierten Tonmineralen. – Kolloid-Zeitschrift, Band 158, Heft 1: 3-22
- RADCZEWSKI, O.E. & BALDEN, H.J. (1960): Der Nachweis von Mixed-Layer Tonmineralen in der Schlettaer Erde. – Silicates industrielles 25: 61-64
- REX, R.W. (1966): Authigenic kaolinite and micas as evidence for phase equilibria at low temperatures. – Clays and Clay Minerals 13: 95-104
- ROBERTSON, I.D.M. & EGGLETON, R.A. (1991): Weathering of granitic muscovite to kaolinite and halloysite and of plagioclase-derived kaolinite to halloysite. – Clays and Clay Minerals 39: 113-126
- ROTHAUSEN, K. & SONNE, V. (1984): Sammlung Geologischer Führer, Band 79, Mainzer Becken. – Gebrüder Borntraeger (Berlin, Stuttgart)
- SATOKAWA, S., OSAKI, Y., SAMEJIMA, S., MIYAWAKI, R., TOMURA, S., SHIBASAKI, Y., SUGAHARA, , Y. (1994): Effects of the structure of silica-alumina gel on the hydrothermal synthesis of kaolinite. – Clays and Clay Minerals 42: 288-297
- SCHÄFER, P. (2000): Zur Stratigraphie und Genese der tertiären Sedimente zwischen Eisenberg und Lautersheim im südwestlichsten Teil des Mainzer Beckens. – Jber. Mitt. Oberrhein. geol. Ver., N.F. 82: 175-222 (Stuttgart)
- SEGALEN, P. (1968): Note sur une méthode de détermination des produits minéraux amorphes dans certains sols a hydroxydes tropicaux. – Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol. VI, n° 1
- SMALL, J.S. (1993): Experimental determination of the rates of precipitation of authigenic illite and kaolinite in the presence of aqueous oxalate and comparison to the K/Ar ages of authigenic illite in reservoir sandstones. – Clays and Clay Minerals 41: 191-208
- SMYKATZ-KLOSS, W. (1974): Differential Thermal Analysis. – Springer (Berlin)

- SPUHLER, L. (1951): Zur Geologie der Tone und Klebsande von Hettenleidelheim-Eisenberg. – Hecht, H, Lehmann, H. & Tochtermann, U. [Hrsg.]: TIZ-Zbl. 75
- STEIN, M. (1985): Tonmineraldiagenese und Geochemie tertiärer Ton- und Sandsteine im mittleren Oberrheingraben. – Dissertation Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, naturwissenschaftlich-mathematische Gesamtfakultät
- STENGELE, F. (1997): Mineralogische Untersuchungen an mesozoischen und quartären Tonen und Evaporiten Südosttunesiens. – Ein Beitrag zur Tonmineralgenese unter arid-salinaren Bedingungen. – Dissertation Universität Karlsruhe
- STUART, H.A. & KLAGES, G. (1990): Kurzes Lehrbuch der Physik. – Springer (Berlin)
- STUCKI, J.W., GOODMAN, B.A. & SCHWERTMANN, U. (1988): Iron in Soils and Clay Minerals. – D. Reidel Publishing Company (Dordrecht, Holland)
- TOMURA, S., SHIBASAKI, Y. & MIZUTA, H. (1983): Spherical kaolinite: synthesis and mineralogical properties. – Clays and Clay Minerals 31: 413-421
- TOMURA, S., SHIBASAKI, Y. & MIZUTA, H. (1985): Growth conditions and genesis of spherical and platy kaolinite. – Clays and Clay Minerals 33: 200-206
- TRIBUTH, H. (1972): Bedeutung und Methode der erweiterten Korngrößenanalyse. – Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 15: 11-17
- TRIBUTH, H. & LAGALY, G.A. (1986): Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen – I. Aufbereitung der Proben im Labor. – GIT Fachz. Lab. 6/86: 524-529
- TRIBUTH, H. & LAGALY, G.A. (1986): Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen – II. Korngrößenanalyse und Gewinnung von Tonsubfraktionen. – GIT Fachz. Lab. 8/86: 771-775
- TRIBUTH, H. & LAGALY, G.A. (1989): Identifizierung und Charakterisierung von Tonmineralen. – Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe e.V. (DTTG, 1991)
- TROJER, F., OBST, K.-H. & MÜNCHBERG, W. (1981): Mineralogie basischer Feuerfest-Produkte. – Springer-Verlag (Wien, New York)
- ULBRICHT, J. (1983): Einsatz von Kaolin in der Feuerfestindustrie. – Freiburger Forschungshefte. – VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (Leipzig)
- VELDE, B., SUSUKI, T. & NICOT, E. (1986): Pressure-temperature-composition of illite-smectite mixed-layer minerals: Niger Delta mudstones and other examples. – Clays and Clay Minerals 34: 435-441

- WADA, K. (1989): Allophane and Imogolite. Minerals in soil environments 2<sup>nd</sup> edn. – Soil Science Society of America (Madison, Wisconsin, USA): 1051-1087
- WALTER, R. (1992): Geologie von Mitteleuropa. – Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Stuttgart)
- WEAVER, C.E. (1953): A lath shaped non-expanded dioctahedral 2:1 clay mineral. – Am. Miner. 38: 279- 289
- WEDLER, G. (1970): Adsorption. Eine Einführung in die Physisorption und Chemisorption. – Verlag Chemie (Weinheim / Bergstraße)
- WILSON, M.D. & PITTMAN, E.D. (1977): Authigenic clays in sandstones; recognition and influence on reservoir properties and paleoenvironmental analysis. – Journal of Sedimentary Petrology 47, Nr. 1: 3-31
- WILSON, M.J. (1987): A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy. – Chapman and Hall (New York)
- WILSON, M.J. (2004): Weathering of rock-forming minerals: processes, products and rates. – Clay Minerals 39: 233-266

## 9 Anhang

**Tab. A-1:** Verzeichnis der Abkürzungen

Kao	Kaolinit
Qz	Quarz
Hal	Halit
Syl	Sylvin
Ill	Illit
Smek	Smektit
Fsp	Feldspat
Kfs	Kalifeldspat
Gv	Glühverlust

	<p><b>Oberoligozän-Untermiozän</b> "Kalktertiär" im Mainzer Becken, Oberrheingraben und Hunsrück; Kalkstein, weißgrau, mit tonig-mergeligen Einschaltungen, lokal Quarzsand führend</p>
	<p><b>Oligozän</b> "Mergeltertiär" im Mainzer Becken, Pfälzer Bergland und Oberrheingraben; Tonmergel und Ton, überwiegend olivgrau mit feinsandigen Einschaltungen, im höheren Teil lokal mit dünnen Braunkohleflözen und Kalksteinbänken</p>
	<p>Sedimente der Rupeltransgression im Rheinischen Schiefergebirge und Pfälzer Bergland (Küstensande des Mainzer Beckens; Kies, Sand und Ton</p>
	<p><b>Eozän</b> Eisenberger Tone und Klebsande, Mittel- bis Obereozän; Ton, grau, gelb und grün, überlagert von tonigem Sand, weißgrau bis bräunlich-gelb, vereinzelt kiesige Einschaltungen mit Blockschutt</p>
	<p>Tone von Binsfeld und Speicher, Mittel- bis Obereozän; Ton, hellgrau bis weiß</p>
	<p>Vallendar-Schotter, Mitteleozän; Quarzkies und -sand, stellenweise mit Einschaltungen von Schluff- und Tonlinsen</p>

