

Die Genese von schwer gewinnbaren Tonen
und Toneisensteinen im basalen Bereich der *Inden-Schichten*
im Tagebau Hambach

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der
Rheinisch -Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Geologe Rainer Kleinow
aus Bad Honnef

Berichter: Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Helge Stanjek (RWTH Aachen)
Prof. Dr.rer.nat. Jean Thein (Universität Bonn)

Tag der mündlichen Prüfung: 21.Dezember 2015

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.



Blick in nordöstlicher Richtung in den Tagebau Hambach. Die Abraumseite ist auf der linken, der Gewinnungsbereich auf der rechten Bildseite. Das Hauptflöz (dunkler Bereich) ist auf der untersten Sohle aufgeschlossen. Im Hintergrund sind die Kondenswasserwolken der Kraftwerke der Standorte Frimmersdorf, Neurath und Niederaußem (von links nach rechts) zu erkennen.

Aufnahme vom 20.04.2012

„Bedingungen, die zur Ablagerung von sedimentären Eisenerzen führen, sind immer noch bis zu einem gewissen Maße ein Rätsel.“

Taylor (1949)

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	xv
Abstract	xvii
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Geologie	3
2.1 Das präpaläogene Grundgebirge	4
2.2 Paläogenes, neogenes und quartäres Deckgebirge	4
2.2.1 Paläozän	5
2.2.2 Eozän	5
2.2.3 Oligozän	5
2.2.4 Miozän	7
2.2.5 Obermiozäne <i>Inden-Schichten</i>	9
2.2.6 Pliozän	13
2.3 Quartär	13
2.3.1 Pleistozän	13
2.3.2 Holozän	13
2.4 Regionale Vorkommen von Tonen, Siderit und Toneisenstein	14
2.4.1 Tone in der südlichen Niederrheinischen Bucht	15
2.4.2 Siderit und Toneisenstein in der südlichen Niederrheinischen Bucht . .	17
2.5 Arbeitsgebiet	22
2.5.1 Tagebau Hambach	22
2.5.2 <i>Inden-Schichten</i> im Tagebau Hambach	22
2.5.3 Untersuchungen im nordöstlichen Abbaugbiet	25
3 Tonminerale, Siderite und Toneisensteine	27
3.1 Tone und Tonminerale	27
3.1.1 Strukturen von Schichtsilikaten und Tonmineralen	28
3.1.2 Identifizierung	30
3.1.3 Quantifizierung	33
3.1.4 Chemische Zusammensetzung	34
3.2 Siderite und Toneisensteine	37
3.2.1 Struktur und chemische Merkmale von Siderit	37
3.2.2 Bildungsbedingungen für Siderit	39
3.2.3 Toneisensteine	43
3.2.4 Formen von Toneisensteinen	44
3.2.5 Mineralogische Merkmale von Toneisensteinen	44
3.2.6 Chemische Zusammensetzung von Toneisensteinen	45
3.2.7 Isotopengeochemische Zusammensetzung von Sideriten	46
3.2.8 Genesemodelle für Toneisensteine	47
4 Charakterisierung des Probenmaterials	51
4.1 Böschungsprofile	52

4.2	Bohrungen	56
4.3	Einzelproben von Sedimenten	60
4.4	Einzelproben von Siderit und Toneisenstein	61
4.4.1	Siderit	61
4.4.2	Toneisenstein	63
4.5	Proben-Aufbereitung	68
4.5.1	Zerkleinerung	68
4.5.2	Sideritabtrennung	69
4.5.3	Tongewinnung	69
5	Methodik	71
5.1	Probenaufbereitung	71
5.1.1	Zerkleinerung	71
5.1.2	Sideritabtrennung	71
5.1.3	Wassergehaltsbestimmung	71
5.1.4	Glühverlustbestimmung	72
5.1.5	pH-Wert	72
5.1.6	Elektrische Leitfähigkeit	72
5.1.7	Gewinnung der Tonfraktion	72
5.2	Bohrkernpräparation	73
5.3	Mikroskopie	74
5.4	Sedimentfarben	74
5.5	Bodenmechanische Kennwerte	75
5.5.1	Lösetechnik spanend	75
5.6	Röntgenbeugungsanalyse	76
5.6.1	Gesamtmineralbestand	77
5.6.2	Tonmineralanalysen	77
5.7	Kationenaustauschkapazität	77
5.8	Differenzthermoanalyse	77
5.9	Chemische Untersuchungen	78
5.9.1	Natriumdithionitbehandlung	78
5.9.2	Oxalatbehandlung	78
5.9.3	Eisen-Bestimmung	78
5.9.4	Hochtemperaturveraschung zur Bestimmung der Elemente C, N und S	79
5.9.5	Röntgenfluoreszenzanalyse	79
5.9.6	Elementverteilung ausgewählter Mikrobereiche an Dünnschliffen	80
5.10	Geophysikalische Messungen	80
5.10.1	Bohrlochmessungen	81
5.10.2	Geoelektrik/(S)IP-Messungen	81
5.11	Isotopenanalyse	82
6	Ergebnisse	83
6.1	Mineralogische Analysen	83
6.1.1	Tonminerale	85
6.1.2	Siderite und Toneisensteine	93
6.1.3	Silte und Sande	98
6.1.4	Eisen(hydr)oxide	98
6.1.5	Differenzthermoanalyse	100
6.1.6	Mikroskopische Untersuchungen	101
6.1.7	Profiluntersuchungen	106

6.2	Bodenmechanik	112
6.2.1	Einachsiale Druckfestigkeiten	112
6.2.2	Spanende Lösetechnik	113
6.3	Chemische Zusammensetzung	115
6.3.1	Wassergehalte und Glühverluste	115
6.3.2	<i>pH</i> -Wert und elektrische Leitfähigkeit	116
6.3.3	Röntgenfluoreszenzanalyse an Einzelproben	117
6.3.4	Röntgenfluoreszenzanalyse an Bohrkernen	118
6.3.5	Elementverteilungen in Mikrobereichsanalysen	119
6.3.6	Nasschemische Bestimmung von Eisen	123
6.3.7	Isotopenanalyse	124
6.4	Geophysikalische Messungen	126
6.4.1	Farbansprache	126
6.4.2	Magnetische Suszeptibilität	128
6.4.3	Spektral induzierte Polarisation	129
6.4.4	Geoelektrische Tomographie	132
6.5	Auswertung des Lagerstättenmodells	136
7	Interpretation und Diskussion	141
7.1	Interpretation mineralogischer Untersuchungen	141
7.1.1	Gesamtmineralbestand	141
7.1.2	Tonmineralbestand	142
7.1.3	Siderit und Toneisenstein	145
7.1.4	Bodenmechanische Eigenschaften	149
7.2	Interpretation geochemischer Untersuchungen	152
7.2.1	Sedimente	152
7.2.2	Chemische Merkmale von Siderit und Toneisenstein	153
7.2.3	Redoxzonen und Redoxprozesse	155
7.2.4	C- und O-Isotope der Siderite und Toneisensteine	157
7.3	Interpretation geophysikalischer Untersuchungen	160
7.3.1	Sedimentfarben	160
7.3.2	Magnetische Suszeptibilität	160
7.3.3	Spektral induzierte Polarisation	161
7.3.4	Geoelektrische Tomographie	162
7.4	Ausbildung und Verbreitung der 7A-Horizonte	164
7.4.1	Ablagerungsgebiet der 7A-Horizonte	164
7.4.2	Sedimentationsraten	169
7.4.3	Bodenbildende Prozesse	170
7.4.4	Genese der Siderite und Toneisensteine	172
7.5	Genesemodell der 7A-Horizonte	178
8	Zusammenfassung und Fazit	183
8.1	Zusammenfassung	183
8.2	Grenzen und Möglichkeiten der Vorhersage	184
8.3	Fazit	185
	Literaturverzeichnis	187
	Lebenslauf	223

Anhang	224
Probenübersicht	224
Lithologie des Horizontes 7A	226
Detailaufnahme des Profils 1	227
Detailaufnahme des Profils 2	227
Detailaufnahme der Teilprofile des Profils 3	228
Detailaufnahme des Profils 9	233
Eisenoxide, -hydroxide, -sulfate und -sulfide	235
Weltweite Sideritvorkommen	236
XRD-Ergebnisse	239
XRF-Ergebnisse	248
Merkmale von Tonen, Silten bzw. Sanden und Toneisensteinen	256
Farboptische Untersuchungen an Bohrkernen	257
Geoelektrische Tomographie	258
Differenzthermoanalyse	259
Digitaler Anhang	
Dokumentation der Bohrkern	
Dokumentation der Dünnschliffe	
Darstellungen der 7A-Horizonte in Lagerstättenschnitten	
Darstellungen der 7A-Horizonte in Mächtigkeitskarten	

Abbildungsverzeichnis

2.1	Tektonische Übersichtskarte des Rheinischen Braunkohlenreviers	3
2.2	SW-NO Profil durch die Niederrheinische Bucht	5
2.3	Geohydrologisches Normalprofil der Niederrheinischen Bucht	6
2.4	Küstenverläufe während des Miozäns und des Pliozäns	7
2.5	Moorlandschaft und Küstenverlauf gegen Ende der Hauptflözbildung	8
2.6	Stratigraphische Gliederung der <i>Inden-Schichten</i>	9
2.7	Sandgefüllte Rinne am Top des Flözes Garzweiler	9
2.8	Moorlandschaft und Küstenverlauf während der Oberflözbildung	10
2.9	<i>Fischbach-Schichten</i> und <i>Schneider/Thiele</i> -Zuordnung	11
2.10	Übersichtskarte des Rheinischen Braunkohlenreviers	14
2.11	Flusslauf im Horizont 6E	21
2.12	Sideritvorkommen im Flöz Garzweiler	21
2.13	Abbaufeld Hambach und Profil durch die Lagerstätte	22
2.14	Hydrogeologisches Normalprofil der <i>Inden-Schichten</i>	23
2.15	Lage der Profile von Abraham (1994) und des aktuell bearbeiteten Gebietes .	26
2.16	Einteilung der <i>Inden-Schichten</i>	26
3.1	Unterteilung der Tonminerale anhand von Tetraeder- und Oktaederschichten .	29
3.2	Polytype der Spezies Muskovit und Illit	29
3.3	Wechselagerungsmodelle mit zwei Komponenten	30
3.4	Karbonatsystem der Endglieder Calcit, Magnesit, Siderit und Rhodochrosit .	38
3.5	E_H - pH -Diagramm von Fe-Oxiden, -Sulfiden und -Karbonat	40
3.6	Terrestrische Karbonatbildungen vergleichbarer Mikromorphologien	41
3.7	Hydrogeologische Gliederung von <i>Calcretes</i>	42
3.8	Idealisiertes Schema von Karbonatvorkommen und Karbonatquellen	42
3.9	Genesemodell für Sideritvorkommen	47
4.1	Probenstelle des Referenzprofils	52
4.2	Toneisensteine aus dem Referenzbereich	53
4.3	Böschungsanschnitt im Bereich des Profils 1	54
4.4	Probenstelle des Profils 3	54
4.5	Probennahme des Profils 9	55
4.6	Schichtansprache des Profils 4	57
4.7	Schichtansprache des Profils 5	57
4.8	Schichtansprache des Profils 6	58
4.9	Schichtansprache des Profils 7	58
4.10	Schichtansprache des Profils 8	59
4.11	Schichtansprache des Profils 10	60
4.12	Schichtansprache des Profils 11	60
4.13	Sphärosiderite und dispers verteilter Siderit	61
4.14	Mikrokonkretionen und Ansammlungen von Siderit	62
4.15	Sideritkonkretionen	62
4.16	Sideritnester	63

4.17	Toneisenstein-Nest	64
4.18	Toneisenstein-Ellipsoid	64
4.19	Toneisenstein-Linse	64
4.20	Toneisenstein-Knolle	65
4.21	Toneisenstein-Block	65
4.22	Durch Siderit zementierter Toneisenstein	65
4.23	Toneisenstein und Sideritisierungen	66
4.24	Toneisenstein-Horizonte	66
4.25	Toneisenstein-Bank	66
4.26	Rinnenförmige Toneisensteinvorkommen	67
4.27	Plattige und rinnenförmige Toneisensteinvorkommen	67
4.28	Merkmale von Paläoböden bzw. Sedimenten	67
5.1	Manuelle Bohrkernpräparation	73
5.2	Präparierte Bohrkernhälften	73
5.3	Präparierte Bohrkernkerne	74
5.4	Bewegungsebenen beim Spanvorgang	75
5.5	Ablauf und Schnittkraftverlauf eines idealen Spanzyklus	76
5.6	Skizze der Messanordnung für SIP-Profilmessungen	82
6.1	Diffraktogramme ausgewählter Proben	84
6.2	Übersicht der mineralogischen Zusammensetzung aller Proben	84
6.3	Tonmineral/Quarz-Verhältnisse versus Siderit bzw. Fe-Minerale	85
6.4	Diffraktogramme der Texturpräparate des Profils 3, Proben 4, 43 und 48	86
6.5	Röntgenbeugungsdiagramm um den (060)-Reflex von Illit, Smektit und I/S-WL	87
6.6	Illit/Smektit-Wechselagerungen in Texturpräparaten	88
6.7	Tonfraktion versus Tonminerale	89
6.8	Tonminerale versus Al_2O_3 - bzw. $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$ -Gehalte	89
6.9	Illitanteile versus K_2O - bzw. MgO -Gehalte	90
6.10	Fe_2O_3 (<i>gesamt</i>) versus Fe_2O_3 (<i>korrigiert</i>)	90
6.11	Fe_2O_3 <i>korrr</i> -Gehalte versus Illit, Smektit und Illit + Smektit	91
6.12	KAK versus Tonminerale	92
6.13	Diffraktogramme ausgewählter Sideritkonkretionen und Toneisensteine	93
6.14	Charakteristische Merkmale des Siderithauptreflexes	94
6.15	Gitterkonstanten a und c der Siderite versus Ca^{2+} , Mg^{2+} und Mn^{2+}	95
6.16	Mineralogische Variation der Toneisensteine der Profile 1 und 2	96
6.17	Mineralogische Variationen zonierter Toneisensteinellipsoide	97
6.18	Diffraktogramme ausgewählter Sande	98
6.19	Diffraktogramme hämatit- und goethithaltiger Sideritkonkretionen und Toneisenstein	99
6.20	Gitterkonstante a versus c von Hämatit und Goethit	99
6.21	Dünnschliffaufnahmen von Tonmatrix, Pedoklasten und Sphärosideriten	103
6.22	Dünnschliffaufnahmen von Sphärosideriten, Sideritkonkretionen, Toneisenstein	104
6.23	Dünnschliffaufnahmen von sideritisierten Wurzeln, Sphärosideriten und mit Sphärosideriten bzw. Fe-Hydroxiden verkittete Tonmatrix	105
6.24	Mineralogische Teufenprofile der Referenzproben und des Profils 3	107
6.25	Mineralogische Teufenprofile der Profile 1 und 2	108
6.26	Mineralogisches Teufenprofil der Profile 4, 5 und 6	109
6.27	Mineralogische Teufenprofile der Profile 7, 8, 10 und 11	110
6.28	Tonfraktion versus Tonmineralanteil im Horizont 7	112