**Abb. A-1:** Ausschnitt aus der Legende zur geologischen Karte in Abb. 3-1

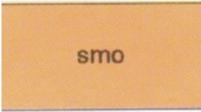
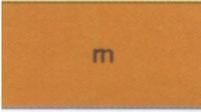
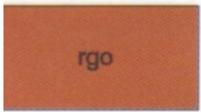
	<p><b>Buntsandstein</b> Mittlerer und Oberer Buntsandstein der Pfalz; Mittel- bis Grobsandstein, grau- bis hellrot, oben violett oder braunrot, z.T. konglomeratisch; Kornbindung sehr variabel, basal quarzitisch (Karlstal-Felszone), obere Bereiche tonig gebunden, glimmerführend</p>
	<p>Unterer Buntsandstein der Pfalz (Rehberg- und Schlossberg-Schichten); Grob- bis Feinsandstein, rot, lokal gebleicht, basal meist kieselig gebunden, geröllführend, schräggeschichtet ("Felszonen"), höher oft locker gebunden, eher feinkörnig, meist horizontalgeschichtet ("Dünnschichten")</p>
	<p>Unterer Buntsandstein der Pfalz (Trifels-Schichten); Mittel- bis Grobsandstein, violett- bis hellrot, geröllführend, schräggeschichtet, kieselig gebunden, massig</p>
<p><b>Perm</b> <b>Zechstein</b></p>	
	<p>Zechstein, ungliedert, im Pfälzer Bergland (Stauf-Schichten); Fein- bis Grobsandstein, schluffig, intensiv rot bis braunrot, im basalen und oberen Teil oft geröllreich</p>
<p><b>Rotliegend</b></p>	
	<p>Nahe-Subgruppe; im oberen Teil Wechsellagerung aus rotem Ton-, Silt- und Feinsandstein, gebietsweise äolischer Fein- bis Mittelsandstein (Kreuznach-Formation im Saar-Nahe-Becken), besonders in den Randbereichen Brekzie und Konglomerat. Im unteren Teil eine Wechselfolge aus roten Siliziklastika, Tuff und Effusiva</p>
	<p>Obere Glan-Subgruppe (Thallichtenberg-, Oberkirchen-, Disibodenberg- und Meisenheim-Formation; im oberen Teil rote konglomeratische Arkose (Oberkirchen-Formation), darunter Wechsellagerung aus grauem Ton-, Silt- und Sandstein, Konglomerat sowie Tuff und Kalkstein</p>
	<p>Untere Glan-Subgruppe (Lauterecken-, Quimbach-, Wahnwegen- und Remigiusberg-Formation); Wechsellagerung aus vorwiegend grauem, teilweise auch rotem Ton-, Silt- und Sandstein, Konglomerat sowie vereinzelt Tuff, Kalkstein und Kohle</p>
	<p>saure bis intermediäre Intrusiva; Rhyolith, Dazit bis Alkalifeldspat-Trachyt, mittelgrau, hellrot bis weißlich verwitternd, dichte Grundmasse mit Einsprenglingen aus Quarz, Sanidin und Biotit</p>

Abb. A-1 (Fortsetzung)

Tab. A-2: Probenmaterial (Eisenberger Klebsand)

Probenbez.	Beschreibung	Lokalität
K-01	Klebsand <2 mm	vorgesiebtetes Material aus dem Außenlager der EKW
K-02	Lesestein, weiß-grauer Block	Klebsandabbaugebiet
K-03	uferner Schlick eines kleinen Absetzbeckens	Klebsandabbaugebiet
K-04	Schlick, ca 1 m von K-03 Richtung Beckenmitte	Klebsandabbaugebiet
K-1a	Klebsand	Punkt 1 (siehe Abb. 3-1)
K-1b	braune Lage, ca. 10 cm mächtig	1 m oberhalb 1a
K-2	Klebsand	Punkt 2 (siehe Abb. 3-1)
K-3a	Aufschluß ca. 20 m oberhalb Klebsand- Abbaugrube; gebleichter, stark verwitterter weiß-grauer Sandstein mit geringmächtigen kompetenteren Bänken (20-30 cm mächtig), dazwischen Lockermaterial	unter unterster Bank
K-3b		untere Bank
K-3c		zwischen unterer und oberer Bank
K-3d		obere Bank
K-3e		Sandsteinblock ca. 5 m unterhalb der beprobten Wand
K-4	Klebsand	(siehe Abb. 3-1)
K-5	Klebsand	(siehe Abb. 3-1)
K-6	Klebsand, Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen (Fraktionierungen u.a.)	(siehe Abb. 3-1)
S-1	lockerer gelblicher Feinsand	westlich direkt anschließend und oberhalb der Grube
S-2	Sandstein- Lesestein	(siehe Abb.3-2)
S-3	Sandstein, anstehend	(siehe Abb.3-2)
S-4a	Sandsteinschicht, Konglomerat	(siehe Abb.3-2)
S-4b	Sandsteinschicht, konglomeratisch	ca. 1 m über S-4a,
S-4c	braunes hartes eisenreiches Band	durchschlägt Schichten in S-4 quer
S-4d	weitere Probe aus dem Eisenband, ca. 20 m entfernt	s.o.
S-5	Sandstein	(siehe Abb.3-2)
S-6	Sandstein	(siehe Abb.3-2)
S-7a	weiß-grauer Sandstein-Aufschluß, harte Bänke stehen heraus, an deren Oberflächen finden sich Oszillationsrippel; zwischen den Bänken Feinsand	(Abb.3-2), rechts der Straße Hettenleidelheim-Carlsberg (Straßenanschnitt)
S-7b		links der Straße (siehe S-7a), Probe aus einer harten Bank
S-7c		lockerer Feinsand zwischen zwei Bänken
S-8	Sandstein	(siehe Abb.3-2)
S-9	Sandstein	(siehe Abb.3-2)
S-10	Sandstein	(siehe Abb.3-2)
S-11	Sandstein	(siehe Abb.3-2)

Tab. A-3: RFA-Hauptelementgehalte [%]

(rot gekennzeichnet besonders hohe Werte, grün = niedrigste Gehalte)

Probe	GV	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
K-01	1,41	91,69	0,24	5,71	0,32	0	0,07	0,06	0,05	0,41	0,03
K-02	0,88	96,52	0,05	2,05	0,17	0	0,02	0,06	0,03	0,2	0,02
K-03	9,86	57,27	0,68	28,28	1,47	0,01	0,39	0,25	0,12	1,53	0,14
K-04	8,16	64,31	0,68	23,2	1,4	0,01	0,37	0,28	0,14	1,34	0,11
K-1a	1,86	91,44	0,26	5,37	0,34	0	0,09	0,06	0,05	0,49	0,03
K-1b	3,97	79,72	0,57	12,06	2,14	0	0,21	0,09	0,08	1,11	0,05
K-2	1,63	92,59	0,27	4,59	0,3	0	0,08	0,05	0,05	0,42	0,02
K-3a	1,92	92,12	0,25	4,92	0,31	0	0,04	0,06	0,05	0,31	0,03
K-3b	1,7	92,73	0,12	4,58	0,34	0	0,05	0,07	0,05	0,31	0,03
K-3c	2,42	89,75	0,27	6,64	0,39	0	0,05	0,06	0,05	0,34	0,03
K-3d	3	88,03	0,39	7,56	0,34	0	0,08	0,14	0,06	0,36	0,04
K-3e	0,88	97,05	0,03	1,51	0,15	<0,01	<0,01	0,02	0,02	0,07	0,02
K-4	2,49	89,34	0,26	6,94	0,35	0	0,06	0,06	0,05	0,41	0,04
K-5	1,78	92,79	0,15	4,62	0,23	0	0,04	0,05	0,05	0,26	0,03
K-6 Einzelprobe	1,7	92,66	0,21	4,07	0,82	0	0,07	0,08	0,05	0,27	0,06
K-6 ca.15 kg homog.	1,88	91,65	0,24	5,36	0,36	0	0,05	0,09	0,05	0,28	0,03
K-6 <2µm Dithionit	11,87	49,55	0,73	33,7	1,5	0	0,3	0,04	1	1,19	0,13
K-6 <2µm	18,48	45,82	0,65	31,02	1,55	0	<0,01	0,06	1,10	1,19	0,13
S-1	1,76	90,79	0,1	2,24	4,33	0	0,07	0,1	0,06	0,5	0,05
S-2	0,7	90,67	0,13	4,73	0,69	0,01	0,11	0,03	0,15	2,75	0,02
S-3	0,6	91,48	0,09	4,2	0,84	0	0,08	0,02	0,14	2,51	0,02
S-4a	0,69	92,22	0,11	3,11	1,93	0,04	0,21	0,08	0,12	1,46	0,03
S-4b	0,82	88,78	0,2	5,34	1,17	0,01	0,25	0,04	0,18	3,19	0,02
S-4c	2,68	69,91	0,21	5,12	18,58	0,03	0,32	0,08	0,15	2,71	0,21
S-4d	2,5	65,97	0,24	5,48	22,39	0,01	0,37	0,08	0,14	2,72	0,11
S-5	0,54	92,49	0,08	3,74	0,58	0	0,06	0,02	0,14	2,32	0,02
S-6	0,6	91,92	0,09	4,08	0,76	0	0,09	0,02	0,13	2,28	0,02
S-7a	0,62	92,31	0,08	4,18	0,19	0	0,07	0,04	0,14	2,35	0,02
S-7b	0,49	94,47	0,08	2,79	0,25	0	0,08	0,03	0,12	1,61	0,08
S-7c	0,44	94,05	0,08	3,12	0,2	0	0,07	0,02	0,13	1,86	0,03
S-8	1	92,14	0,09	3,79	0,42	0,01	0,06	0,07	0,11	1,95	0,09
S-9	0,7	93,79	0,07	2,93	0,18	<0,01	0,04	0,05	0,16	1,8	0,04
S-10	0,81	93,01	0,07	3,26	0,21	<0,01	0,05	0,07	0,13	1,82	0,2
S-11	0,88	94,14	0,06	2,45	0,36	<0,01	0,07	0,06	0,2	1,5	0,05

Tab. A-4: RFA-Spurelementgehalte

(rot = relativ hohe Werte, grün = niedrigste Werte)

Probe	CaO [%]	TiO <sub>2</sub> [%]	MnO [%]	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	Ni [ppm]	Cu [ppm]	Zn [ppm]	As [ppm]	Br [ppm]
K-01	0,14	0,19	<0.02	0,32	<20	11	12	8	<3
K-02	0,13	0,06	<0.02	0,15	<20	9	6	<5	<3
K-03	0,17	0,48	<0.02	1,47	<20	18	64	25	<3
K-04	0,23	0,47	<0.02	1,28	<20	17	53	20	<3
K-1a	<0.1	0,17	<0.02	0,30	<20	7	9	9	<3
K-1b	<0.1	0,45	<0.02	2,06	27	30	55	92	<3
K-2	0,11	0,17	<0.02	0,24	<20	10	9	7	<3
K-3a	0,17	0,16	<0.02	0,23	<20	9	11	6	<3
K-3b	0,13	0,12	<0.02	0,26	<20	<7	5	6	<3
K-3c	<0.1	0,21	<0.02	0,42	<20	13	13	9	<3
K-3d	0,14	0,23	<0.02	0,24	<20	<7	7	11	<3
K-3e	0,11	0,02	<0.02	0,06	<20	8	7	<5	<3
K-4	0,19	0,18	<0.02	0,27	<20	8	10	8	<3
K-5	<0.1	0,15	<0.02	0,25	<20	<7	7	7	<3
K-6	0,21	0,18	<0.02	0,32	<20	12	9	9	<3
KF0	0,21	0,12	<0.02	0,21	<20	<7	8	5	<3
K-6<2Dithionit	<0.1	0,44	<0.02	1,35	38	20	43	19	<3
K-6<2µm	<0,1	0,44	0,02	1,44	108	33	63	23	<3
K-6<0,2µm	<0.1	0,39	<0.02	1,47	29	17	52	18	<3

Probe	Rb [ppm]	Sr [ppm]	Y [ppm]	Zr [ppm]	Nb [ppm]	Mo [ppm]	Ag [ppm]	Cd [ppm]
K-01	25	48	12	150	4	<5	<1	<1
K-02	11	24	8	51	<2	<5	1	<1
K-03	110	196	31	191	10	<5	<1	<1
K-04	91	154	27	224	9	<5	<1	<1
K-1a	26	47	13	145	4	<5	<1	<1
K-1b	63	99	28	187	10	<5	<1	<1
K-2	23	39	13	191	4	<5	<1	<1
K-3a	19	48	10	138	3	<5	<1	<1
K-3b	22	50	10	66	<2	<5	<1	<1
K-3c	28	53	12	156	3	<5	<1	<1
K-3d	19	73	13	133	7	<5	<1	<1
K-3e	3	16	16	20	<2	<5	<1	<1
K-4	23	53	11	129	3	<5	<1	<1
K-5	19	43	7	81	<2	<5	1	<1
K-6	17	38	9	139	3	<5	<1	<1
KF0	15	37	9	118	3	<5	<1	<1
K-6<2Dithionit	86	158	21	122	8	<5	27	<1
K-6<2µm	102	170	23	128	7	6	29	<1
K-6<0,2µm	97	162	21	132	8	6	14	<1

Tab. A-4 (Fortsetzung)

Probe	Sn [ppm]	Sb [ppm]	Ba [ppm]	La [ppm]	Ce [ppm]	W [ppm]	Pb [ppm]	Ga [ppm]
K-01	<2	<2	192	20	45	<5	8	9
K-02	<2	<2	169	13	28	<5	<5	<3
K-03	8	<2	595	69	145	7	50	35
K-04	7	<2	494	62	116	<5	37	25
K-1a	<2	2	232	26	53	<5	<5	7
K-1b	4	7	325	52	64	<5	14	14
K-2	<2	<2	198	22	35	<5	<5	6
K-3a	<2	3	156	18	35	<5	13	6
K-3b	3	<2	170	22	52	<5	8	6
K-3c	<2	2	160	23	54	<5	10	10
K-3d	3	2	171	29	65	<5	12	4
K-3e	<2	<2	154	16	22	<5	<5	<3
K-4	<2	2	189	25	51	<5	10	8
K-5	2	2	136	29	42	<5	8	7
K-6	2	<2	121	28	41	<5	5	5
KF0	<2	<2	125	15	31	<5	7	5
K-6<2 <sub>Dithionit</sub>	9	2	393	71	141	<5	43	35
K-6<2 $\mu$ m	17	16	408	60	108	n.b.	55	44
K-6<0,2	12	<2	434	66	140	<5	64	37