6.29	Plastizitätszahl versus Tonminerale	113
6.30	Druckfestigkeitswerte der Referenzproben und sideritischer Tone	113
6.31	Spankraftdiagramme	114
6.32	Darstellung der Mittelwerte der Schnittkräfte	114
6.33	Wassergehalte in Abhängigkeit der Tonmineralanteile	115
6.34	Glühverluste versus Kohlenstoffgehalte	115
6.35	Glühverlust versus Tonmineral- bzw. Sideritgehalte	116
6.36	Elektrische Leitfähigkeit versus pH -Wert	116
6.37	Übersicht der chemischen Zusammensetzung	117
6.38	Si/Al-Verhältnisse versus Sideritgehalt und Kohlenstoff versus $Fe_{Siderit}$	117
6.39	Teufenprofil der chemischen Zusammensetzung des Profils 3	118
6.40	Verteilung ausgewählter Elemente in Bohrkernen des Profils 4	119
6.41	Elementverteilungen für Sphärosiderite in Tonmatrix	120
6.42	Elementverteilungen für Sideritmikrokonkretionen in Tonmatrix	121
6.43	Elementverteilungen eines Sphärosiderites in Tonmatrix	121
6.44	Elementverteilungen in Toneisenstein, Sphärosideriten und Tonmatrix	122
6.45	Elementverteilungen eines eisenreichen Zementes	122
6.46	Elementverteilungen von Gipsanreicherungen in Tonmatrix	123
6.47	Nasschemische Bestimmung von Eisen	124
6.48	Farbwert L^* versus Hämatitgehalte	124
6.49	Isotopenzusammensetzung von Sideriten	125
6.50	Korrelation geophysikalischer Bohrlochmessungen	126
6.51	Helligkeit versus Farbabstand	127
6.52	Farbmessungen an Einzelproben	127
6.53	Farbmessungen an Bohrkernen der Profile 4 und 5	128
6.54	Magnetische Suszeptibilität versus Sideritgehalte	128
6.55	Magnetische Suszeptibilität versus Siderit im Bohrkern	128
6.56	Vergleich der IP-Phasen von voll-, teilgesättigten bzw. teilgetrockneten Proben	129
6.57	IP-Phasen der vollgesättigten Proben	130
6.58	Dipol-Dipol Anordnung der SIP-Messungen	130
6.59	Widerstände der vollgesättigten Proben	131
6.60	Imaginäre Leitfähigkeit versus Sideritgehalt	131
6.61	Schema der Messanordnungen der geoelektrischen Tomographie	132
6.62	Geoelektrische Tomographie: Phasen, Schnittlagen Hambach 1, 2, 5 und 6 bei 2.5 Hz	133
6.63	Geoelektrische Tomographie: Phasen, Schnittlagen Hambach 2, 5 und 6 bei 2.5 Hz	133
6.64	Geoelektrische Tomographie: spezifischer Widerstand, Schnittlagen Hambach 1 - 6 bei 2.5 Hz	134
6.65	Geoelektrische Tomographie: spezifischer Widerstand, Schnittlage Hambach 1 bei 2.5 Hz	134
6.66	Geoelektrische Tomographie: imaginäre Leitfähigkeit, Hambach 2, 5, 6 und Hambach 4 bei 2.5 Hz	134
6.67	Geoelektrische Tomographie: spezifischer Widerstand und imaginäre Leitfähig- keit, Schnittlage Hambach 4 bei 2.5 Hz	135
6.68	Geoelektrische Tomographie: imaginäre Leitfähigkeit, Schnittlagen Hambach 2, 5 und 6; 2.5 Hz bzw. 1000 Hz sowie der Schnittlage Hambach 4 bei 2.5 Hz . . .	135
6.69	Verbreitung von Tonen ohne Sande im Horizont 7A	138
6.70	Verbreitung von Toneisenstein-Horizonten im Horizont 7A	139
7.1	Teufenabhängige Verteilung von Siderit und Tonmineralen	143

7.2	U/Th-Verhältnisse versus Tonmineral- bzw. Quarzanteile	152
7.3	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ -Verhältnisse versus Teufe	153
7.4	Tonminerale versus Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ bzw. Fe ₂ O ₃ /(MgO+CaO+MnO)-Verhältnis	153
7.5	Ternäre Darstellung von Fe, Ca, Mg und Mn	154
7.6	Ablagerungsmodell frühdiagenetisch gebildeter Siderite	159
7.7	Bodenzonierung nach Wasser- und Sauerstoffgehalt	161
7.8	SIP-Modell für sideritfreie und sideritische Tone sowie Toneisenstein	162
7.9	Korrelation geophysikalischer Messungen	163
7.10	Sedimentäre Fazies und Fauna der <i>Inden-Schichten</i>	165
7.11	Anastomosierender Oberlauf des Columbia Flusses	166
7.12	Geomorphologische Karte des Oberlaufes des Columbia Flusses	166
7.13	Flussdominiertes Delta des Rapaädnö, Schweden	167
7.14	Ablagerungsmodell sideritischer Tone	171
7.15	Ausbildung des obermiozänen <i>Inden</i> -Flusssystems und Verbreitung von Siderit bzw. Toneisenstein	178
7.16	Genesemodell der 7A-Horizonte	180
7.17	Obermiozänes <i>Inden</i> -Flusssystem mit Verbreitung von Ton, Sand und Siderit	181
8.1	Lageplan des Untersuchungsgebietes und von Probennahmestellen	225
8.2	Übersicht der Lithologie des Horizontes 7A	226
8.3	Probenstelle des Profils 1	227
8.4	Probenstelle des Profils 2	227
8.5	Profilabschnitt 1 des Profils 3	228
8.6	Profilabschnitt 2 des Profils 3	229
8.7	Profilabschnitt 3 des Profils 3	230
8.8	Profilabschnitt 4 des Profils 3	231
8.9	Profilabschnitt 5 des Profils 3	231
8.10	Profilabschnitt 6 des Profils 3	232
8.11	Profilabschnitt 7 des Profils 3	232
8.12	Ausblühungen in sandigen Schichten	233
8.13	Eisenoxidüberzüge auf Harnischflächen	233
8.14	Teilweise verfestigte Ton/TES-Lage	234
8.15	Teilweise verfestigte Ton/TES-Lage	234
8.16	Farboptische Untersuchungen des Profils 4	257
8.17	Geoelektrische Tomographie: imaginäre Leitfähigkeit mit Böschungsabgleich der Schnittlage Hambach 4; 2.5 Hz	258
8.18	DTA-Diagramm eines Toneisensteins	259
8.19	DTA-Diagramm eines Tons	259
8.20	DTA-Diagramm eines humosen Tons	260
8.21	DTA-Diagramm eines sideritischen Tons	260

Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht der Fazies der <i>Inden-Schichten</i> im Tagebau Hambach und Umgebung	12
2.2	Illit/Kaolinit-Verhältnisse in der südwestlichen Niederrheinischen Bucht . . .	15
2.3	Tonmineralogische Zusammensetzungen in der südl. Niederrheinischen Bucht	17
2.4	Verbreitung und Vorkommen von Toneisenstein/Siderit im Rheinischen Revier	18
3.1	Nomenklatur der Schichtsilikate gemäß AIPEA	28
3.2	Identifizierung der häufigsten Tonminerale anhand der Basisreflexe	31
3.3	Einfluss hydratisierter Zwischenschichtkationen auf d_{001} von Smektiten	31
3.4	DTA-Analysen von Tonmineralen	32
3.5	Quantifizierungen von Tonmineralen in Texturpräparaten	33
3.6	Chemische Zusammensetzung von Tonmineralen	34
3.7	Strukturformeln und chemische Zusammensetzung einiger Tonminerale	35
3.8	KAK von Tonmineralen und organischer Substanz	36
3.9	Strukturelle Gliederung von Karbonaten	37
3.10	Gitterkonstanten von Karbonaten	38
3.11	Chemische Zusammensetzung und Gitterkonstanten von Siderit	39
3.12	Verschiedene Formen von Karbonat-, Siderit-/Toneisenstein-Vorkommen . . .	44
3.13	Eisenminerale in Toneisenstein und Tonen	45
3.14	Mineralogische Zusammensetzung verschiedener Toneisensteine	45
3.15	Substitution von Fe^{2+} durch Mg^{2+} , Ca^{2+} und Mn^{2+} in Sideriten	46
3.16	$\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Pflanzen	47
3.17	Stabile C- und O-Isotopenwerte von Sideriten und Pflanzen	48
3.18	Genesemodelle für Sideritkonkretionen und Toneisenstein	49
5.1	Geräteparameter der Röntgendiffraktometer	76
5.2	Messparameter für Pulver- und Texturpräparate	77
6.1	Identifizierte Mineralphasen	83
6.2	Berechnete strukturelle Fe-Gehalte eisenhaltiger Smektite	91
6.3	Gitterparameter untersuchter Rhodochrosite und Siderite	94
6.4	DTA-Merkmale charakteristischer Proben	100
7.1	Ausbildung und Merkmale von Sphärosideriten weltweiter Vorkommen	147
7.2	Merkmale der 7A-Siderite	149
7.3	Scherfestigkeiten bindiger Schichten im Tagebau Hambach	150
7.4	Chemische Prozesse, Teufenbereiche und ^{13}C - bzw. ^{18}O -Isotope in Redoxzonen	156
7.5	Werte der magnetischen Suszeptibilität von Sedimenten, Mineralen und Wasser	160
8.1	Probenanzahl der einzelnen Profile	224
8.2	Übersicht von weltweit verbreiteten Sideritvorkommen	236
8.3	Übersicht mineralogischer Merkmale von Ton und Toneisenstein	256
8.4	Übersicht geochemischer Parameter zur Differenzierung zwischen Ton und TES	256
8.5	Geophysikalische Merkmale zur Differenzierung zwischen Ton und TES	256
8.6	In Feldmessungen ermittelte Wertebereiche verschiedener Lithologien	257

Danksagung

Ich danke Herrn Asmus, Leiter der Abteilung Lagerstättengeologie in Köln, und dem Tagebau Hambach der RWE Power AG für die Bereitstellung des Forschungsthemas und die finanzielle Unterstützung durch ein dreijähriges Promotionsprojekt an der RWTH Aachen.

Mein besonderer Dank gilt meinen Betreuern Herrn Prof. H. Stanjek (Ton- und Grenzflächenmineralogie an der RWTH Aachen), Herrn Prof. J. Thein (Steinmann Institut der Universität Bonn) sowie seitens der RWE-Power AG den Herren U. Krüger (Lagerstättengeologie), P. Lokay (Lagerstättengeologie/Kohlequalität) und Dr. M. Neuroth (Forschung und Entwicklung, Abteilung Mineralogie).

Ich bedanke mich auch bei allen, die mich bei der Erstellung dieser Dissertation unterstützt haben. Zuerst möchte ich meinen Kolleginnen und Kollegen, insbesondere dem Laborleiter Herrn D. Künkel, der Ton- und Grenzflächenmineralogie der RWTH Aachen für Hilfe im Labor, Diskussionen und des prima Arbeitsklimas danken. Ich danke Herrn H. Newe für die laborseitige Unterstützung im Rahmen seiner Bachelorarbeit.

Mein weiterer Dank richtet sich an die Mitarbeiter folgender Abteilungen der RWE Power AG: der Lagerstättengeologie in Köln, des Tagebaus Hambach, des Geotechnischen Labors in Bohlendorf und des Mineralogischen Labors in Niederaußem.

Der Präparatorin Frau U. Heitmann, Institut für Planetologie der Universität Münster, danke ich für die Herstellung der Dünnschliffpräparate.

An der Universität Bonn danke ich Herrn Dr. S. O. Franz und den Mitarbeitern des Steinmann Institutes (Exogene Prozesse) für die Möglichkeit und Unterstützung bei der Röntgenfluoreszenzanalytik, Herrn Dr. G. Nover (Petrophysik) für die Durchführung von Druckfestigkeitsbestimmungen und Herrn Dr. T. Utescher für die palynologischen Analysen.

An der Universität Köln (Institut für Geologie und Mineralogie, Bereich Sedimentologie) danke ich Herrn PD Dr. M. Weber für die Betreuung und Frau R. Brede für die Durchführung einer Diplomarbeit über Messmöglichkeiten an Bohrkernen.

Für die Durchführung und Diskussionen der C- und O-Isotopenanalysen danke ich Herrn Dr. U. Struck, Naturkundliches Museum in Berlin und Herrn Prof. H. A. Gilg, Lehrstuhl für Ingenieurgeologie an der Technischen Universität München.

Dank geht auch an Prof. Nienhaus und seine Mitarbeiter am Institut für Maschinentechnik der Rohstoffindustrie (IMR) der RWTH Aachen, für die Nutzung des Versuchsstandes *Lösetechnik spanend*, an Dr. W. Wilsmann am Institut für Gesteinshüttenkunde (Lehrstuhl für Glas und keramische Verbundwerkstoffe, Thermochemie der RWTH Aachen) für die Durchführung thermoanalytischer Untersuchungen und an Prof. Clauser und seine Mitarbeiter am Institut für Geophysik (GGE) der RWTH Aachen, für die Unterstützung bei den Versuchen und der Durchführung der Geoelektrischen Tomographie. Mein besonderer Dank geht hierbei an Dr. N. Klitzsch für die Mitbetreuung der Bachelorarbeiten der Herren M. Brunner und T. Houben.

Kurzfassung

Gegenstand dieser Studie ist ein schwierig gewinnbarer Bereich des Deckgebirges oberhalb des Hangenden des Hauptflözes im Tagebau Hambach. Es handelt sich hierbei um den ältesten Horizont der sandig-tonigen *Inden-Schichten*. Der Schwerpunkt liegt in einem Untersuchungsgebiet im Nordosten des Tagebaus. Dabei ist der Fokus auf die Untersuchung sideritischer Tone und Toneisensteine gerichtet.

Mit den angewendeten Standardverfahren der Bohrlochmessungen (Dichte, elektrischer Widerstand und natürliche Strahlung) sind Toneisensteine zwar detektierbar, aber die Verbreitung ist nicht sicher vorhersagbar.

Mit der Klärung von Genese, Aufbau und Verbreitung dieser Tone und der Siderit- und Toneisensteinvorkommen sollen Optimierungsmöglichkeiten für die Prognose über Art, Lage und Verteilung dieser Bereiche gewonnen werden (**erster Abschnitt**).

Die regionalgeologischen Hintergründe die zur Ausbildung der *Inden-Schichten*, speziell im Tagebau Hambach, führten, werden in dem **zweiten Abschnitt** analysiert. Hierbei wird insbesondere auf die Verbreitung von Ton- und Toneisensteinvorkommen in der Niederrheinischen Bucht und im Tagebau Hambach eingegangen.

Der **dritte Abschnitt** gibt eine Übersicht von in dieser Studie verwendeten tonmineralogischen und karbonatgeologischen Begriffen und Definitionen. Dabei werden die geläufigen Genesemodelle zu Sideritkonkretionen durchleuchtet und zu einem aktuellen Modell miteinander verknüpft. Die in dieser Studie verwendeten Begriffe der unterschiedlichen Siderit- und Toneisensteinvorkommen werden in dem **vierten Abschnitt** an Beispielen aus dem Tagebau definiert.

Im **fünften Abschnitt** werden die verwendeten Methoden zur Charakterisierung der in dieser Studie untersuchten Tone, sideritischen Tone, Sideritkonkretionen und Toneisensteine vorgestellt. Vor allem die Untersuchungen zu mineralogischen und chemischen Eigenschaften sollen für das Verständnis der Genese dieser Bereiche beitragen. Mit geophysikalischen Untersuchungen sollen spezifische Eigenschaften definiert werden, um diese mit Methoden an Bohrkernen und im Bohrloch für die Detektion zu erproben.

Die Ergebnisse werden in dem **sechsten Abschnitt** präsentiert. Hierzu zählen beispielsweise detaillierte Untersuchungen zu der Tonmineralogie und hochauflösende Messungen der Eisengehalte, der Farbe und der magnetischen Suszeptibilität. Dies sind zwar geeignete Methoden, Siderit zu detektieren und verbessern in Kombination mit den anderen Methoden die Detektion, aber verbessern generell nicht die Vorhersage der schwierig gewinnbaren Ton- und Toneisensteinvorkommen. Auch ergeben weder die mineralogische noch die chemische Zusammensetzung Anhaltspunkte, die auf eine räumliche Entfernung vom Bohrloch zu Siderit- und Toneisensteinvorkommen hinweisen.

Im **siebten Abschnitt** werden alle Erkenntnisse zu einem Genesemodell verknüpft. Mit diesem kann zwar die Entstehung des schwierig gewinnbaren Bereiches und insbesondere der Siderit- und Toneisensteinbildungen rekonstruiert werden, aber durch die Entstehungsbedingungen ist eine ungeordnete, chaotische Verteilung der Siderite und Toneisensteine vorgegeben.

Generell bestehen die 7A-Ablagerungen im Untersuchungsgebiet aus Tonen mit geringmächtigen und auskeilenden Sandlagen eines dynamischen fluviatilen bis lakustrinen Ablagerungsgebietes. Im südlich gelegenen Referenzbereich sind sandige Ablagerungen eines rinnen-dominierten Bereiches des Flusssystemes ausgebildet. Der nördlicher gelegene *Toneisenstein-Problembereich* ist durch flache Rinnen mit Altarmen, Altarmseen und Flachwasserbereichen, wie beispielsweise Seen, Tümpeln und Überflutungsgebieten, geprägt. Die Siderit- und Toneisensteinvorkommen sind durch lokal begrenzte Prozesse in einem Ablagerungsgebiet entstanden, in dem sich die Lage von Rinnen, Altarmen, Seen und Überflutungsflächen im Laufe der Sedimentation häufig veränderte.

Wegen der lokalen und isolierten Vorkommen kann mit dem angewandten Bohrraster keine detaillierte, großflächige Kartierung bzw. Vorhersage der Vorkommen von Siderit und Toneisenstein erstellt werden, da die Auflösung der eingesetzten geophysikalischen Bohrlochmessungen sowie die im Tagebau und Labor getesteten geophysikalischen Methoden für diese isoliert und unregelmäßig verteilten Siderit- und Toneisensteinvorkommen zu gering ist. Hinzu kommt, dass eine Differenzierung zwischen sideritischen und toneisensteinführenden Sedimenten nicht eindeutig möglich ist. Dies hat mehrere genetische Gründe die an den Siderit- und Toneisensteinvorkommen und den Bildungsbedingungen in dem Ablagerungsgebiet liegen.

Abstract

Genesis of indurated respectively problematic minable clays and *Toneisenstein* in the basal horizon of the *Inden-Schichten* in the open lignite cast Hambach in Germany

Matter of this study are complicated mineable areas at the top of the main seam in the open lignite cast Hambach. It deals with the oldest horizon of the sandy-clayey *Inden-Schichten*. The main topic of this study is an investigation area in the northeastern part of the open lignite cast Hambach. The investigations are focused on sideritic clays and *Toneisenstein*.