Probe	CaO [%]	TiO <sub>2</sub> [%]	MnO [%]	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	Nil [ppm]	Cu [ppm]	Zn [ppm]	As [ppm]	Br [ppm]
S-1	0,15	0,09	<0,02	3,85	38	19	35	8	<3
S-2	<0,1	0,11	0,02	0,64	<20	13	14	<5	<3
S-3	<0,1	0,09	<0,02	0,81	<20	9	10	7	<3
S-4a	<0,1	0,19	0,12	1,50	38	<7	21	8	<3
S-4b	<0,1	0,16	<0,02	1,07	<20	11	21	<5	<3
S-4c	0,74	0,27	0,02	17,98	74	16	60	<5	<3
S-4d	<0,1	0,35	<0,02	19,15	88	12	52	8	<3
S-5	<0,1	0,09	<0,02	0,51	<20	<7	10	<5	<3
S-6	<0,1	0,10	<0,02	0,77	<20	33	12	<5	<3
S-7a	<0,1	0,10	<0,02	0,16	<20	<7	12	<5	<3
S-7b	<0,1	0,09	<0,02	0,25	<20	<7	12	6	<3
S-7c	<0,1	0,10	<0,02	0,27	<20	<7	16	<5	<3
S-8	n.b.	n.b.	n.b.	0,32	<20	<7	8	<5	<3
S-9	n.b.	n.b.	n.b.	0,14	<20	9	7	<5	<3
S-10	n.b.	n.b.	n.b.	0,17	<20	10	5	22	<3
S-11	n.b.	n.b.	n.b.	0,27	21	11	10	<5	<3

Tab. A-4 (Fortsetzung)

Probe	Rb [ppm]	Sr [ppm]	Y [ppm]	Zr [ppm]	Nb [ppm]	Mo [ppm]	Ag [ppm]	Cd [ppm]
S-1	24	29	12	69	<2	<5	<1	<1
S-2	84	56	9	76	<2	<5	<1	<1
S-3	75	53	10	62	<2	<5	1	<1
S-4a	81	59	14	103	3	<5	1	<1
S-4b	96	62	10	167	3	<5	<1	<1
S-4c	79	57	13	145	2	<5	<1	<1
S-4d	84	60	10	153	2	<5	<1	<1
S-5	76	50	7	53	<2	<5	<1	<1
S-6	73	44	7	50	<2	<5	<1	<1
S-7a	71	48	9	66	<2	<5	<1	<1
S-7b	41	69	12	45	<2	<5	<1	<1
S-7c	62	55	10	108	<2	<5	<1	<1
S-8	60	63	8	49	2	<5	<1	<1
S-9	54	49	7	69	<2	<5	<1	<1
S-10	58	648	11	68	<2	<5	<1	<1
S-11	45	49	7	69	<2	<5	1	<1

Probe	Sn [ppm]	Sb [ppm]	Ba [ppm]	La [ppm]	Ce [ppm]	W [ppm]	Pb [ppm]	Ga [ppm]
S-1	<2	<2	143	21	<10	<5	9	3
S-2	<2	<2	<10	<10	<10	<5	11	3
S-3	2	<2	422	18	23	<5	7	<3
S-4a	2	<2	375	20	36	<5	8	5
S-4b	<2	<2	527	18	35	<5	13	7
S-4c	<2	<2	360	14	28	15	15	7
S-4d	<2	4	353	17	40	33	17	4
S-5	<2	<2	398	<10	28	<5	11	3
S-6	<2	<2	388	13	17	<5	9	7
S-7a	<2	<2	468	<10	28	8	9	7
S-7b	<2	<2	758	10	21	<5	<5	4
S-7c	<2	<2	551	11	20	<5	5	4
S-8	<2	<2	615	24	37	n.b.	7	<3
S-9	<2	<2	382	<10	20	n.b.	8	<3
S-10	<2	<2	595	101	217	n.b.	6	<3
S-11	<2	<2	335	18	<10	n.b.	6	<3

Erläuterungen zu Tabellen A-5.1 bis A-5.3 (Extraktion nach Segalen, 1968): Vier Vergleichsproben wurden behandelt (Reihen I bis IV). Lösungen a,c,e u.s.w. sind Salzsäure-Extrakte, jede zweite Probe (b, d, f u.s.w.) ist Produkt der Natronlaugen-Extraktion. Zur Berechnung der Kurven werden %-Gehalte von a+b, c+d u.s.w. addiert und kumuliert, so dass man bei 30 Lösungen (= 15 Doppelbehandlungen) auf 15 Probenpunkte kommt.

Umrechnungsfaktoren der ppm-Gehalte auf die %-Angabe: Eingesetzt wurde jeweils 1 g Klebsand, das Volumen der Lösungen beträgt 100 ml.

$$\Rightarrow \frac{\text{ppm} - \text{Angabe}}{100} = \% - \text{Gehalt}$$

Zusätzlich musste der pH-Wert vor den photometrischen Messungen eingestellt werden. Gemessen wurde in 10 ml Kunststoff-Küvetten, mit 5 ml Probenlösung zuzüglich 3 ml NaOH-Lösung (20%) bei den sauren Lösungen und 500 µl H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (25%) bei den alkalischen Lösungen, so dass die %-Gehalte noch mit  $\frac{8}{5}$  bzw. mit  $\frac{5,5}{5}$  multipliziert wurden.

**Tab. A-5.1:** Messergebnisse der Aluminium-Extraktion (amorpher Bestandteil)

Reihe/Probe	a	b	c	d	e	f	g	h
I [ppm]	0,64	0,54	1,30	0,60	0,75	0,94	0,28	0,55
I [%]	0,01	0,12	0,02	0,12	0,08	0,19	0,03	0,11
II [ppm]	0,87	0,55	0,14	0,93	1,29	1,15	0,16	0,89
II [%]	0,01	0,12	0,02	0,20	0,02	0,24	0,02	0,18
III [ppm]	0,76	0,52	1,14	0,87	0,72	0,74	0,98	0,52
III [%]	0,01	0,11	0,02	0,19	0,01	0,15	0,02	0,11
IV [ppm]	0,65	0,54	1,22	0,80	0,93	0,54	1,06	0,44
IV [%]	0,01	0,12	0,02	0,18	0,01	0,12	0,02	0,09

Reihe/Probe	i	j	k	l	m	n	o	p
I [ppm]	0,70	0,31	0,76	0,76	0,71	0,38	0,61	0,39
I [%]	0,01	0,06	0,01	0,15	0,01	0,08	0,01	0,08
II [ppm]	0,15	0,49	1,07	1,15	0,90	0,22	0,45	0,49
II [%]	0,02	0,10	0,02	0,23	0,01	0,04	0,01	0,10
III [ppm]	0,97	0,41	0,56	0,65	0,64	0,27	0,40	0,37
III [%]	0,02	0,09	0,01	0,13	0,01	0,05	0,01	0,08
IV [ppm]	0,83	0,29	0,68	0,46	0,55	0,23	0,38	0,33
IV [%]	0,01	0,07	0,01	0,09	0,02	0,05	0,01	0,07