With the applied standard operations of the borehole loggings (density, electrical resistance and natural gamma-ray) *Toneisenstein* is in fact detectable, but the distribution is not certainly predictable.

With the study of the genesis, composition and distribution of the clays, siderites and *Toneisenstein* there should be found some parameters to optimize the prediction of the kind, position and distribution of these areas.

The local geological background which led to the formation of the *Inden-Schichten* in particular in the open lignite cast Hambach are analysed in the **second chapter**. Notably the distribution of clays and siderites in the lower rhine embayment and in the open lignite cast Hambach is considered.

The **third chapter** gives an overview about the claymineralogical and carbonaceous terms and definitions used in this study. Notably are the common used genesis models about siderite concretions are looked on and linked together to an current model. In the **fourth chapter** are the terms for the different siderites and *Toneisenstein* used in this study defined by examples from the open cast.

The **fifth chapter** presents the applied methods for the characterization of the investigated clays, sideritic clays, siderite concretions and *Toneisenstein*. Especially the investigations of the mineralogical and chemical features should contribute to the understanding of the genesis of these areas. With geophysical investigations should specific characteristics be defined which should be tested for detection on cores and in boreholes.

The results are presented in the **sixth chapter**. These are for example detailed investigations of the clay mineralogy and high-resolution measurements of the iron content, the colour and the magnetic susceptibility. These are indeed adequate methods to detect siderite. In combination with the other methods they improve the detection, but the prediction of the complicated mineable clays and *Toneisenstein* is not improved. Also nor the mineralogical neither the chemical compositions give hints for spatial distributions between the boreholes and the siderites or *Toneisenstein*.

In the **seventh chapter** are all findings linked together to the genesis model. On the one hand the formation of the complicated mineable areas in particular of the siderites and *Toneisenstein* can be reconstructed, but on the other hand there is a disordered, chaotic distribution of the siderites and *Toneisenstein* given.

Abstract

Generally are the 7A-depositions of the investigation area built up of clays with minor and outlensing sandlayers of a fluvial to lacustrine deposition area. In the southern reference area there are sandy deposits of a channel dominated area of a river systems developed. The northern *Toneisenstein-problem area* is constructed of flat channels, oxbow lakes, shallow water areas like bogs, lakes and floodplains. The siderites and *Toneisenstein* have formed by locally bounded processes by which the position of the channels, back waters, lakes and floodplains often changed during the sedimentation.

Because of the local and isolated occurrences it is not possible to create a detailed, large-area mapping or forecast with the applied borehole grid, because the resolution of the geophysical methods are too low for these siderites and *Toneisenstein*. Additionally it is not possible to distinguish between clays with siderites or clays with *Toneisenstein*. There are several reasons based on the one hand on the formation processes of the siderites and *Toneisenstein* and on the other hand on the deposition area for this.

1 Einleitung und Zielsetzung

Die RWE Power AG betreibt im Rheinischen Braunkohlenrevier die drei Großtagebaue Inden, Garzweiler und Hambach. Die geförderte Braunkohle wird hauptsächlich zur Versorgung der Kraftwerke Frimmersdorf, Neurath, Niederaußem, Weisweiler und Goldenberg verwendet.

Die geologische und wirtschaftliche Bedeutung verdankt die Niederrheinische Bucht ihrem ca. 55 Milliarden Tonnen großen Vorkommen an Braunkohle (Gliese, 1971; Hager, 1993). Das Rheinische Braunkohlenrevier liegt innerhalb der Niederrheinischen Bucht, erstreckt sich im Städtedreieck Köln, Aachen und Mönchengladbach und ist mit 35 Milliarden Tonnen abbauwürdiger Kohle das größte geschlossene Braunkohlenvorkommen in Europa (Hager, 1993; Schäfer *et al.*, 1997). In dem 85 km² großen Abbaufeld des Tagebaus Hambach lagern ca. 2,5 Milliarden Tonnen Braunkohle.

Die jährliche Abbaumenge der drei Großtagebaue beträgt etwa 100 Millionen Tonnen Braunkohle, wovon bis zu 42 Millionen Tonnen pro Jahr in Teufen von über 400 m aus dem Tagebau Hambach gefördert werden (RWE Power AG). Bei dem aktuellen Verhältnis von Abraum zu Kohle von 6 : 1 für den Tagebau Hambach werden hierbei jährlich 240 Millionen m³ Abraum bewegt (Strunk *et al.*, 2013).

Im Tagebau Hambach sind Sande und Tone teilweise in Form von Toneisenstein-Konkretionen unterschiedlichster Größe verfestigt. Toneisensteine bereiteten in den 1980er Jahren in der Nähe der Südrandböschung bei der Förderung eines sandigen Zwischenmittels des Hauptflözes erhebliche Probleme (Eckardt, 1984; Wienck, 1987). In den folgenden Jahren gab es gewinnungstechnisch keine Probleme mit Toneisenstein.

Seit Mitte 2005 gibt es im basalen Horizont (Horizont 7A nach Schneider und Thiele, 1965) der sandig-tonigen *Inden-Schichten* im Nordosten des Tagebaus Hambach einen Bereich, in dem es zu Leistungseinbußen beim Abbau des Deckgebirges unmittelbar über dem Hangenden des Hauptflözes kommt (Strunk und Witzel, 2010). Dieser *Toneisenstein-Problembereich* war zwischen 2009 und 2012 als ein etwa 30 m mächtiger meist komplett toniger Horizont mit unterschiedlichen Anteilen an Siderit und Toneisenstein ausgebildet. Die Toneisensteine können sehr hart sein und scharfkantig brechen. Die Förderung dieses Abraumes kann mehrere negative Auswirkungen haben:

1. erhöhter Verschleiß an den Schaufelradbaggern, insbesondere den Baggerschaufeln,
2. Schäden an Fördersystemen, insbesondere den Fördergurten,
3. Leistungsminderungen und letztendlich
4. erhöhte Instandhaltungskosten.

Im Untersuchungsgebiet treten schwierig gewinnbare Bereiche generell in 10er Meter mächtigen Tonhorizonten auf, während der weiter südlicher gelegene Referenzbereich überwiegend sandig ausgebildet ist. Gleichzeitig wird der Referenzbereich von einem ungefähr 225 m mächtigen Deckgebirge und das Untersuchungsgebiet von einem ungefähr 280 m mächtigen Deckgebirge überlagert. Eine eindeutige bodenmechanische Unterscheidung zwischen *schwierig* und

1 Einleitung und Zielsetzung

normal gewinnbar ist nicht möglich, jedoch sind in dem *Toneisenstein-Problembereich* Siderit- und Toneisensteinvorkommen verbreitet. Nach Südwesten nehmen sowohl die Mächtigkeit dieses Tones als auch die Verbreitung der Siderit- und Toneisensteinvorkommen ab. Durch das Einfallen der Schichten nimmt zudem die Deckgebirgsmächtigkeit nach Nordosten mit fortschreitendem Abbau weiter zu.

Beim Abbau des Braunkohlendeckgebirges stellt dieser stark tonige, siderit- und toneisensteinhaltige Bereich gewinnungstechnisch eine Herausforderung dar: dieses Tonpaket ist schwieriger zu gewinnen als die restlichen abgebauten Sedimente und als beispielsweise weiter südlich gelegene Sedimente im gleichen Horizont. Bei der Vorerkundung der Lagerstätte ist eine Vorhersage für die Lage der Toneisensteine nicht immer eindeutig möglich. Die standardisiert durchgeführten geophysikalischen Bohrlochmessungen sind für die Detektion der Braunkohle optimiert und für eine Vorhersage bezüglich der Verbreitung und Ausbildung (horizontale und vertikale Ausdehnung) von Toneisenstein nur eingeschränkt anwendbar. Gründe hierfür sind:

1. eine sehr heterogene Verteilung von Toneisensteinvorkommen und sideritischer Bereiche,
2. unterschiedliche Ausbildungen der Siderite und Toneisensteine,
3. eine für klein(st)räumige Strukturen zu geringe Bohrlochdichte und
4. die Möglichkeiten bzw. Grenzen eingesetzter bohrlochgeophysikalischer Messmethoden.

Faktoren und Prozesse bezüglich der Genese, Verteilung und Ausbildung der heterogenen und isolierten Sideritkonkretionen und konkretionärer Horizonte im Tagebau Hambach sind weitgehend ungeklärt. Zur Klärung der Genese der Tone und der Toneisensteine im Horizont 7A im nordöstlichen Abbaubereich werden diese nach ihrem mineralogischen und chemischen Stoffbestand und deren Eigenschaften untersucht. Hierbei werden u.a. folgende Themen behandelt:

- mineralogische und chemische Zusammensetzung der Tone und Toneisensteine,
- Ablagerungs- und Bildungsbedingungen,
- Prozesse der Sideritbildung,
- charakteristische Merkmale, u.a. Formen und möglicher Zonarbau, von Sideriten und Toneisensteinen und
- Eigenschaften bzw. Parameter, die ergänzend zu den angewendeten bohrlochgeophysikalischen Messverfahren zur Detektion von Toneisenstein genutzt werden können.

Ziel ist es ein Genesemodell für die Tone und Toneisensteine dieses basalen Horizontes (Horizont 7A) der *Inden-Schichten* zu entwickeln. Aus den genetischen Erkenntnissen sowie den Ergebnissen der Untersuchungen zu Zusammensetzung und Eigenschaften sollen Parameter zur verbesserten Detektion von Toneisenstein und dessen optimierte Vorhersage für den Gewinnungsbetrieb bezüglich Lage und Verbreitung abgeleitet bzw. erarbeitet werden.

2 Geologie

Die Niederrheinische Bucht ist ein tektonisches Senkungsgebiet und gehört zu dem Mittelmeer-Rhein-Nordsee-Grabensystem (Ahorne, 1962; Schäfer *et al.*, 2005; Sissingh, 2003; Walter, 2007; Ziegler, 1994 und darin zitierte Literatur). Die Niederrheinische Bucht ist durch überwiegend NW-SO streichende Bruchlinien in fünf tektonisch und sedimentologisch verschiedene Einheiten, die Rur-, Erft-, und Kölner Scholle (von W nach O) und nördlich anschließend in die Venloer und Krefelder Scholle (von W nach O), unterteilt (Abb. 2.1; u.a. Boersma *et al.*, 1981). Nach Nordwesten schließt sich der Holländische Zentralgraben an.

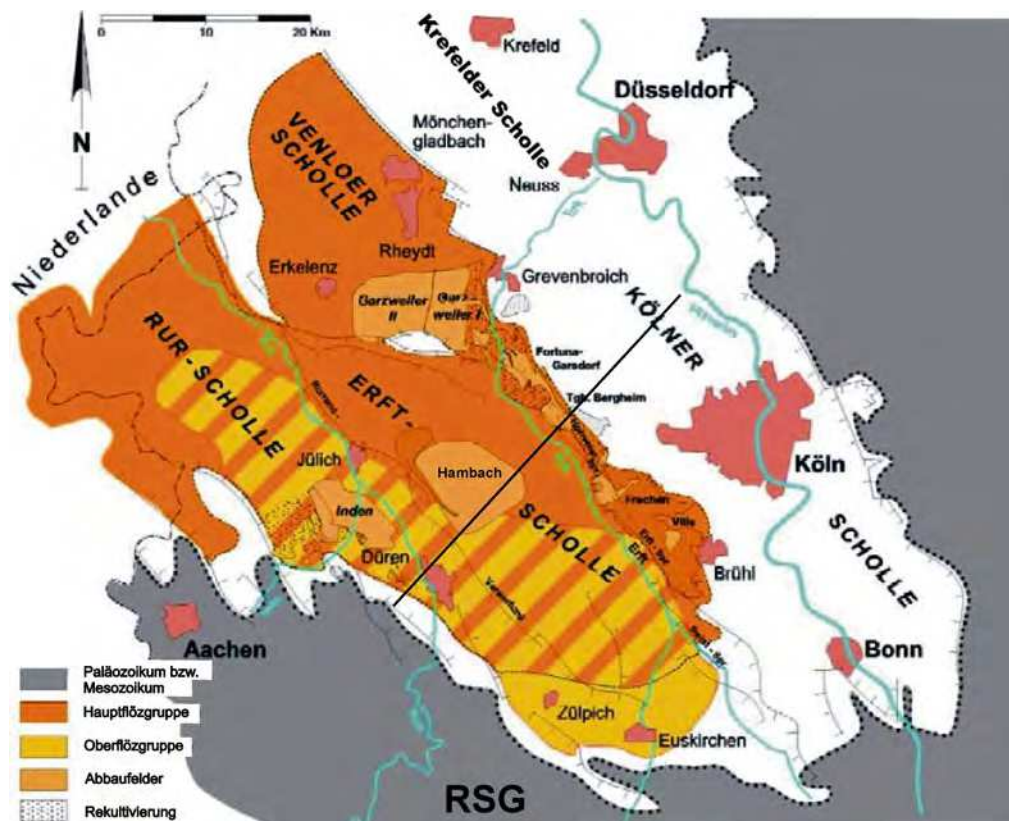


Abbildung 2.1: Verbreitung der Niederrheinischen Braunkohlelagerstätte in der Niederrheinischen Bucht mit der Lage großtektonischer Elemente, der Lage der Schnittpur des Profils in Abb. 2.2, aktiver bzw. ehemaliger Abbaufelder und Rekultivierungsflächen in der Niederrheinischen Bucht, RSG = Rheinisches Schiefergebirge (RWE Power AG; ergänzt).

Das tektonische Einsinken der Niederrheinischen Bucht beginnt an der Grenze Eozän/Oligozän und setzt sich teilweise noch heute fort (Ahorne, 1962; Becker und Asmus, 2005; Gebka *et al.*, 1999; Klostermann, 1988; Schäfer *et al.*, 2005; Ziegler, 1994). Im Oligozän ist die Absenkungsrate am größten, was zu einer großflächigen Transgression der Nordsee führt. Während der miozänen Hauptflözbildung verringert sich die Absenkung in der Niederrheinischen Bucht (Gliese und Hager, 1978; Hager, 1981). Es werden bis zu 270 m Torfablagerungen

akkumuliert, welche in das bis zu 100 m mächtige Hauptflöz umgewandelt werden. Während des Obermiozäns wird hauptsächlich auf der Rur-Scholle und der südlichen Erft-Scholle das bis zu 40 m mächtige Oberflöz gebildet (Abb. 2.1). Seit dem Obermiozän kommt es zur Kippung einzelner Schollen (Teichmüller, 1972). Das Meer zieht sich weiter nach Norden zurück und es gibt verstärkt Sedimentschüttungen aus dem Rheinischen Schiefergebirge, das in einer letzten großen Hebungsphase die heutige Morphologie erhält (Schäfer, 1994).

Die Erft-Scholle liegt zentral in der südlichen Niederrheinischen Bucht. Die Erft-Scholle sinkt im Anschluss an die Hauptflözbildung stärker ab und neigt sich seitdem nach NO (Düro *et al.*, 1977; Vogler, 1959). Aufgrund der Kippung ist die Basis der tertiärzeitlichen Schichtenfolge am Ostrand der Erft-Scholle bis zu 1300 m unter den Meeresspiegel abgesunken (Hager und Prüfert, 1988; Schäfer, 1994). Diese wird im Westen durch die NW-SO streichende Rurand-Verwerfung von der Rurscholle und im Osten durch das Horremer-, Erft und Swist-Sprung-System von der Kölner Scholle getrennt. Im Norden begrenzt der O-W verlaufende Jackerather Horst die Erftscholle (Quitow, 1966). Die markantesten Störungen sind die Rur- und Erftstörung, die je mit ca. 70° nach SW einfallen (Schäfer *et al.*, 2004). Weitere Verwerfungen im Gewinnungsgebiet des Tagebaus Hambach, der im zentralen Bereich der Erftscholle liegt, sind der Güstener Hof/Werhahn-, der Steinstraßer-, der Etzweiler- und der Elsdorfer-Bürge-Sprung. Diese verlaufen parallel zur NW-SO-Ausrichtung des Generalstreichens der südlichen Niederrheinischen Bucht. Die Störungen werden zur Oberfläche hin generell steiler (Knufinke und Kothén, 1997). Die Verwurfshöhen variieren im Abbaubereich zwischen 0,5 und 90 m und klingen in der Regel vom Liegenden zum Hangenden aus (Becker und Asmus, 2005; Gliese, 1977b). Die Schichten fallen überwiegend mit ca. 3° nach Nordosten ein.

2.1 Das präpaläogene Grundgebirge

Das Grundgebirge besteht aus paläozoischen und mesozoischen Gesteinen, wie sie auch in der Umgebung der Niederrheinischen Bucht aufgeschlossen sind (Hilden und Thiermann, 1988; Meyer, 1994). Älteste durch Bohrungen belegte Gesteine sind devonischen und karbonischen Alters (Erkundungsbohrungen RWE Power AG; Ribbert und Wrede, 2005). Mesozoische Gesteine treten untergeordnet auf und grenzen im Nordosten und im Südwesten an die Niederrheinische Bucht (Naeth *et al.*, 2004; Ribbert und Wrede, 2005).

2.2 Paläogenes, neogenes und quartäres Deckgebirge

Die zentrale Niederrheinische Bucht ist mit bis zu 1300 m mächtigen tertiären und bis zu 100 m mächtigen quartären Sedimenten aufgefüllt (Abb. 2.2; Becker und Asmus, 2005). Die Sedimente sind durch einen Wechsel von marinen und terrestrischen tonigen bis sandigen und kiesigen Ablagerungen geprägt. Das Einsinken der Niederrheinischen Bucht variiert in unregelmäßigen Abständen zwischen Zeiten schneller Subsidenz mit Beträgen zwischen 5 bis 10 mm/Jahr und zwischenzeitlichen Ruhephasen.

Die lithostratigraphische und hydrogeologische Gliederung der tertiären Ablagerungen in der Niederrheinischen Bucht beruht auf der Schichteinteilung nach Schneider und Thiele, 1965 (Abb. 2.3). Es werden wasserleitende und wasserstauende Horizonte unterschieden und durchnummeriert (*Schneider/Thiele-Zahlen*). Innerhalb dieser geologischen Schichten werden einzelne Horizonte durch Buchstaben ergänzt, z.B. entspricht Horizont 7 den *Inden-Schichten* und Horizont 7A dem ältesten Horizont der *Inden-Schichten*. Im Lagerstättenmodell der RWE Power AG werden diese Horizonte weiter in rollige und bindige Sedimente sowie Braunkohle unterteilt. Demnach entspricht der Horizont 7A100 einem Tonhorizont und der Horizont 7A200 einem hangenden Sandhorizont (Abschnitt 2.5.2).

Die tertiären und quartären Sedimente der Niederrheinischen Bucht sind und werden noch umfassend erforscht, die Erkenntnisse sind in zahlreichen Publikationen veröffentlicht (u.a. Gebka *et al.*, 1999; Schäfer *et al.*, 2005 sowie darin zitierte Publikationen). Es folgt eine kurze Darstellung der Beckenfüllungen mit Schwerpunkt in der zentralen bis südwestlichen Niederrheinischen Bucht und der Entstehung der Rheinischen Braunkohlenformation. Der Fokus ist auf die obermiozänen Hangendschichten (*Inden-Schichten*) des Hauptflözes gerichtet.

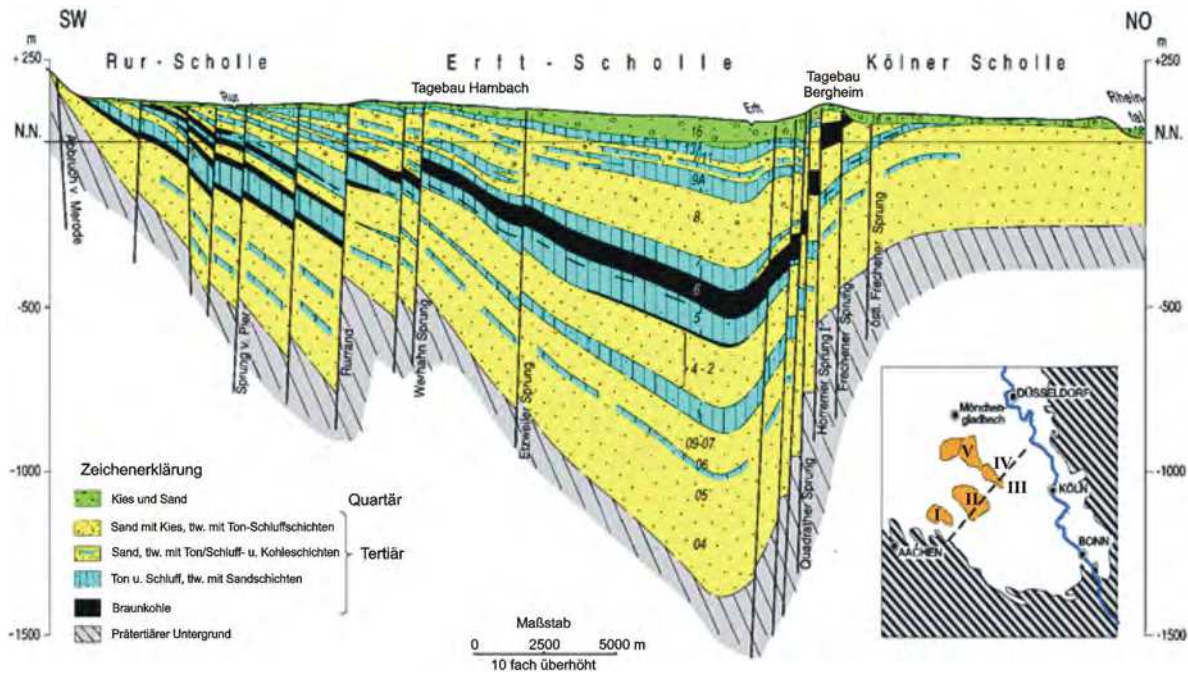


Abbildung 2.2: SW-NE Profil durch die Niederrheinische Bucht mit Lage des Tagebaus Hambach; Übersichtsplan mit Schnittpur und aktueller bzw. ehemaliger Tagebaue: I = Tagebau Inden, II = Tagebau Hambach, III = ehemaliger Tagebau Bergheim, IV = ehemaliger Tagebau Fortuna, V = Tagebaue Garzweiler I, II (RWE Power AG; ergänzt).

2.2.1 Paläozän

An der Wende Kreide/Känozoikum zieht sich die Nordsee in den nordwestlichen Teil der Niederrheinischen Bucht zurück (Klostermann, 1988). Es werden die *Hückelhovener* und *Houthemer Schichten* abgelagert. Es folgen die oberpaläozänen marinen *Heerser Sande*, die nach Süden in die terrestrischen *Landener Tone* übergehen.

2.2.2 Eozän

Unter überwiegend tropischen Klimabedingungen werden in der südlichen Bucht die präkänozoischen Gesteine bereits seit der Kreide tiefgründig zu der *Mesozoisch-tertiären Verwitterungsdecke* chemisch verwittert. Während der anhaltenden Regressionsphase dominieren nach Teichmüller (1972) Erosionsprozesse in der Niederrheinischen Bucht und es kommt zu einer Schichtlücke. Im obersten Eozän folgen sandig-fluviatile Ablagerungen der *Ratheim-Schichten*. Im Süden der Bucht werden zeitgleich die marinen und limnischen *Antweiler Schichten* abgelagert.

2.2.3 Oligozän

Zu Beginn des Oligozäns ist die südliche Niederrheinische Bucht ein flaches Küstengebiet (Klostermann, 1983). Dies ändert sich während einer transgressiven Phase, die bis ins Ober-

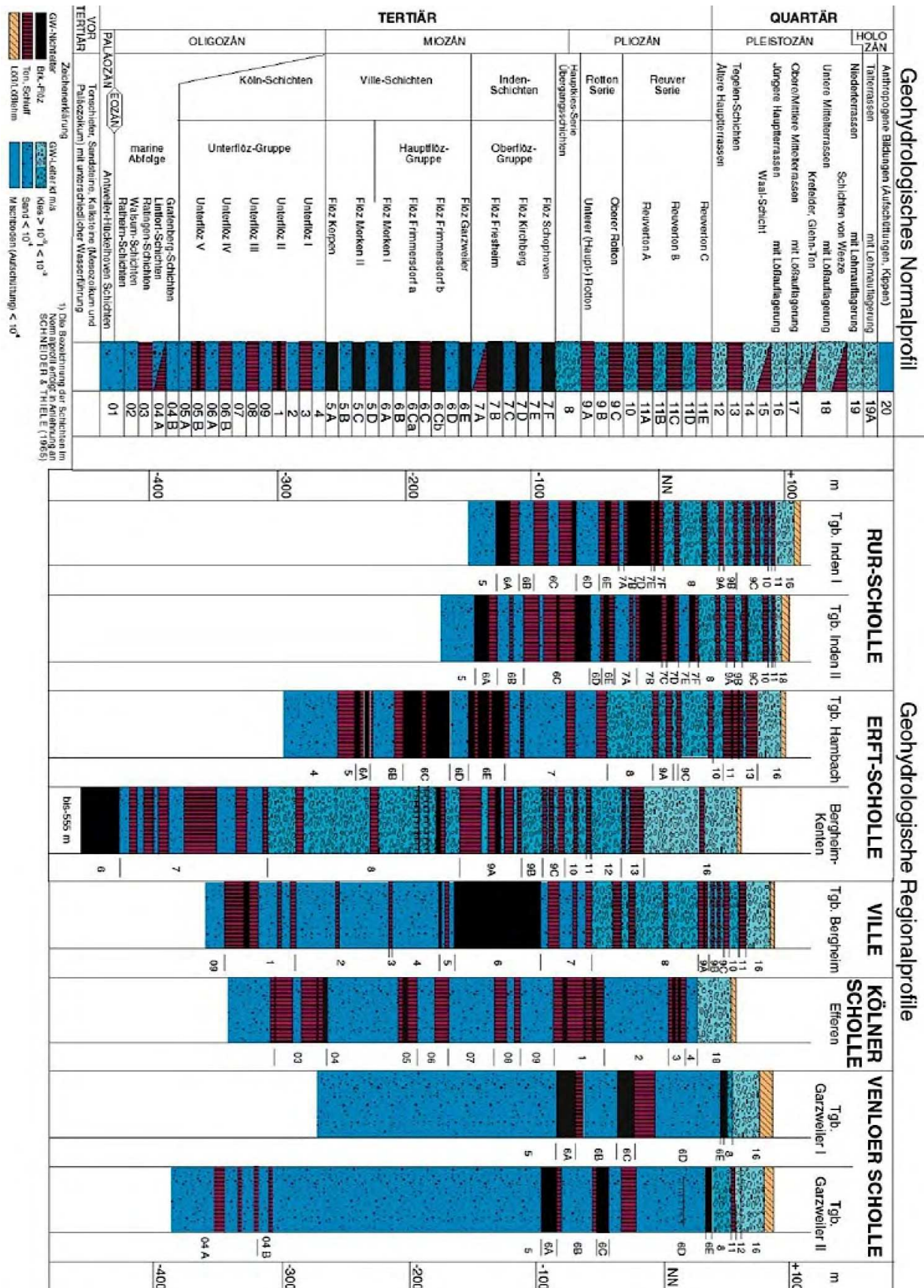


Abbildung 2.3: Übersicht der Schichten nach Schneider und Thiele (1965) im Rheinischen Braunkohlenrevier (RWE Power AG).

oligozän andauert (Teichmüller, 1972). Mit einsetzender vulkanischer Tätigkeit im Siebengebirge und der Hebung des Rheinischen Schiefergebirges entwickelt sich der heutige Schollenbau der Niederrheinischen Bucht (Ziegler, 1990). Im Rupelium wird die Bucht vollständig von der Nordsee bedeckt. Zeitweise erreicht das Meer zwischen Düren und Aachen den Nordrand der Eifel und dringt kurzzeitig bis in den Bonn-Siegburger Raum vor (Klostermann, 1988; Schäfer, 1994; Sissingh, 2003; Quitzow, 1971). Während sechs Zyklen aus Meerestrans- und regressionen kommt es in den flachen Küstenebenen abwechselnd zu sandigen Ablagerungen und Moorbildungen eines Deltasystems (Hager und Prüfert, 1988). Aus diesen entstehen die Braunkohlenflöze der Unterflöz-Gruppe. An der Wende Oligozän/Miozän führt eine länger anhaltende Regression zum Hiatus zwischen den *Kerpener Sanden* und dem Flöz Kerpen. Die mittlere Jahrestemperatur liegt während des Oligozäns bei etwa 16°C (Utescher *et al.*, 2000).

2.2.4 Miozän

Bis ins Miozän entwickelt sich ein subtropisches Klima. Die mittlere Jahrestemperatur liegt zwischen 16 und 21°C bei einer mittleren Jahresniederschlagsmenge von ca. 1300 mm (Utescher *et al.*, 2000). Während einer Phase geringerer tektonischer Aktivität senkt sich die Niederrheinische Bucht langsamer ab (Schäfer *et al.*, 2005). Gleichzeitig verringern sich die Hebung des Rheinischen Schiefergebirges und die Sedimentzufuhr in die Bucht. Es bildet sich eine großflächige, küstennahe Moorlandschaft, die im Süden von Flüssen und im Norden durch wiederholte kleinere Meeresvorstöße während einer übergeordneten regressiven Phase geprägt ist (Hager und Prüfert, 1988; Zagwijn, 1989). Abbildung 2.4 gibt die generalisierten Küstenverläufe für Unter-, Mittel- und Obermiozän wieder (Teichmüller, 1972).

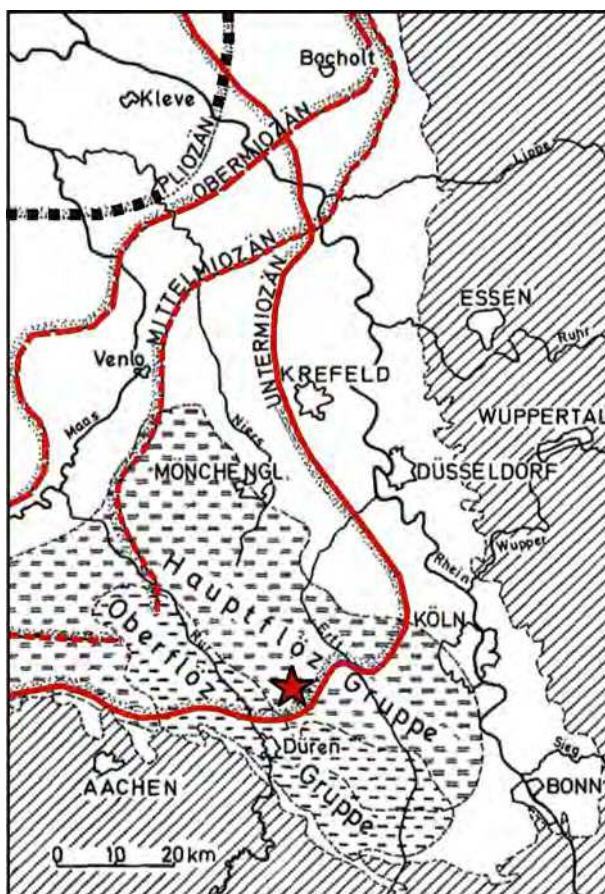


Abbildung 2.4: Generalisierte Küstenverläufe während des Unter-, Mittel- und Obermiozäns und Pliozäns, Lage des Tagebaus Hambach ist markiert (Teichmüller, 1972; ergänzt).

2 Geologie

In der Gegend von Bergheim kommt es während einer Zeitspanne von ca. 9 Ma nach Hager (1977) bzw. von 12 Ma nach Gliese (1971) zur Akkumulation von etwa bis zu 270 m Torf, der zu dem heute bis zu 100 m mächtigen Hauptflöz (Ville-Schichten) umgewandelt wird (Hager, 1993). Das Hauptflöz wird durch Ablagerungen eines Flusssystems im Südwesten und durch zwei Transgressionen im Norden in die Flöze Morken, Frimmersdorf und Garzweiler aufgespalten. Im Verlauf der Hauptflözbildung verlagert das Flusssystem seinen Verlauf von der zentralen Achse der Niederrheinischen Bucht nach Südwesten an den Rand der Eifel. Das Flusssystem durchquert aus Süddeutschland kommend das Rheinische Schiefergebirge und bildet einen Vorläufer des Rheins (Quitow, 1974; Hager, 1977). Untersuchungen des Schwermineralspektrums von Boenigk (1981) bestätigen dies. Der Ur-Rhein fließt im Südwesten durch das Mooregebiet und mündet nach Gliese (1977b) westlich des Tagebaus Hambach in ein großes Delta (Abb. 2.5). Dies führt zu einer Vergrößerung des Ville-Moors im Nordosten des Flusslaufs. Nach Gliese (1977a) verläuft die obermiozäne Küstenlinie weiter südlich als von Teichmüller (1972) angenommen.