Tab. A-5.1.1: Berechnung der Aluminium-Extraktionskurven

Kumulativ [%]	Behandlungsschritte	Reihe I	Reihe II	Reihe III	Reihe IV
	0	0	0	0	0
a+b	1	0,13	0,13	0,12	0,26
c+d	2	0,27	0,35	0,33	0,45
e+f	3	0,54	0,62	0,49	0,59
g+h	4	0,69	0,82	0,61	0,70
i+j	5	0,76	0,95	0,72	0,78
k+l	6	0,93	1,19	0,86	0,89
m+n	7	1,01	1,25	0,92	0,95
o+p	8	1,11	1,36	1,00	1,03

Tab. A-5.2: Ergebnisse der Silizium-Extraktion (amorpher Bestandteil)

Reihe/Probe	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
I [ppm]	0,896	3,157	1,28	3,199	2,062	5,516	1,306	4,147	1,754	2,445
I [%]	0,014	0,035	0,021	0,035	0,033	0,061	0,021	0,046	0,026	0,027
II [ppm]	0,974	2,443	1,826	5,701	1,19	4,184	1,696	5,042	2,237	3,794
II [%]	0,016	0,027	0,029	0,063	0,019	0,046	0,027	0,055	0,034	0,042
III [ppm]	0,597	3,22	1,601	6,238	1,512	5,409	1,608	3,258	1,681	3,243
III [%]	0,01	0,035	0,026	0,069	0,024	0,06	0,026	0,036	0,025	0,036
IV [ppm]	1,036	4,588	1,984	6,611	1,441	5,756	2,148	4,562	1,915	3,523
IV [%]	0,018	0,051	0,03	0,073	0,022	0,063	0,032	0,05	0,029	0,039

Reihe/Probe	k	l	m	n	o	p	q	r	s	t
I [ppm]	1,592	3,977	1,811	2,332	1,432	2,273	1,345	0,83	0,739	2,316
I [%]	0,024	0,044	0,027	0,026	0,022	0,025	0,02	0,009	0,011	0,026
II [ppm]	2,036	6,311	1,919	2,877	1,679	5,645	2,382	1,553	1,255	3,142
II [%]	0,031	0,069	0,029	0,032	0,025	0,062	0,036	0,017	0,019	0,035
III [ppm]	0,635	3,437	1,7	1,921	1,197	3,109	1,707	1,27	0,922	2,057
III [%]	0,01	0,038	0,026	0,021	0,018	0,034	0,026	0,014	0,014	0,023
IV [ppm]	1,578	3,79	1,421	2,849	1,284	3,477	1,585	1,599	1,18	1,799
IV [%]	0,024	0,042	0,021	0,031	0,019	0,038	0,024	0,018	0,018	0,02

Tab. A-5.2 (Fortsetzung)

Reihe/Probe	u	v	w	x	w	x	y	z	a1	b1
I [ppm]	2,328	4,851	1,191	3,053	1,191	3,053	1,087	2,136	1,523	1,486
I [%]	0,035	0,053	0,017	0,034	0,017	0,034	0,016	0,024	0,022	0,016
II [ppm]	1,581	3,819	1,221	3,531	1,221	3,531	0,781	1,442	1,927	1,959
II [%]	0,023	0,042	0,018	0,039	0,018	0,039	0,012	0,016	0,028	0,022
III [ppm]	1,168	2,492	0,792	2,824	0,792	2,824	1,175	1,93	1,188	1,997
III [%]	0,017	0,027	0,012	0,031	0,012	0,031	0,017	0,021	0,017	0,022
IV [ppm]	1,488	3,759	0,739	2,76	0,739	2,76	0,678	1,431	1,319	1,326
IV [%]	0,022	0,041	0,011	0,03	0,011	0,03	0,01	0,016	0,019	0,015

Tab. A-5.2.1: Berechnung der Silizium-Extraktionskurven

Kumulativ [%]	Behandlungsschritte	Reihe I	Reihe II	Reihe III	Reihe IV
	0	0	0	0	0
a+b	1	0,049	0,043	0,045	0,0681
c+d	2	0,105	0,135	0,14	0,1706
e+f	3	0,199	0,2	0,224	0,2555
g+h	4	0,266	0,282	0,286	0,3379
i+j	5	0,319	0,358	0,347	0,4054
k+l	6	0,387	0,458	0,395	0,4708
m+n	7	0,44	0,519	0,442	0,5234
o+p	8	0,487	0,606	0,494	0,5809
q+r	9	0,516	0,659	0,534	0,6223
s+t	10	0,553	0,713	0,571	0,6598
u+v	11	0,641	0,778	0,615	0,7227
w+x	12	0,692	0,835	0,658	0,7638
y+z	13	0,732	0,863	0,696	0,7897
a1+b1	14	0,77	0,913	0,735	0,8234

Tab. A-5.3: Ergebnisse der Eisen-Extraktion (amorpher Bestandteil)

Reihe/Probe	a	c	e	g	i
I [ppm]	0,93	0,86	0,80	0,82	0,74
I [%]	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
II [ppm]	1,44	0,99	0,99	0,80	1,06
II [%]	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02
III [ppm]	0,88	0,85	0,73	0,81	0,82
III [%]	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02
IV [ppm]	1,09	0,93	0,89	0,66	0,74
IV [%]	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01

Reihe/Probe	k	m	o	q	s
I [ppm]	0,58	0,70	0,49	0,33	0,38
I [%]	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01
II [ppm]	0,80	0,91	0,72	0,69	0,58
II [%]	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
III [ppm]	0,52	0,32	0,58	0,58	0,56
III [%]	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
IV [ppm]	0,42	0,66	0,53	0,41	0,34
IV [%]	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Reihe/Probe	u	w	y	a1	c1
I [ppm]	0,64	0,66	0,72	0,55	0,43
I [%]	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
II [ppm]	0,68	0,59	0,74	0,60	0,66
II [%]	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
III [ppm]	0,45	0,25	0,50	0,37	0,41
III [%]	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01
IV [ppm]	0,27	0,29	0,35	1,00	0,29
IV [%]	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00

Tab. A-5.3.1: Berechnung der Eisen-Extraktionskurven

Kumulativ [%]	Behandlungsschritte	Reihe I	Reihe II	Reihe III	Reihe IV
	0	0,00	0,00	0,00	0,00
a	1	0,01	0,02	0,02	0,02
c	2	0,03	0,04	0,03	0,03
e	3	0,04	0,05	0,05	0,04
g	4	0,05	0,07	0,06	0,05
i	5	0,06	0,08	0,08	0,07
k	6	0,07	0,10	0,09	0,07
m	7	0,08	0,11	0,09	0,08
o	8	0,09	0,12	0,10	0,09
q	9	0,09	0,13	0,11	0,10
s	10	0,10	0,14	0,12	0,10
u	11	0,11	0,15	0,13	0,10
w	12	0,12	0,16	0,13	0,11
y	13	0,13	0,18	0,14	0,11
a1	14	0,14	0,19	0,14	0,13
c1	15	0,15	0,20	0,15	0,13