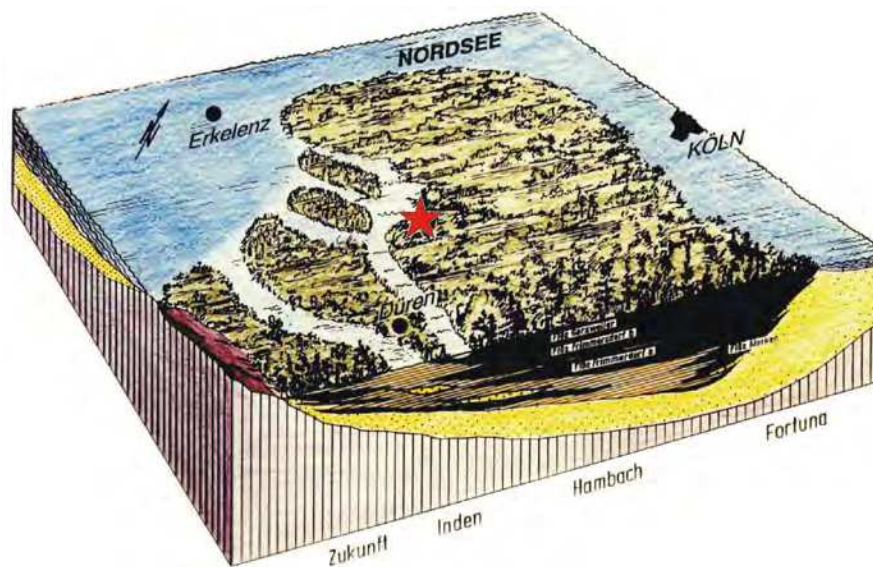


Abbildung 2.5: Moorlandschaft und Küstenverlauf in der südlichen Niederrheinischen Bucht gegen Ende der Hauptflözbildung. Die Lage des Tagebaus Hambach ist gekennzeichnet (RWE Power AG; ergänzt).

Die Torfakkumulation wird nach Lücke *et al.* (1999) vor 11.9 Ma, nach Schäfer *et al.* (2005) vor 11.2 Ma und nach Gebka *et al.* (1999) vor 10.5 Ma durch die Schüttung fluviatiler Sedimente beendet. Gleichzeitig ändert sich am Ende der Hauptflözbildung durch einen atlantischen Kälteeinbruch kurzzeitig das Klima (Zagwijn und Hager, 1987). Am Nordostrand der Eifel setzt sich das gesamte Schichtpaket der Hauptflözgruppe aus fluviatilen Sedimenten zusammen (Gliese, 1977a; Hager, 1993).

Die mittlere Jahresdurchschnittstemperatur während der Ablagerung der *Inden-Schichten* liegt nach Schwarzbach (1966); Lücke *et al.* (1999); Utescher *et al.* (2000) bei ca. 15 bis 16°C und die mittlere jährliche Niederschlagsmenge liegt nach Utescher *et al.* (2000, 2002) bei ca. 1250 mm. Die niedrigere mittlere Jahresdurchschnittstemperatur wird durch kältere Wintermonate bedingt. Ungeachtet dessen herrscht demnach im Oberen Miozän ein weitgehend konstant warmes, humides Klima.

2.2.5 Obermiozäne *Inden-Schichten*

Chronostratigraphisch werden die obermiozänen *Inden-Schichten* nach DIN 21919-3 in die Stufe *Tortona* gestellt, die in Anlehnung an Schneider und Thiele (1965) lithostratigraphisch in die Lagen 7A bis 7F unterteilt wird (Abb. 2.6).

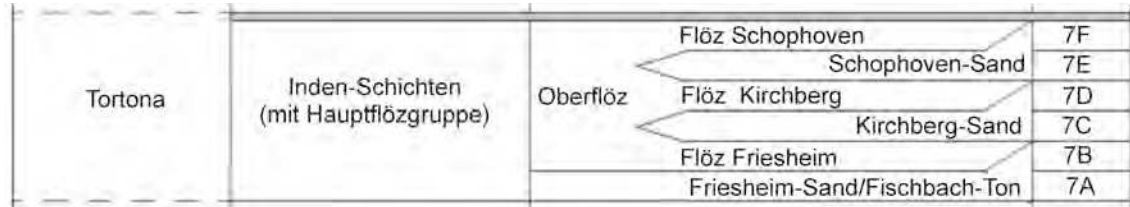


Abbildung 2.6: Stratigraphische Gliederung der *Inden-Schichten* im Rheinischen Braunkohlenrevier nach DIN 21919-3.

Zu Beginn der *Inden-Schichten* (*Fischbach-Schichten*, *Indener Schichten*, Oberflözgruppe) kommt es nach Hermanns (1991) und Wutzler (2000) zu einer erneuten Meeresstransgression bis in den nördlichen Bereich des Tagebaus Hambach. Ihre Aussagen stützen sich auf Bohrspuren mariner Muscheln am Top des Flözes Garzweiler. Marine Sedimente sind weiter im Westen auf der Rurscholle im Tagebau Inden (7A) überliefert (Boersma, 1991). Für den zentralen und südlichen Bereich des Tagebaus Hambach gibt es (bislang)¹ keine dokumentierten Vorkommen mariner Sedimente. Durch Ashraf *et al.* (1997) ist marines Plankton in einem nördlich des Tagebaus angrenzenden Gebietes für den Horizont 7F dokumentiert.

Nach Abraham (1994) sind für die folgenden Schichten meist erosive Basisflächen charakteristisch. Insbesondere in das Flöz Garzweiler und in die Tonlagen der *Inden-Schichten* sind teilweise tiefe, überwiegend sandgefüllte Rinnen eingeschnitten. Vor allem ist die Basis der *Inden-Schichten* durch Diskontinuitäten und Erosionsflächen in den Sedimenten geprägt (Utescher *et al.*, 2002). An der Basis dominieren Sedimente eines mäandrierenden Flusssystems, während nach Gliese und Hager (1978) in den stratigraphisch jüngeren Bereichen verzweigte Flüsse vorherrschen. Dies konnte u.a. 2012 im Süden der 6. Sohle durch eine große Rinnenstruktur am Top des Flözes Garzweiler bestätigt werden (Abb. 2.7).



Abbildung 2.7: Sandgefüllte Rinne am Top des Flözes Garzweiler (Horizont 6E) im Süden der 6. Sohle (September 2012).

¹ abgesehen von Abraham (1994) beschriebene 2.4 m mächtige marine Sande, die direkt dem Flöz Garzweiler aufliegen (Abschnitt 2.5, Seite 22)

2 Geologie

In der südwestlichen Niederrheinischen Bucht findet in einem flachen Küstengebiet großflächig Moorbildung statt (Abb. 2.8; Kothén, 1997; Schäfer *et al.*, 1997). Östlich des Moorgebietes verläuft der Ur-Rhein. Während einer Zeitspanne von ca. 2 Millionen Jahren nach Hager (1993) und Kothén (1997) bzw. von 2,5 bis 3,5 Millionen Jahren nach Gebka *et al.* (1999) wird die bis zu 40 m mächtige Oberflözgruppe abgelagert. Klimatische Rahmenbedingungen sind eine mittlere Jahrestemperatur von ca. 15 bis 16°C und eine mittlere jährliche Niederschlagsmenge von 1000 bis 1300 mm (Gebka *et al.*, 1999; Utescher *et al.*, 2000). Der enorme Reichtum an Blättern, Früchten, Samen, Pollen und Sporen der Oberflözgruppe entspricht dem der Hauptflözgruppe (Schäfer, 1994). Im Westen und Osten spaltet das Oberflöz in die Flöze Friesheim, Kirchberg und Schophoven auf. Die Zwischenmittel bestehen aus Sand, Schluff und Ton. Faunenreste sind in den Sedimenten selten erhalten geblieben und wahrscheinlich durch Huminsäuren ehemaliger, regional geringmächtiger und begrenzter Torfmoore und Feuchtwälder zersetzt worden (Schäfer, 1994). Die Kompaktion und die daraus resultierende Setzung des angrenzenden mächtigen Torfpaketes ist im östlichen Bereich des Hauptflözes größer als auf der westlicher gelegenen Rur-Scholle und wird durch die angelieferte Sedimentfracht des Ur-Rheins begünstigt. Mit der Oberflözgruppe im Westen können die klassischen Ablagerungen der *Inden-Schichten* weiter im Osten der südlichen Niederrheinischen Bucht korreliert werden (Hager, 1968; Mohr, 1984).

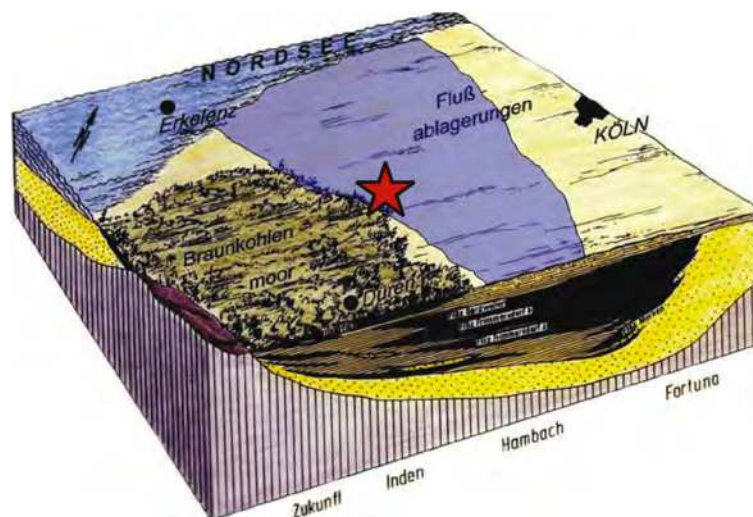


Abbildung 2.8: Moorlandschaft, Küstenlinie und Verlauf des Flusssystems in der südlichen Niederrheinischen Bucht während der Oberflözbildung. Die Lage des Tagebaus Hambach ist gekennzeichnet (Kothén, 1997; ergänzt).

Der Ur-Rhein vergrößert sein Einzugsgebiet über den Südrand des Rheinischen Schiefergebirges hinweg und verlagert seinen Verlauf vom Westen der Niederrheinischen Bucht zurück in ihr Zentrum (Gliese, 1977a). In der Niederrheinischen Bucht kommt es während verstärkter Subsidenz zur vermehrten Zufuhr fluviatiler Sedimente (Abb. 2.8; Boenigk, 1981; Hiss *et al.*, 2005; Schäfer *et al.*, 2004). Während der Torfkompaktion und einsetzender Sedimentüberdeckung nimmt die tektonische Aktivität in der Niederrheinischen Bucht zu. Die Torfsetzung und die einsetzende Schollenkipfung wirken sich besonders auf die Sedimentation in der Erft-Scholle aus. Der Ur-Rhein tritt im südlichen Bereich der Scholle in die Bucht ein und sedimentiert auf den Torfflächen zuerst seine grobe Sedimentfracht. Die Schwebfracht wird weiter flussabwärts bis über die Rurand-Verwerfung hinweg auf die nordwestliche Rurscholle transportiert und in einem Delta abgelagert (Hager und Prüfert, 1988). Der Ur-Rhein des obermiozänen Flusssystems verläuft entlang der zentralen Achse der Niederrheinischen Bucht.

Die Niederrheinische Bucht ist im Obermiozän eine flache Küstenebene, die von dem eingebneten paläozoischen Grundgebirge umgeben ist. Die seit der Kreide starker tropischer bis subtropischer Verwitterung ausgesetzten Gesteine ragen nur um ca. 50 m über die Niederrheinische Ebene hinaus. Die größten morphologischen Erhöhungen im Hangenden der *Inden-Schichten* (Horizont 7F) sind nach Gebka *et al.* (1999) die über 200 m hohen Siebengebirgsvulkane, bevor mit Beginn des Pleistozäns durch erneut einsetzende Tektonik das Rheinische Schiefergebirge angehoben wird (Plosch, 1994).

Eine erstmalige, detaillierte Beschreibung der klastischen Hangendschichten des Hauptflözes erfolgte durch Philipp und Weyland (1934). Entsprechend der Typlokalität der Braunkohlengrube Fischbach bei Horrem, ca. 15 km östlich des Tagebaus Hambach², nannten Philipp und Weyland (1934) dieses stratigraphische Schichtglied *Fischbach-Schichten*. Der Begriff *Fischbach-Schichten* wird synonym für die fluviatil geprägten Teile der *Inden-Schichten* bzw. überwiegend für die Verbreitung dieser auf der Erft-Scholle verwendet. Die Zuordnung der Stratigraphie der *Fischbach-Schichten* gemäß den *Schneider/Thiele-Zahlen* ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Eine Übersicht der Fazies der *Inden-Schichten* erfolgt in Tabelle 2.1.

SANDE ÜBER BLAUTON	}	FISCHBACH-SCHICHTEN		7e
ÖBERER BLAUTON				7d
SANDE IM BLAUTON				7c
ÖNTERER BLAUTON				7b
SANDE ÖNTER BLAUTON				7a

Abbildung 2.9: Zuordnung der Schichtglieder der *Fischbach-Schichten* nach Philipp und Weyland (1934) zu den *Schneider/Thiele-Zahlen* der *Inden-Schichten* im Rheinischen Braunkohlenrevier; gepunktet = überwiegend sandige Sedimente, gestreift = überwiegend tonige Sedimente (Schneider und Thiele, 1965).

Die *Inden-Schichten* bestehen nach Philipp und Weyland (1934) aus einer 45 bis 50 m mächtigen und nach Hager (1968) aus einer bis zu mehr als 100 m mächtigen Wechselfolge von Sanden und Tonen und nach Schneider und Thiele (1965) aus einer bis zu 100 m mächtigen Abfolge aus Tonen, dem sogenannten *Blauton*, Fein- und Mittelsanden sowie stellenweise geringmächtigen Flözen. Im Osten liegen die Sande diskordant auf dem Hauptflöz und nach Philipp und Weyland (1934) kommen auch Kieslagen vor. Die Sande im östlichen Verbreitungsgebiet sind diagonal geschichtet. Lokal treten Rinnen mit größeren Sandfüllungen auf (Philipp und Weyland, 1934). In den Sanden sind aufgearbeitete Kohlestücke des Hauptflözes eingelagert (Philipp und Weyland, 1934). Philipp und Weyland (1934) schließen daraus, dass es nach der Torfakkumulation zu Sedimentablagerungen kam, bevor die *Fischbach-Schichten*, einer ausgeprägten Erosionsdiskordanz folgend, abgelagert wurden. Die Tone sind teilweise humos ausgebildet, meist als flache Linsen in die Sande zwischengeschaltet und enthalten nach Philipp und Weyland (1934) gelegentlich Toneisensteinseptarien. Zwischen den *Fischbach-Schichten* und der *Hauptkies-Serie* ist nach Philipp und Weyland (1934) häufig noch eine Tonlage ausgebildet.

Prange (1958) beschreibt für das Deckgebirge im Erftbecken den *Türnicher Ton*, der erosiv auf dem Hauptflöz abgelagert wurde. Der *Türnicher Ton* ist ein fetter, schichtungsloser, blaugrüner Ton, der teilweise (Grube Berrenrath-West) wieder erodiert wurde (Prange, 1958). Der *Türnicher Ton* war als ein ca. 12 m mächtiges basales Tonpaket der *Inden-Schichten* im Profil Tagebau Frechen aufgeschlossen (Mohr, 1984). Der *Türnicher Ton* wird nach Mohr (1984) auf Grund der Florenfunde als Ablagerung in einem Flachwasserbereich gedeutet. Auf diesen grauen Ton folgen die ca. 20 m mächtigen *Fischbach-Schichten*, die im Liegenden sandig ausgebildet

²später Teil des ehemaligen Tagebaus Fortuna-Süd

sind und im Hangenden aus einem 11 m mächtigen grauen Tonpaket bestehen. Die Sande mit zwischengeschalteten Kies- und Tonlagen sind teilweise schräggeschichtet (Mohr, 1984). Das Tonpaket ist an der Basis teilweise geschichtet, enthält Blattreste sowie eine kohlig-humose Schicht, während das Top als gefügeloser Ton ausgebildet ist (Mohr, 1984).

Tabelle 2.1: Übersicht der Fazies der *Inden-Schichten* im Tagebau Hambach und Umgebung.

Herkunft	Horizont ^a	Fazies	Quelle
Rheinisches Revier ^b	7	fluviatil	Philipp und Weyland, 1934
Rheinisches Revier ^b	7	fluviatil	Prange, 1958
Rheinisches Revier ^b	7A	fluviatil	Boersma <i>et al.</i> , 1981
Rheinisches Revier ^b	7A und 7B/D ^c	lakustrin (küstennah)	Boersma <i>et al.</i> , 1981
Tagebau Hambach	7F	fluviatil	Eckardt, 1984
Tagebau Hambach	7D und 7F	Flusssystem, Delta-Ästuargebiet	Rosenberg, 1990
Tagebau Hambach	7	fluviatil, küstennahes Überflutungsgebiet	Ashraf und Mosbrugger, 1995
Tagebau Hambach	7	fluviatil, lakustrin (7A küstennah)	Hermanns, 1991
Tagebau Hambach	7	Flusssystem (7A im Norden küstennah)	Abraham, 1994
Tagebau Bergheim	7D und 7F	fluviatil, Delta-Ästuargebiet	Rosenberg, 1990
Tagebau Frechen	<i>Fischbach-Schichten</i> 7B-7F ^c	stagno-fluviatil bis lakustrin, Flachwasser	Mohr, 1984
Tagebau Frechen	<i>Türnicher Ton</i> 7A ^c	Flachwasser	Mohr, 1984
Tagebau Inden	6E ^d	küstennahe Sümpfe bzw. Moore, fluviatil	Rosenberg, 1990

a) *Schneider/Thiele-Zahlen*; b) entspricht dem Südwesten der Niederrheinischen Bucht

c) *Schneider/Thiele-Zahlen* zugeordnet durch Verfasser; d) Ton im Hangenden des Flözes Garzweiler

Der hangende *Fischbachton* ist in einem stagno-fluviatilen bis lakustrinen Bereich abgelagert worden, in dem nach Mohr (1984) auch Altarmablagerungen vorkommen. Die Floren-funde sind bis auf wenige Dinoflagellaten an der Basis des *Türnicher Tons* ausschließlich Süßwasserformen (Mohr, 1984). Die *Fischbach-Schichten* liegen erosiv und deutlich diskordant auf dem *Türnicher Ton* oder auf der Kohle. Nach Prange (1958) bestehen die *Unteren Fischbach-Schichten* überwiegend aus Feinkiesen und Sanden, die *Oberen Fischbach-Schichten* aus Ton, in dem häufig steilrandige Rinnen ausgebildet sind. Diese rinnenförmige Lagerung der massigen, grünen Tone wird durch einen raschen seitlichen Fazieswechsel einer fluviatilen Sedimentation gedeutet (Prange, 1958).

Obermiozäne Sande und Tone des Deckgebirges nennen Quitzow und Düro (1962) *Fischbach-Schichten*, auf die im Hangenden pliozäne Sande, Kiese und Tone der *Kieseloolith-Schichten* (*Hauptkies-Serie*) folgen. Nach Schneider und Thiele (1965) stellen der *Untere Blauton* und die *Fischbach-Schichten* ein Äquivalent des Flözes Friesheim (Horizont 7B) und der *Oberere Blauton* ein Äquivalent des Flözes Kirchberg (Horizont 7D) dar. Boersma *et al.* (1981) geben für die *Inden-Schichten* ein fluviatiles Ablagerungsmilieu an und interpretieren den *Türnicher Ton* und den *Blauton* als lakustrine, küstennahe Ablagerungen.

Nach Gliese (1977b) wird die untere Hälfte der *Inden-Schichten* im Nordosten des Abbaufeldes des Tagebaus Hambach aus Tonen und Schluffen mit vereinzelt, geringmächtigen Sandlagen aufgebaut. Nach Südwesten nehmen mit wachsender Entfernung vom zentralen Bereich der Erftscholle die sandigen Einschaltungen zu. Die *Inden-Schichten* erreichen im Nordosten des Abbaufeldes (Tagebau Hambach) 90 bis 120 m und im SW 25 bis 70 m Mächtigkeit (Gliese, 1977b).

Ashraf und Mosbrugger (1995) interpretieren die bis zu 120 m mächtig ausgebildeten *Inden-Schichten*³, in einer Bohrung unmittelbar westlich des Tagebau Hambachs gelegen, als eine Abfolge von gestapelten Flussrinnen und Überflutungsebenen eines küstennahen Tieflandes mit teilweise Boden- und Moorbildungen. Im unteren Abschnitt gibt es möglicherweise einen marinen Einfluss, der sich wahrscheinlich auf den nördlichen Tagebaubereich beschränkt (Abb. 2.15). Im oberen Abschnitt gibt es Sedimente, die weiter entfernt von dem Flusssystem, z.T. lakustrin, abgelagert wurden. Der Interpretation von Ashraf und Mosbrugger (1995) nach sind die ca. 94 m mächtigen, überwiegend sandig ausgebildeten *Inden-Schichten* im nördlichen Abbaubereich aus mächtigen Ablagerungen eines gering mäandrierenden bis möglicherweise verzweigten Flusssystems aufgebaut.

2.2.6 Pliozän

Nach Utescher *et al.* (2000) endet an der Grenze Miozän/Pliozen vor 7.1 Ma die rheinische Braunkohlenformation. Das Klima wird kühler und das Meer zieht sich aus der Niederrheinischen Bucht zurück (Abb. 2.4). Es kommt zur Ablagerung von Sanden und Kiesen der *Hauptkies-Serie* (Horizont 8). Die Niederrheinische Bucht ist eine fluviatil geprägte Landschaft mit vereinzelt ausgebildeten Seen. Es werden die *Rotton-Serien* und die *Reuverten-Serien* abgelagert. Torfmoore und verlandete Seen bilden lokal geringmächtige Braunkohleflöze.

2.3 Quartär

Im Quartär kühlt das Klima zunächst weiter ab. An der Wende Pliozen/Pleistozän beginnt sich der Rhein in das nun schneller aufsteigende Rheinische Schiefergebirge weiter einzuschneiden. In der Niederrheinischen Bucht kommt es an den in Nordwest- bis Südost-Richtung durchziehenden Verwerfungen zu kräftigen Horizontal- und Vertikalverschiebungen der angrenzenden Schollen (Gebka *et al.*, 1999; Klostermann, 1988; Schäfer und Siehl, 2002; Schäfer *et al.*, 2005; Ziegler, 1994). Das Rheinische Schiefergebirge wird um mehr als 100 m angehoben (Gebka *et al.*, 1999). Es werden fluviatile Sedimente von Rhein und Maas sowie äolische Lössanwehungen abgelagert (Naeth *et al.*, 2004). Am Viersener Sprung sind im Süden der Bucht die quartären Sedimente um bis zu 80 m und im Norden um bis zu 40 m vertikal versetzt (Klostermann, 1988).

2.3.1 Pleistozän

Im Pleistozän kommt es zur Ablagerung der sandigen und kiesigen *Älteren Hauptterrasse*. Während Warmzeiten bilden mäandrierende Flüsse die tonig-schluffigen *Tegelen-Schichten*. Es folgen mächtige Sand- und Kiesablagerungen der *Hauptterrassenschotter* des riesigen Rheindeltas, das große Teile der heutigen Niederlande umfasst (Klostermann, 1988). Lokal sind die sandig bis tonigen *Waal-Schichten* ausgebildet. In die *Hauptterrassenschotter* ist das heutige Flussnetz eingeschnitten.

2.3.2 Holozän

Während des älteren Holozäns kommt es zur Sedimentation von Löss. Durch anthropogene Einflüsse bilden sich im jüngeren Holozän Kulturböden und vereinzelt Löss- und Dünenfelder aus (Klostermann, 1988).

³ nach Auswertung des Lagerstättenmodells

2.4 Regionale Vorkommen von Tonen, Siderit und Toneisenstein

Obwohl die Niederrheinische Bucht ausführlich untersucht, in vielen Tagebauen aufgeschlossen war bzw. ist (Abb. 2.10), und dies in zahlreichen Veröffentlichungen dokumentiert wurde, gibt es über Siderit- und Toneisenstein-Vorkommen nur wenige Berichte und Erkenntnisse. In der Regel sind diese deskriptiv oder stellen Ansätze zu ihrer Entstehung und Verbreitung dar. In Abschnitt 2.4.2 sind Vorkommen in der südlichen Niederrheinischen Bucht und angrenzender Gebiete aufgeführt. Hydrothermal gebildete Sideritvorkommen, welche beispielsweise im Rheinischen Schiefergebirge verbreitet sind, werden nicht berücksichtigt.

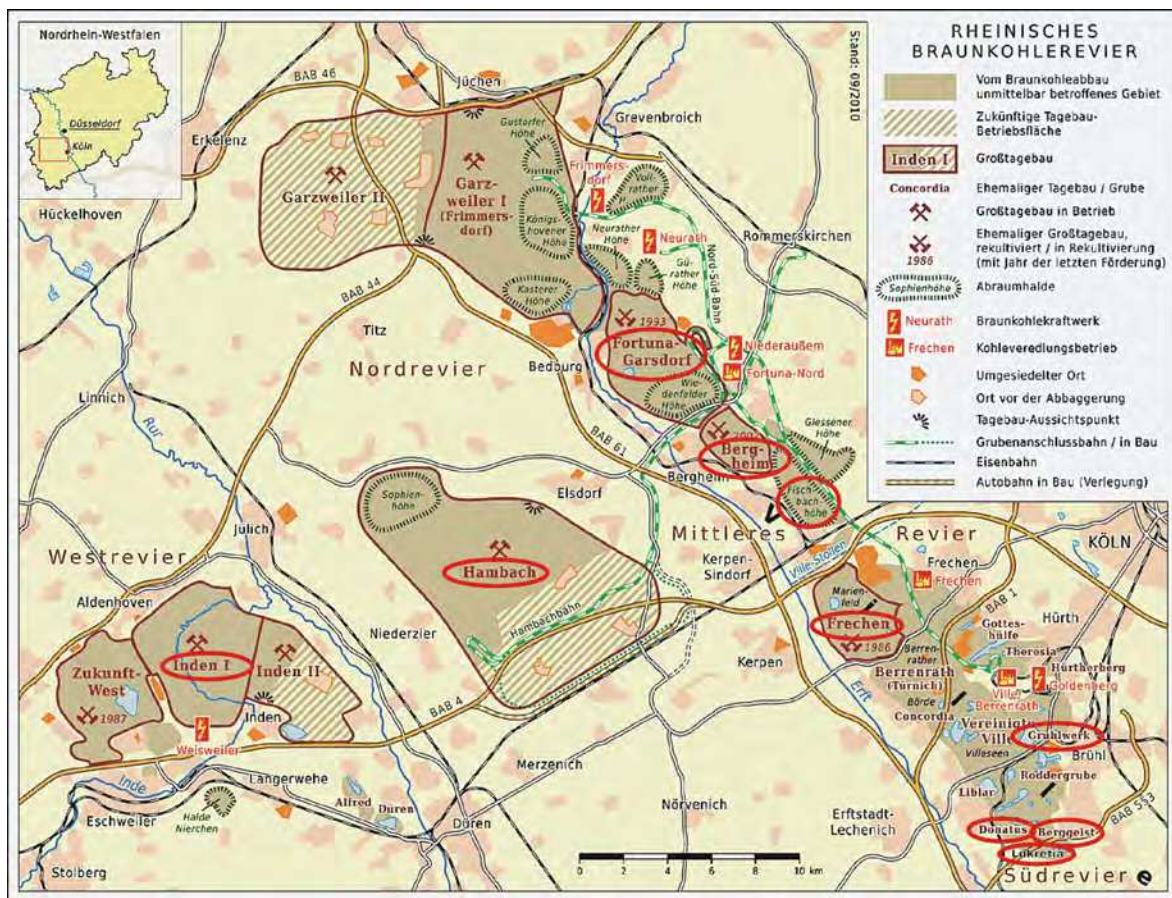


Abbildung 2.10: Übersichtskarte des 2500 km² großen Rheinischen Braunkohlenreviers; aktive und ehemalige Abbaufelder, auf die in dieser Arbeit Bezug genommen wird, sind gekennzeichnet (Römer, 2010; ergänzt).

Die Korrelation der Tonhorizonte innerhalb der *Inden-Schichten* ist durch unterschiedliche Beschreibungen und verschiedene Bearbeiter schwierig. Schneider und Thiele (1965) stellten die *Fischbach-Schichten* noch ins Pliozän und verwendeten für die stratigraphische Zuordnung der Tonhorizonte den Begriff *Blauton* (siehe auch Abschnitt 2.2.5, Seite 9). Der *Türnicher Ton* nach Mohr (1984) ist wahrscheinlich dem *Unteren Blauton* nach Schneider und Thiele (1965) gleichzusetzen und entspricht vermutlich dem Horizont 7A.

Untersuchungen von Tonen erfolgten meist lokal durch Diplomarbeiten und Dissertationen (Abschnitt 2.4.1; u.a. Hermanns, 1991; Kahnt, 1984; Rosenberg, 1990). Felix-Henningsen (1990) stellt eine genetische Beziehung zwischen Tonen der Niederrheinischen Bucht und dem Rheinischen Schiefergebirge als Liefergebiet her.

2.4.1 Tone in der südlichen Niederrheinischen Bucht

Vom Oligozän bis zu Beginn des Pleistozäns herrscht ein subtropisch bis gemäßigtes Klima mit chemischer Verwitterung. Die vorkommenden Tonminerale sind Produkte intensiver Verwitterung und Abtragung überwiegend paläozoischer Gesteine des Rheinischen Schiefergebirges (Felix-Henningsen, 1990; Wittke und Ashraf, 1987). Es gibt zwei Untertypen: (1) bis in das untere Miozän stärker intensive Verwitterung eines warm-feuchten Klimas mit Kaolinitdominanz und (2) bei etwas geringer Verwitterungsintensität mit intermittierenden, kurzen Lateritisierungsphasen vom Mittelmiozän bis ins Pliozän (Birkenhauer, 1970).

Die Tonvorkommen der südlichen Niederrheinischen Bucht können generell in (1) *Liegendtone*⁴ und in (2) *Hangendtone*⁵ unterschieden werden. Diese stratigraphische Unterteilung basiert auf Untersuchungen von Tonmineralvergesellschaftungen u.a. von Birkenhauer (1970), Felix-Henningsen (1990) und Hermanns (1991). Birkenhauer (1970) begründet die Unterteilung durch unterschiedliche Illit/Kaolinit-Verhältnisse der verschiedenen Einheiten, die durch sich verändernde Liefer- und Ablagerungsbedingungen beeinflusst werden. Zeitliche Trends lassen sich gut an den Illit/Kaolinit-Verhältnissen erkennen. In Tabelle 2.2 sind die Illit/Kaolinit-Verhältnisse untersuchter Tone zusammengestellt. Unberücksichtigt bleibt hierbei die übrige tonmineralogische Zusammensetzung, insbesondere identifizierte bzw. nicht identifizierte Wechsellagerungen mit einer Illitkomponente.

Tabelle 2.2: Illit/Kaolinit-Verhältnisse in der südwestlichen Niederrheinischen Bucht.

Herkunft	Stratigraphie	Illit/Kaolinit (Mittelwert)	Probenanzahl (n) (Variation)	Quelle
südl. NRB ^a	Oberpliozän	> 2:1	k.A.	Birkenhauer, 1970
Tgb. Bergheim	Reuverton (11)	4,6:1	n=23 (0,9:1 - 13,5:1)	Faßbender, 1991
Tgb. Hambach	Reuverton (11)	5,6:1	n=11 (2,6:1 - 15,4:1)	Faßbender, 1991
Tgb. Bergheim	7F	2,1:1	n=7 (1:1 - 2,6:1)	Rosenberg, 1990
Tgb. Hambach	7F	1,7:1	n=5 (1,3:1 - 2,1:1)	Rosenberg, 1990
Tgb. Bergheim	7F	2,9:1	n=2 (2,4:1 - 3,5:1)	Steller, 1991
Tgb. Bergheim	7D	1,6:1	n=7 (1,1:1 - 1,9:1)	Rosenberg, 1990
Tgb. Hambach	7D	2,5:1	n=4 (2,1:1 - 3:1)	Rosenberg, 1990
Tgb. Bergheim	7D	3,2:1	n=1	Steller, 1991
südl. NRB ^a	Untermiozän	1:1	k.A.	Birkenhauer, 1970
südl. NRB ^a	Oligozän	1:1	k.A.	Birkenhauer, 1970

Tgb. = Tagebau; a) südliche Niederrheinische Bucht; k.A. = keine Angabe

Beide Haupttonmineralzonen, Liegend- und Hangendtone, können mit der Abtragung/Umlagerung der beiden Hauptzonen (Solum und Saprolith) der mächtigen Verwitterungsbildungen der *Mesozoisch-tertiären Verwitterungsdecke* (MTV) nach Felix-Henningsen (1990) korreliert werden. Die Tone der Hangendschichten sind geprägt durch deutliche Wechsel in der lateralen und vertikalen Schichtausbildung (Hermanns, 1991).

⁴ Tone in den Liegendschichten des Hauptflözes

⁵ Tone in den Hangend-/Deckschichten des Hauptflözes

Die Liegendtone (älter als Horizont 6/Hauptflöz) wurden in einem brackisch-marinen Milieu abgelagert, während die feinklastischen Sedimente der Hangendschichten (Horizont 7 und jünger) überwiegend in fluviatilen Überflutungsebenen sedimentiert wurden (Hermanns, 1991).

Tone des Horizontes 6E im Tagebau Inden sind nach Rosenberg (1990) Ablagerungen eines Moor- oder Sumpfgebietes mit periodischen Einschaltungen von Hochflutsedimenten eines nahen Flusssystems. Als Ablagerungsmilieu des Flusssystems gibt Rosenberg (1990) ein Delta- bis Ästuargebiet an, welches während der *Inden-Schichten* zumindest für die Horizonte 7D und 7E in den Tagebauen Hambach und Bergheim faziell gleich ausgebildet ist.

Für die Hangendschichten der südlichen Niederrheinischen Bucht gibt Hermanns (1991) ein fluviatiles Ablagerungsmilieu in einem Küstentiefland an. Dies belegt er durch hohe Grundwasserstände, die er aus bearbeiteten Tonprofilen ableitet. Er hält Sturmfluten für möglich, die kurzfristig das Tiefland überschwemmt haben könnten.