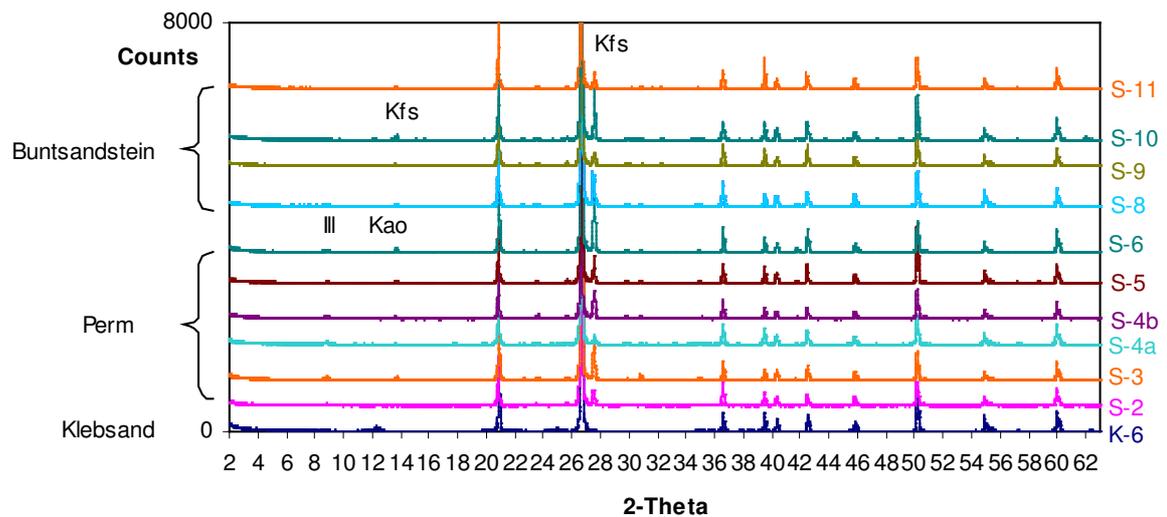
Tab. A-6: Wassergehalt und CEC bezogen auf das Trockengewicht

Probe	Einwaage[g]	Trocken- gew.[g]	Wassergeh <sub>min</sub> [%]	Faktor für CEC	CEC [meq/100g]	CEC <sub>trocken</sub> [meq/100 g]
<2	0,5001	0,4947	1,0798	1,0109	1,8	1,8
<2	0,5003	0,4947	1,1193	1,0113		
<0,2	0,0995	0,0988	0,7035	1,0071	1,66	1,67
<0,2	0,1007	0,0999	0,7944	1,0080		
Standard	0,4975	0,4092	17,7487	1,2158	72,35	83,28
Standard	0,5073	0,467	7,9440	1,0863		

Es wurden Wassergehalte von 0,7 bis 1,1 % in den Korngrößenfraktionen des Eisenberger Klebsandes bestimmt, wobei die geringsten Wassergehalte in den Feinstfraktionen liegen.

**Tab. A-7:** Messergebnisse der Stickstoffadsorption

Probe	Ausgaszeit(105°C)	Analysendauer	BET	Langmuir	äußere Oberfläche	Mikroporen
	[h]	[min]	[m <sup>2</sup> /g]			
K-6-1	21	425	5,8	9,2	5,6	0,24
K-6-2	8	304	5,5	8,6	5,2	0,25
K-6<2µm-1	17	1220	42,8	70	42,8	0
K-6<2µm-2	24	1129	43,8	71,8	43,8	0
K-6<0,2µm-1	24	1003	49	79,5	49	0
K-6<0,2µm-2	32	946	41,4	65,5	39,3	2,1
K-6<0,2µm-3	18	1252	43,4	65,1	39	2,3
K-6<2µm <sub>Dithionit</sub>		269	62	97,9	57,2	4,8

**Abb. A-2:** Diffraktogramme der Sandsteinproben (ohne K-3 und S-7) zur Abschätzung des relativen Kalicifeldspatgehalts

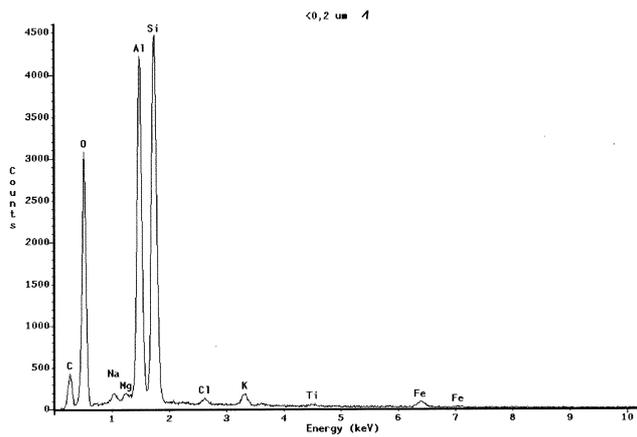


Abb. A-3: Links EDX-Aufnahme von stäbchenförmigem Teilchen rechts

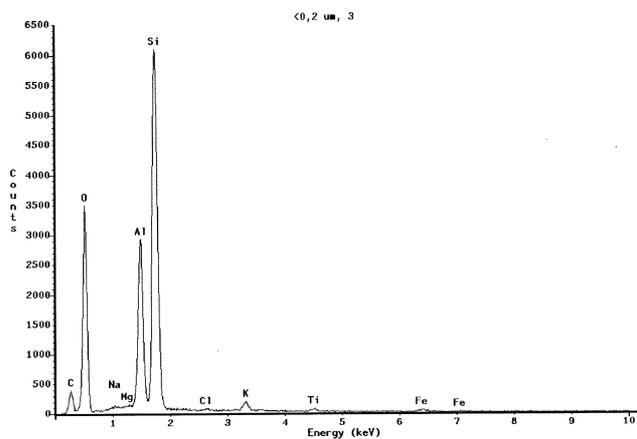
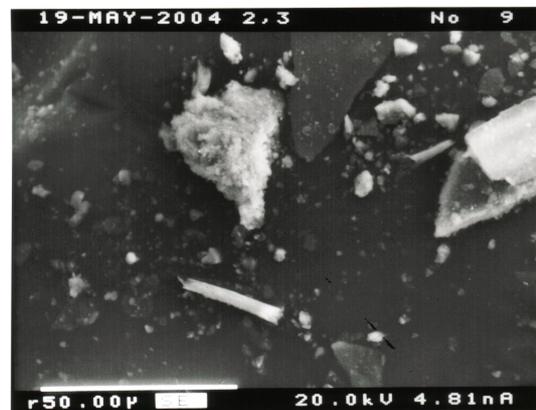
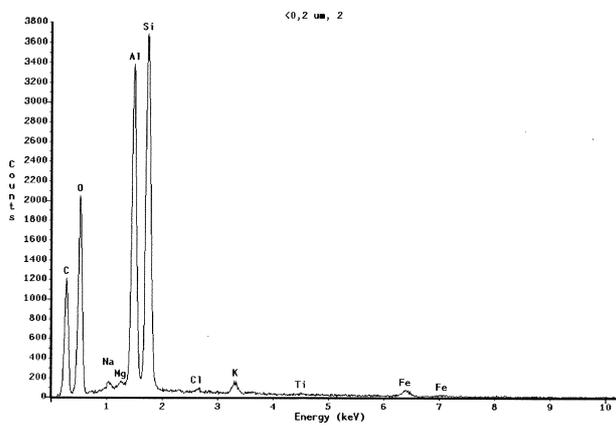


Abb. A-4: Stäbchen oben, oben links EDX-Aufnahme dazu, links Aufnahme der Elementzusammensetzung des größeren Kornes über dem stäbchenförmigen Mineral