Liegendtone

Die Liegendtone sind durch die Tonminerale Kaolinit, Illit und untergeordnet Chlorit gekennzeichnet (Hermanns, 1991; Tabelle 2.3).

Oligozäne und untermiozäne Tone haben Illit/Kaolinit-Verhältnisse von $\approx 1:1$ (je 0.3 bis 0.5 g/g Illit und Kaolinit; Birkenhauer, 1970). Ähnliche Tonmineralvergesellschaftungen werden von Birkenhauer (1970) für die Zwischenmittel des Hauptflözes angenommen. Im Tagebau Inden haben tonige Zwischenmittel des Horizontes 6E bei einer mittleren Zusammensetzung von 0.49 g/g Illit und 0.46 g/g Kaolinit (Mittelwerte von 15 Proben) ein Illit/Kaolinit-Verhältnis von nahezu 1:1 (Rosenberg, 1990).

In tektonischen Becken des Westerwaldes kommen in oligozänen Tonvorkommen überwiegend Kaolinit und Muskovit⁶ und untergeordnet Montmorillonit und Vermikulit vor (Seyhan, 1969). Eisenreiche Tone haben nach Seyhan (1969) Fe_2O_3 /Hämatit-Gehalte von 0.06 g/g. Die 3-fach höheren Fe-Gehalte gegenüber den anderen untersuchten Westerwälder Tönen führt Seyhan (1969) auf ursprüngliche Verwitterungsprodukte zurück.

Hangendtone

Die Horizonte 7D und 7F sind in den Tagebauen Bergheim und Hambach nach Rosenberg (1990) tonmineralogisch mit durchschnittlichen Gehalten von Illit mit 0.6 g/g und von Kaolinit mit 0.33 g/g nicht voneinander zu unterscheiden. Mehr dazu in den Abschnitten 2.5.2 und 7. Die Ergebnisse von Steller (1991) zeigen bei den Illit/Kaolinit-Verhältnissen der 7D- und 7F-Tone für den Tagebau Bergheim jedoch Unterschiede (Tabelle 2.2).

Im Oberpliozän gab es in der südlichen Niederrheinischen Bucht teilweise deutlich höhere Illitgehalte, was nach Birkenhauer (1970) an Illit/Kaolinit-Verhältnissen, die größer als 2:1 sind, zu erkennen ist.

Untersuchungen des *Reuvertons* (Horizont 11) im ehemaligen Tagebau Bergheim und im Tagebau Hambach ergaben folgende tonmineralogische Zusammensetzung: Illit als Hauptkomponente sowie Kaolinit, Chlorit und Wechsellagerungs-Minerale (Faßbender, 1991). Faßbender (1991) konnte in einigen Proben Feldspat- und Sideritanteile nachweisen. Der *Reuverton* ist auf dem Peel-Block, die nördliche Fortsetzung der Erft-Scholle in den Niederlanden, oft humos mit dünnen Braunkohlelagen und typischerweise mit den Tonmineralen Illit, Kaolinit und Smektit ausgebildet (Huisman *et al.*, 2000).

Kahnt (1984) identifizierte in den *Inden-Schichten* im Tagebau Fortuna die Tonminerale Kaolinit, Illit und Montmorillonit/Chlorit sowie Quarz und teilweise Siderit, Hämatit, Calcit und Pyrit.

⁶ nach Meinung des Verfassers dieser Arbeit möglicherweise auch Illit

2.4 Regionale Vorkommen von Tonen, Siderit und Toneisenstein

Für die Vergesellschaftung der Hangendtone konnte Hermanns (1991) ein breiteres Spektrum mit Illit, Smektit, Vermikulit, Kaolinit, Chloriten und Wechsellagerungsmineralen nachweisen (Tab. 2.3).

Tabelle 2.3: Tonmineralogische Zusammensetzungen in der südlichen Niederrheinischen Bucht.

Tagebau	Stratigraphie ^a	Tonminerale (g/g)	Quelle
Hambach	Hangendtone ^b	Illit (0.5-0.65), Smektit (0.1-0.4), Vermikulit (0.05-0.2), Kaolinit (0.05-0.15), Chlorit (0.05-0.1), Illit/Smektit-WL ^c	Hermanns, 1991
Bergheim	Reuverton/13	Illit (0.61), Kaolinit (0.15), Chlorit (0.08), WL ^c (0.06)	Faßbender, 1991
Hambach	Reuverton/13	Illit (0.67), Kaolinit (0.12), Chlorit (0.08), WL ^c (0.06)	Faßbender, 1991
Fortuna	7 ^b	Kaolinit, Illit, Montmorillonit/Chlorit	Kahnt, 1984
Bergheim	7F	Illit (0.64), Kaolinit (0.32)	Rosenberg, 1990
Hambach	7F	Illit (0.5-0.7), Kaolinit (0.1-0.35), Smektit (0.05-0.1), Vermikulit (<0.2), Chlorit (<0.05), Illit/Smektit-WL	Hermanns, 1991
Hambach	7F	Illit (0.57), Kaolinit (0.35)	Rosenberg, 1990
Bergheim	7F	Illit, Kaolinit	Steller, 1991
Bergheim	7D	Illit (0.58), Kaolinit (0.37)	Rosenberg, 1990
Hambach	7D	Illit (0.45-0.55), Smektit (0.2-0.25), Kaolinit (0.05-0.1), Vermikulit (0.05-0.15), Chlorit (0.04-0.05), Illit/Smektit-WL ^c	Hermanns, 1991
Hambach	7D	Illit (0.67), Kaolinit (0.28)	Rosenberg, 1990
Bergheim	7D	Illit, Kaolinit	Steller, 1991
Hambach	7B	Illit (0.45-0.6), Smektit (0.2-0.3), Kaolinit (0.08-0.1), Vermikulit (0-0.15), Chlorit (0.02-0.05), Illit/Smektit-WL ^c	Hermanns, 1991
Inden	Zwischenmittel Hauptflöz/6E	Illit (0.49), Kaolinit (0.47)	Rosenberg, 1990
Hambach	Zwischenmittel Hauptflöz ^b	Illit (0.5-0.65), Smektit (0.15-0.2), Kaolinit (0.15), Vermikulit (0.1), Chlorit (0.05), Illit/Smektit-WL ^c	Wienck, 1987
Hambach	Zwischenmittel Hauptflöz ^b	Chlorit, Illit, Montmorillonit, Kaolinit (Phlogopit, Vermikulit) ^d	Wienck, 1987
Rheinisches Revier	Liegendtone ^b	Kaolinit (0.35-0.49), Illit (0.5-0.6), Chlorit	Hermanns, 1991
Frechen	Liegendtone/5	Chlorit, Illit, Montmorillonit, Kaolinit (Phlogopit, Vermikulit, Halloysit) ^d	Wienck, 1987

a) Name/*Schneider/Thiele-Zahlen*; b) nicht genauer beschrieben;

c) WL = Wechsellagerungsminerale; d) Minerale in Klammern nicht in allen Proben enthalten

2.4.2 Siderit und Toneisenstein in der südlichen Niederrheinischen Bucht und angrenzenden Gebieten

Das Vorkommen von Toneisenstein wurde auch in Steinkohlen des Ruhrgebietes beschrieben (Kukuk und Hahne, 1962). Die Toneisensteine bestehen dort aus einem Gemenge von Siderit mit Ton und sind als knollige bzw. lagige Vorkommen ausgebildet (Abschnitt 3.2.3).

Im Süden grenzt die Niederrheinische Bucht an das Rheinische Schiefergebirge. Dort gibt es lokale Vorkommen von Feinsanden und Tonen der *Mesozoisch-Tertiären Verwitterungsdecke*, die in tektonischen Begleitsenken abgelagert wurden (Felix-Henningsen, 1990; Meyer und Stets, 1996). In einem oligozänen Tonvorkommen zwischen Bonn-Duisdorf und Witterschlick wurden Toneisenstein-Konkretionen abgebaut (Meyer und Stets, 1996; Wemmer, 1909). In miozänen Ton- und Feinsandablagerungen, die geringmächtige Braunkohleflöze enthalten, wurden in kleinen Gruben bei Bonn Sphärosiderit- oder Toneisenstein-*Nieren* als Eisenerze gewonnen (Meyer und Stets, 1996). Auch im Siegburger Raum gibt es miozäne Ton- und

2 Geologie

Braunkohlevorkommen mit Toneisenstein-Konkretionen, als toniges Eisenkarbonat bezeichnet, die lokal stark angereichert sind und teilweise meterdicke Lagen bilden und als Erze abgebaut wurden (Meyer und Stets, 1996).

In der südlichen Niederrheinischen Bucht sind Vorkommen von Toneisenstein-Septarien⁷ dokumentiert (Philipp und Weyland, 1934). Im Tagebau Hambach kommen nach Wutzler (2000) in den Liegendschichten, dem Hauptflöz und den Hangendschichten Sphärosiderite vor. Nach Wienck (1987) kommen im Tagebau Hambach in den Liegendschichten, den Zwischenmitteln und den Hangendschichten Toneisenstein-Konkretionen, -Lagen und -Bänke vor. In Tabelle 2.4 ist ein Überblick über Vorkommen und Ausbildungen von Siderit und Toneisenstein im Rheinischen Braunkohlenrevier zusammengefasst. Die Lage aktiver und ehemaliger Tagebaue/Gruben ist Abbildung 2.10 auf Seite 14 zu entnehmen.

Tabelle 2.4: Verbreitung und Vorkommen von Toneisenstein/Siderit im Rheinischen Revier.

Tagebau	Horizont ^a	Wirtsediment	TES/Siderit-Ausbildung	Quelle
Frechen	13	Ton	Siderit-Konkretionen	Eckardt, 1984
	11	Ton	Siderit-Konkretionen	Eckardt, 1984
	8	Ton	Toneisenstein-Konkretionen	Mohr, 1984
	7	Ton	mm- bis m ³ große Siderit-Konkretionen	Brinkmann und Kramm, 1978
	7A, 7B	Ton	Siderit-Konkretionen	Eckardt, 1984
	6E/7	k.A.	Siderit-Konkretionen	Eckardt, 1984
	5	tonig-siltige Sande	Toneisenstein-Geoden	Gauri und Kaltherberg, 1966
	5	k.A.	Toneisenstein-Konkretionen	Wienck, 1987
	5	Sande	Siderit-Konkretionen	Eckardt, 1984
Fortuna	7, 11, 13	Silt, Feinsand	Toneisenstein	Kahnt, 1984
	7A/B	Ton	Sideritnester	Kahnt, 1984
	7	Ton	Toneisenstein-Konkretionen	Mohr, 1984
	13A	Ton	Toneisenstein-Knollen	Wutzler, 2000
Hambach	8	Konglomerat	Siderit-Gerölle/ -matrix	GLA, 1984 ^b
	8	tonige Lagen	Toneisenstein-Geoden, -Bänke	Eckardt, 1984
	7/8	Kiese	Sideritgerölle	Wutzler, 2000
	7F/8	Ton	Toneisenstein-Lagen	Eckardt, 1984
	7F/8	Silt, Sand	Sideritmatrix, Sphärosiderit	GLA, 1984 ^b
	7F	Ton	Toneisenstein-Knollen Sideritlage	Rosenberg, 1990
	7F	Silt, Sand	Toneisenstein-Geoden verfestigte Sande	Eckardt, 1984
	7	k.A.	Toneisenstein-Geoden, Sphärosiderit-Konkretionen	Hermanns, 1991
	k.A.	Ton	Toneisenstein-Geoden, Bänke	Eckardt, 1984
	6C/6E	Zwischenmittel im Hauptflöz	Toneisenstein-Knollen, Sphärosiderite	Wutzler, 2000
	6C	Silte, Sande	Toneisenstein-Konkretionen	Wienck, 1987

a) *Schneider/Thiele-Zahlen*, b) Geologisches Landesamt NRW; k.A. = keine Angabe

Sideritvorkommen im Rheinischen Braunkohlenrevier sind bereits von Gothan (1909), Wemmer (1909) und Stach (1927) dokumentiert. Gothan (1909) und Stach (1927) beschreiben teilweise sowie vollständig sideritisierte Hölzer und Sphärosiderite aus den ehemaligen Braunkohlengruben Donatus, Berggeist, Lukretia und Gruhlwerk südlich von Köln. Sphärosiderite

⁷ Karbonatkonkretionen, welche im Inneren radiale Risse haben, die meist mit sekundären Mineralen (Septen) gefüllt sind

kommen nur in Verbindung mit Holz vor. Bei Anreicherung dieser gibt es mehrere Formen: von mikroskopisch kleinen Ausscheidungen über bis zu erbsengroßen Bildungen bis zu zusammenhängenden Massen erbsengroßer Sphärosiderite. Diese haben einen konzentrischen Aufbau: im Kern dunkel, meist mit einem Holzrest mit erhalten gebliebener Holzstruktur und nach außen abwechselnd mit hellen und dunklen *Ringen*. Helle Bereiche bestehen aus Siderit während dunkle Bereiche nicht identifiziert wurden. Die Kernbereiche sind meist unförmig und die *Schalen* werden nach außen hin immer konzentrischer. Wemmer (1909) beschreibt vergleichbare Vorkommen von Sphärosideriten in den die Braunkohlen umgebenden Tonen.

Im ehemaligen Tagebau Frechen waren bis zu 30 m mächtige miozäne Liegendschichten des Hauptflözes aufgeschlossen (Gauri und Kalterherberg, 1966). Diese fluviatilen, tonig-siltigen Sande enthielten in einem tonigen Sandhorizont an der Basis und in einem Tonhorizont in der Mitte der Abfolge Lagen mit Toneisenstein-Ellipsoiden. Die Entstehung der Toneisenstein-Ellipsoiden wird anaeroben Verhältnissen in Altarmen eines Deltabereiches zugeordnet (Gauri und Kalterherberg, 1966).

Im Tagebau Fortuna sind durch Kahnt (1984) Vorkommen von Sideritnestern im Horizont 7 und bis zu dm große Toneisensteine in den Horizonten 7, 11 und 13 dokumentiert. In einem basalen Tonhorizont der *Inden-Schichten* gab es Sideritnester und im mittleren Abschnitt in einem siltigen Horizont eine 50 cm mächtige Toneisenstein-Lage. In einem hangenden Silt-horizont war eine Lage mit 10 cm großen Toneisensteinen ausgebildet. Im Hangenden des Horizontes 11 war in einem Silthorizont eine Lage mit 15 cm großen Toneisensteinen ausgebildet. In einer Silt-/Feinsandlage im Hangenden des Horizontes 13 wurde eine Lage von 10 cm großen Toneisensteinen beschrieben.

Mohr (1984) beschreibt Vorkommen von Toneisensteinkonkretionen in dunklen Tonen der *Fischbach-Schichten* im mittleren Bereich des Horizontes 7 im Tagebau Fortuna-Garsdorf und in einer Toneinschaltung der *Hauptkies-Serie* (Horizont 8) im Tagebau Frechen.

Eckardt (1984) beschreibt Toneisenstein-Vorkommen im Tagebau Hambach in Tonen der *Hauptkies-Serie* (Horizont 8) und Toneisenstein-Lagen zusammen mit verfestigten Sanden in einer Rinnenfüllung im Ton 7F. Der Siderit kommt nach Eckardt (1984) als Konkretionen (Toneisenstein-Ellipsoiden) oder als bankige Lagen ausgebildet vor. Die Toneisenstein-Ellipsoide sind bis zu 50 cm groß, sehr flach und in schichtparallelen Lagen verbreitet. Vereinzelt treten bis zu 20 cm mächtige Toneisenstein-Bänke mit lateralen Erstreckungen von wenigen Metern auf⁸. Im Tagebau Frechen gibt es Sideritkonkretionen in den Liegendsanden (Horizont 5), im Hangenden des Flözes Garzweiler (nach Profilskizze in Eckardt (1984) vermutlich im geringmächtig ausgebildeten Ton 7A), in den *Inden-Schichten* (nach Profilskizze in Eckardt (1984) vermutlich im Ton 7B) und im *Rewerton* (Horizont 11). Die von Eckardt (1984) beschriebenen Toneisensteine sind in tonigen Horizonten ausgebildet. Neben den Toneisenstein-Ellipsoiden und Toneisenstein-Bänken beschreibt Eckardt (1984) Siderit auch als Beläge auf Kluft- und Scherflächen. Untersuchungen der Toneisensteine ergaben neben Siderit unterschiedliche Anteile an Quarz, Kaolinit und Muskovit (Eckardt, 1984). Die Untersuchung eines Toneisenstein-Ellipsoids des Horizontes 6 zeigt einen konzentrischen Aufbau mit einem harten, quarzreicheren Kern und nach außen hin, bei zunehmenden Sideritanteilen, weicher werdende Bereiche (Eckardt, 1984).