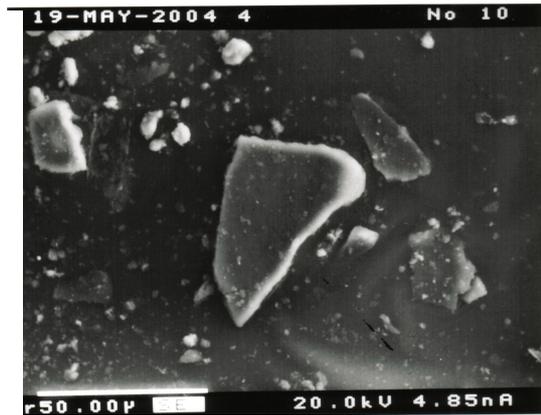
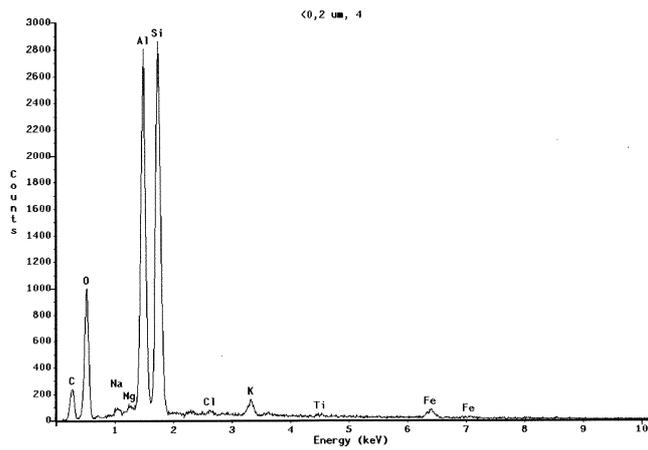


Abb. A-5: Rechts Tonaggregat, links EDX-Aufnahme dazu

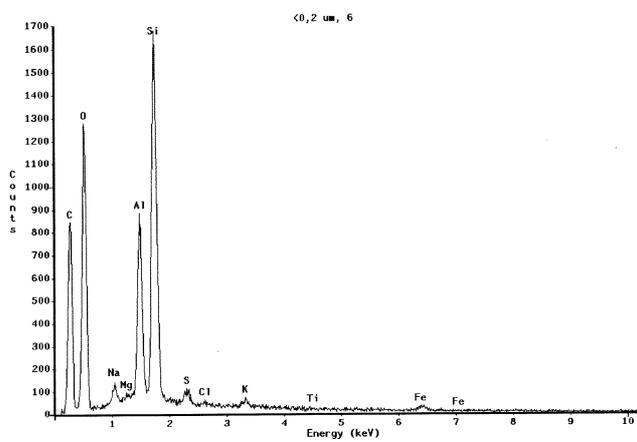
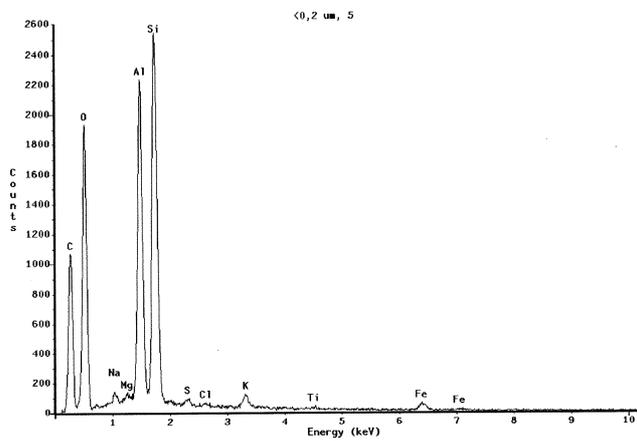


Abb. A-6: Verdicktes lineares Element am linken Rand eines Tonblättchens (EDX-Aufnahme oben links); links EDX-Aufnahme des Blättchens

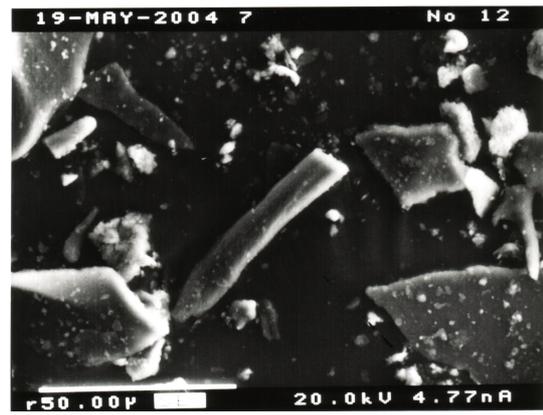
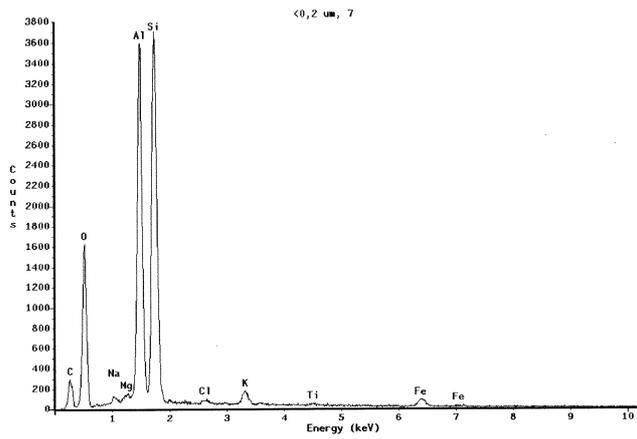


Abb. A-7: stängeliges Teilchen in der Mitte des Bildes , links EDX-Aufnahme dazu

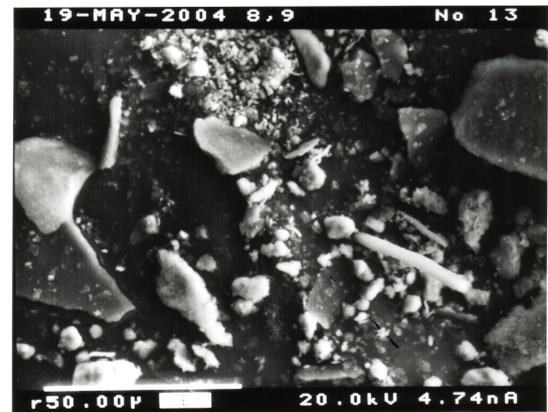
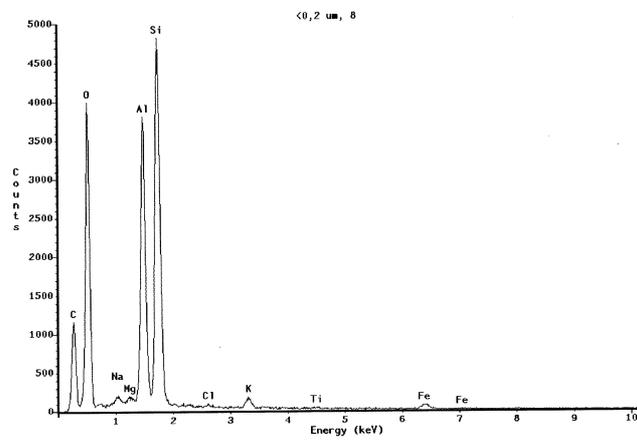
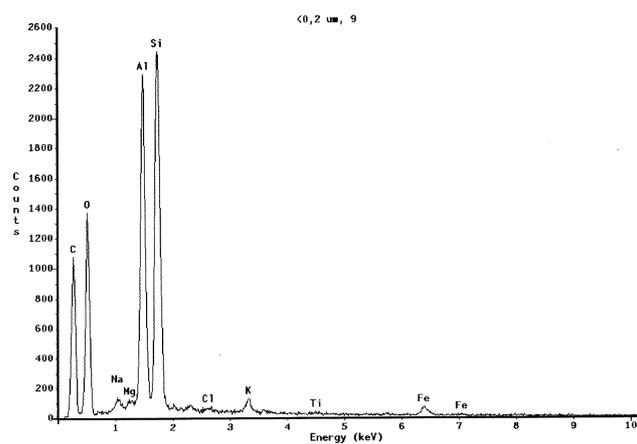


Abb. A-8: Stäbchen, zwei verschiedene EDX-Messungen auf demselben Teilchen



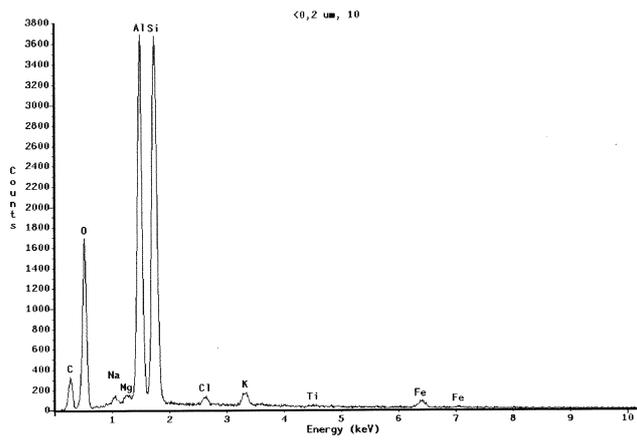


Abb. A-9: anderes Stäbchen mit EDX-Aufnahme

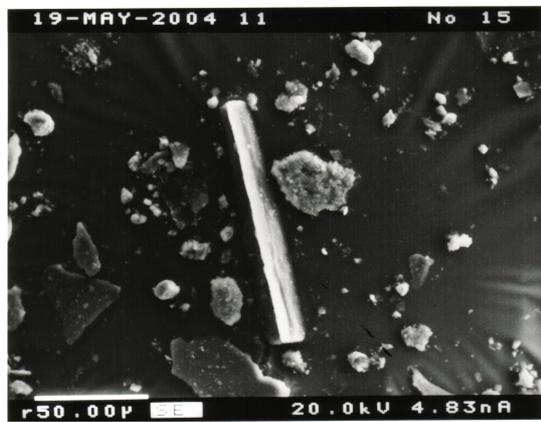
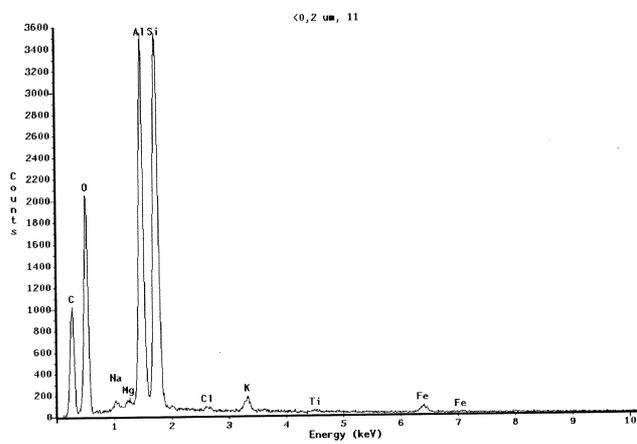


Abb. A-10: weiteres Stäbchen mit zugehöriger EDX-Aufnahme

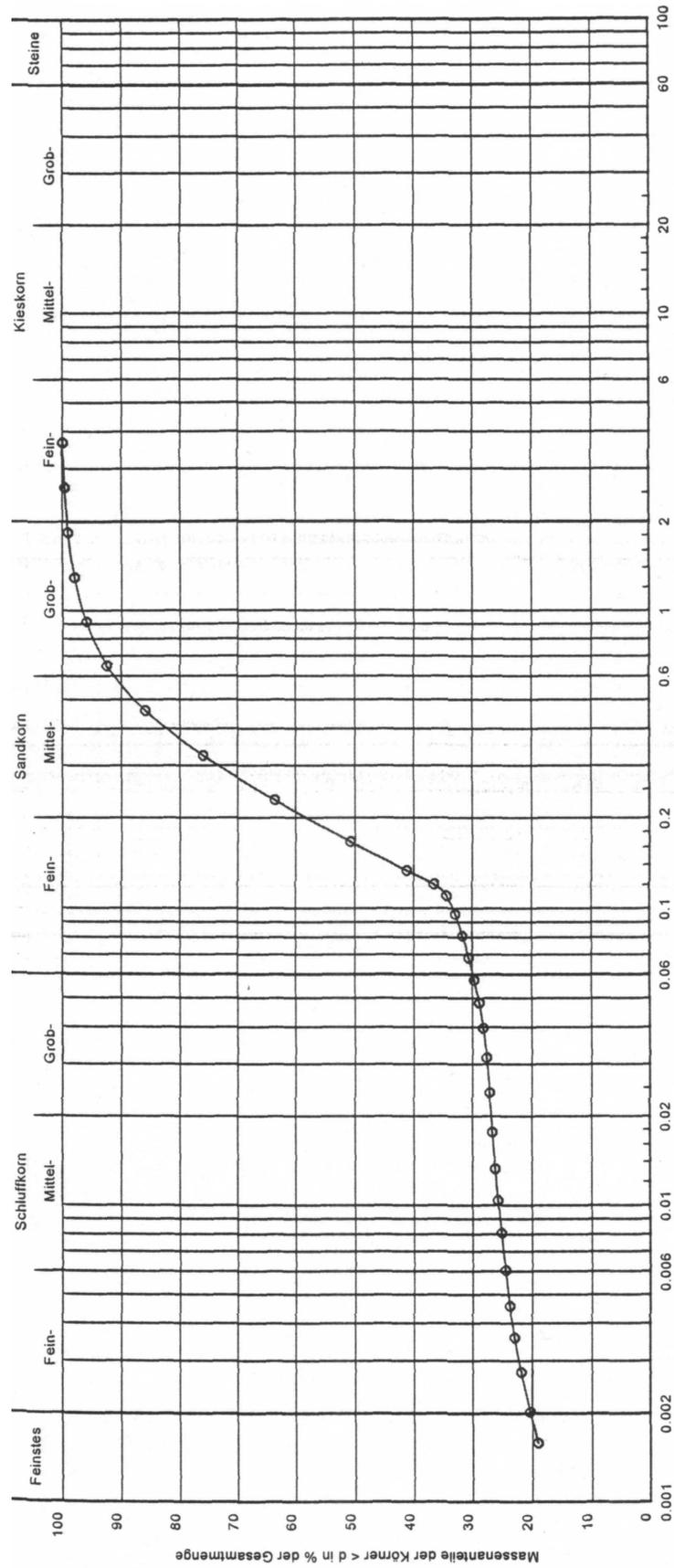


Abb. A-11: Körnungslinie des Eisenberger Klebsandes (aus dem Prüfbericht des CLAYTEC-Labors, 2000)