1984 wurden im Auftrag der RWE Power AG vom Geologischen Landesamt Nordrhein-Westfalen Untersuchungen verfestigter Sedimente im Tagebau Hambach durchgeführt. Die Proben stammen aus den Horizonten 7F (Äquivalent des Flözes Schophoven) und 8 (*Hauptkies-Serie*). Die Probe der *Hauptkies-Serie* ist ein Konglomerat mit 2 bis 6 cm großen Fein- bis Grobsandgeröllen. Die Gerölle und die Matrix der Sande bestehen aus Siderit, der teilweise zu Fe-Hydroxid verwittert ist. Aus dem Horizont 7F gibt es (1) zwei sideritische

⁸ nicht als Toneisenstein-Horizont definiert, weil Darstellung im Lagerstättenmodell erst seit 2007

Siltsteine: plattig ausgebildet, je 15 x 3 cm groß, dicht, rotbraun und hart mit ausgeprägter Schichtungsstruktur. Neben ≈ 0.5 g/g Siderit besteht das Gestein zu ≈ 0.3 g/g aus schlecht kristallinen Fe-Hydroxiden, ≈ 0.1 g/g aus Quarz und ≈ 0.07 g/g aus Illit. Die Quarzkörner sind in einer feinkörnig-homogenen Sideritmatrix, die partiell unterschiedlich intensiv zu Fe-Hydroxiden oxidiert ist, eingeschlossen; (2) sideritischer Siltstein: plattige Ausildung, graugelb, homogen-dicht, grob-wulstig, geodenartige Innenstruktur und vereinzelte bis zu 5 cm lange Schwundrisse. Der Hauptbestandteil ist zu ≈ 0.9 g/g Siderit mit ≈ 0.05 g/g Quarz sowie extrem schlecht kristallinen Fe-Hydroxiden und (3) sideritischer Sandstein: zwei ≈ 9 cm große, unregelmäßig gerundete Stücke, mittelgrau, durch Verwitterung braun gefärbt. Der homogen-mittelkörnige Sandstein⁹ besteht zu ≈ 0.63 g/g aus Siderit, je ≈ 0.15 g/g Quarz und *Glimmer*,¹⁰ zu ≈ 0.05 g/g Kaolinit und geringen Anteilen an Fe-Hydroxiden. Die meist gut gerundeten Sphärosideritkörner (im Mittel 0.23 mm, von 0.05 bis 0.45 mm) kommen bevorzugt isoliert vor und sind teilweise miteinander verbunden.

Wienck (1987) beschreibt horizontweise auftretende Toneisenstein-Konkretionen und Lagen im cm- bis dm-Bereich, teilweise mit meterdicken Konkretionen und Toneisenstein-Bänken¹¹. Die Toneisenstein-Vorkommen gibt es nach Pawlitza (1985) und Wienck (1987) entlang eines ehemaligen Flusslaufes in einem Zwischenmittel des Flözes Frimmersdorf (Horizont 6C) im Tagebau Hambach (Abb. 2.11) sowie bevorzugt in feinklastischen Sedimenten der Liegendschichten, der Zwischenmittel und der Hangendschichten: Toneisenstein kann als Konkretion, lagig oder diffus verteilt in tonigen Sedimenten ausgebildet sein und hat beige bis hellbraune Farben. An den Kontaktflächen zu dem überlagernden Sediment können dünne *clay coatings* vorkommen. An einigen Stellen sind die Toneisenstein-Lagen nicht verfestigt. Die Toneisenstein-Lagen sind ungeschichtete cm bis dm mächtige Bänke, die getrennt von klastischem Material, mehrere Horizonte in unterschiedlichen Abständen zueinander bilden. In den tonigen Sedimenten konnten um die Toneisensteine herum keine Schichtungen beobachtet werden. Die Toneisenstein-Konkretionen haben kugelige bis elliptische Formen und können Durchmesser weit über einen Meter erreichen. Größere Toneisenstein-Konkretionen haben eine dezimeterdicke *Außenrinde*, die sich vom Kern unterscheidet. Toneisenstein-Vorkommen beschreibt Wienck (1987) auch für das Liegende des Hauptflözes im Tagebau Frechen.

Hermanns (1991) dokumentiert das Vorkommen von Toneisenstein-Ellipsoiden und Sphärosideritkonkretionen in den *Inden-Schichten* der Tagebaue Bergheim und Hambach. Diese sind als faust- bis metergroße elliptische Konkretionen ausgebildet. Hermanns (1991) beschreibt zwei Toneisensteintypen: (1) einen feinkörnig-dichten und (2) einen sphärolithischen, der aus Konkretionen mm-großer Sphärolithkügelchen besteht. Auch beschreibt Hermanns (1991) fein dispers verteilten Siderit in Tonen, der nur röntgenographisch nachweisbar ist.

Sphärosiderite kommen nach Wutzler (2000) in allen Tonschichten sowie teilweise in Flözen im Tagebau Hambach vor. In einem tonigen Zwischenmittel des Flözes Garzweiler (Horizont 6C) gibt es Toneisenstein-Knollen (Wutzler, 2000).

An der Grenze der *Inden-Schichten* zu der *Hauptkies-Serie* (Horizonte 7/8) gibt es in den Kiesen stellenweise durch Silcrete-Bildungen und Fe-Oxid/Hydroxide verfestigte Bereiche sowie kleinere Siderit-*Gerölle* (Wutzler, 2000). Im Ton 13A der *Tegelen-Schichten* gibt es im Tagebau Hambach Blattabdrücke, inkohlte Blätter und nuss- bis faustgroße Toneisenstein-Knollen (Wutzler, 2000). Diese Toneisenstein-Knollen zerfallen nach Wutzler (2000) und sind häufig als gelb-beige gefärbte Bereiche in den grauen Tonen nachweisbar.

⁹ Klassifizierung nach den Kornfraktionen und nicht mineralogisch

¹⁰ nicht näher definiert

¹¹ nicht als Toneisenstein-Horizont definiert, weil Darstellung im Lagerstättenmodell erst seit 2007

2.4 Regionale Vorkommen von Tonen, Siderit und Toneisenstein

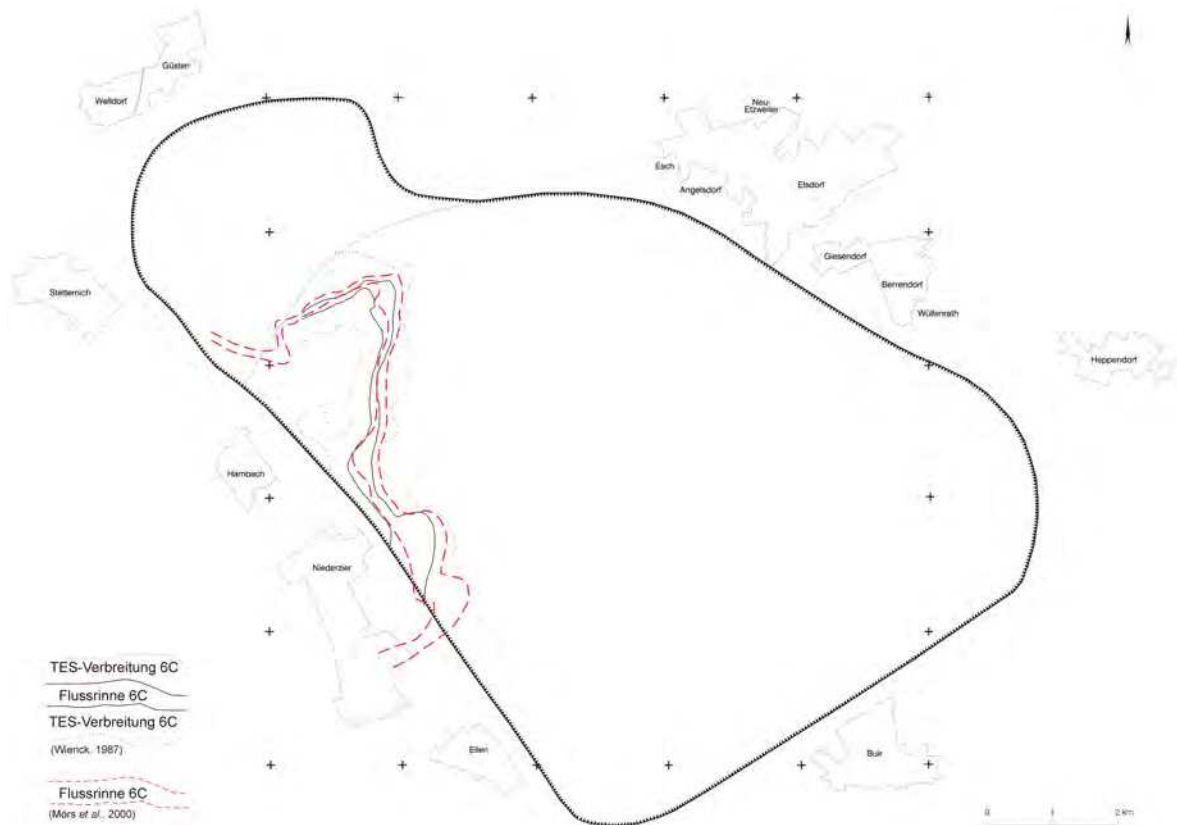


Abbildung 2.11: Verlauf einer Flussrinne im Horizont 6C (Zwischenmittel im Flöz Frimmersdorf a und b) nach Mörs *et al.* (2000) sowie die Verbreitung von Toneisenstein entlang des Flusslaufes nach Wienck (1987).

Im Tagebau Hambach sind auch im Flöz Garzweiler (Horizont 6E) Sideritvorkommen, z.B. im südlichen Abbaugbiet, verbreitet. Aktuell ist auf der 6. Sohle Süd siderithaltige Kohle des Flözes Garzweiler I aufgeschlossen (Abb. 2.12). Diese Siderite sind als mm-große, rundliche Konkretionen, wie bereits von Gothan (1909) und Stach (1927) beschrieben, ausgebildet und kommen unregelmäßig verteilt in der Kohle vor. In Flöz Frimmersdorf a gibt es nach Wutzler (2000) auch Stämme und Wurzelstöcke, die gelegentlich vollständig sideritisch vererzt sind.



Abbildung 2.12: Rundliche Sideritaggregate im Flöz Garzweiler.

2.5 Arbeitsgebiet

2.5.1 Tagebau Hambach

Der Tagebau Hambach liegt im zentralen Bereich der Erftscholle (Abb. 2.1, Seite 3). Im Tagebau ist die Niederrheinische Braunkohlenformation vom Hauptflöz bis zum Pleistozän aufgeschlossen. Die Gewinnung des max. 70 m mächtigen Braunkohleflözes begann im nord-westlichen Tagebaubereich und erfolgt seitdem weiter in südöstlicher Richtung. Mit fortschreitendem Tagebaustand folgt der Abbau dem Einfallen der Braunkohle, und die Mächtigkeit des Deckgebirges nimmt entsprechend zu (Abb. 2.13).

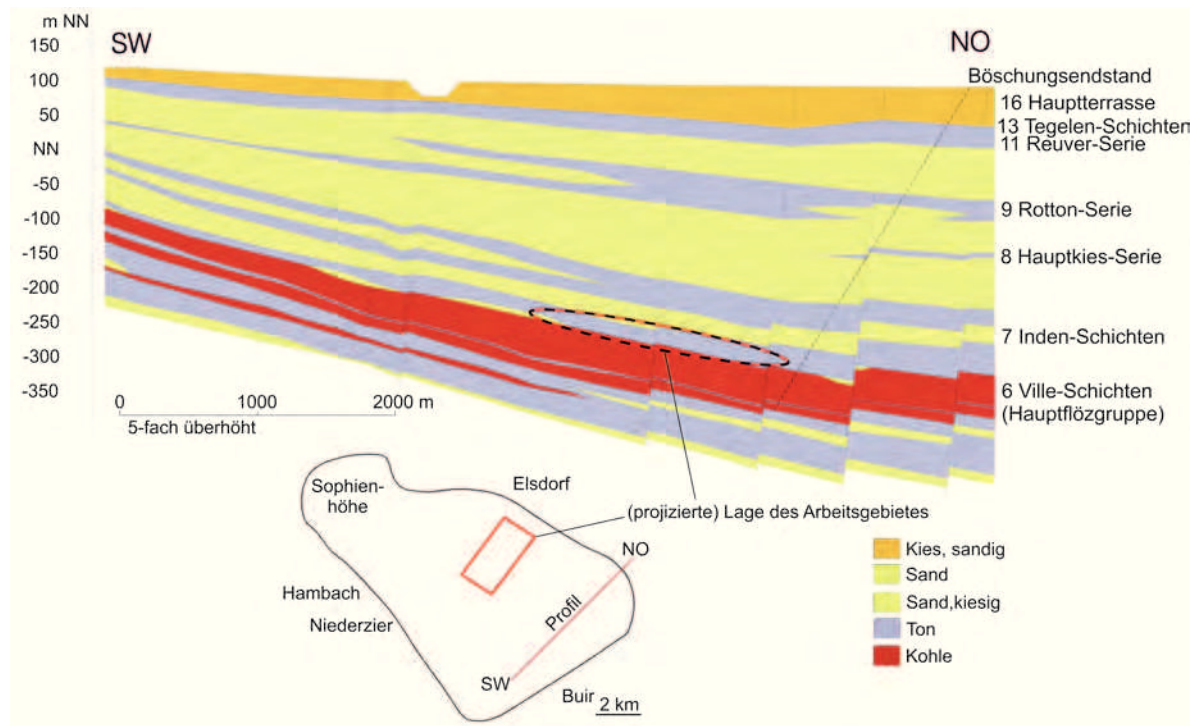


Abbildung 2.13: Abbaufeld Hambach und Profil durch die Lagerstätte; die Lage des Arbeitsgebietes ist eingezeichnet, Stand 2012 (RWE Power AG; ergänzt).

Die Gesamtmächtigkeit der Deckgebirgsschichten beträgt im Tagebau bis zu 360 m (Stand 2012) und umfasst die obermiozänen *Inden-Schichten* (Horizont 7), die pliozäne *Hauptkies-Serie* (Horizont 8), die *Rotton-Serie* (Horizont 9), die *Reuver-Serie* (Horizonte 10/11), die pleistozäne *Tegelen-Serie* (Horizont 13) sowie Löß und Hauptterrassenablagerungen (Horizonte 14/16). Die Abbauteufe wird im Endausbau bei über 450 m liegen (Strunk *et al.*, 2013).

2.5.2 *Inden-Schichten* im Tagebau Hambach

Die *Inden-Schichten* sind in der südlichen Niederrheinischen Bucht und im Tagebau Hambach sehr heterogen aufgebaut und werden entsprechend dem stratigraphischen Normalprofil der südlichen Niederrheinischen Bucht in sechs Horizonte untergliedert (Abb. 2.14). Im Tagebau Inden werden die Braunkohlenflöze Friesheim (Horizont 7B), Kirchberg (Horizont 7D) und Schophoven (Horizont 7F) mit einer Mächtigkeit bis zu 30 m abgebaut. Diese auf der Rur-Scholle ausgebildeten Flöze sind weiter östlich auf der Erft-Scholle überwiegend tonig ausgebildet und auf der Köln-Scholle größtenteils erodiert. In den Horizonten 7A, 7C und 7E

sind regional auch unterschiedliche Anteile toniger Partien ausgebildet. Die Ablagerung der einzelnen Schichtglieder, insbesondere der Tone und am Top des Flözes Garzweiler, erfolgte stets erosiv (Wutzler, 2000). Die Gesamtmächtigkeit der *Inden-Schichten* variiert im Tagebau Hambach zwischen ungefähr 70 m und maximal 110 m (Wutzler, 2000).



Abbildung 2.14: Hydrogeologisches Normalprofil der *Inden-Schichten* im Rheinischen Braunkohlenrevier nach Schneider und Thiele, 1965 (RWE Power AG).

Die obermiozäne Niederrheinische Bucht ist eine flache Ebene, die im Südwesten und Südosten von niedrigen Hügeln des Rheinischen Schiefergebirges umgeben ist. Die paläozoischen Gesteine unterliegen seit der Oberkreide tropischer und subtropischer Verwitterung (Felix-Henningsen, 1990; Gebka *et al.*, 1999). Die sedimentären Fazies der Ablagerungen haben sich ortsabhängig entwickelt und weisen daher regionale Unterschiede in ihrem Aufbau auf. Zusätzlich zu den regionalen tektonischen Prozessen beeinflussen relativ kleinräumige Faziesverschiebungen und Schwankungen des Klimas, zwischen feuchteren und trockeneren Phasen, die wechselnden Sedimentationstypen. Birkenhauer (1970) beschreibt für die *Fischbach-Schichten* ein subtropisch-warmgemäßigtes Klima. Die Vegetation besteht nur noch zu geringen Anteilen aus einer tropischen, völlig sommergrünen Flora. Der Hauptbestandteil der Flora setzt sich aus einer trockenwarmen, teils regen-, teils immergrünen Buschvegetation zusammen (Birkenhauer, 1970). Diese Klimazuordnung der *Inden-Schichten* wird weitestgehend durch neue Erkenntnisse bestätigt (Mosbrugger und Utescher, 1997; Utescher *et al.*, 2012). Nach Gebka *et al.* (1999) dominieren auf der Erft-Scholle tonig-siltige Sedimente und sandige Flussrinnenablagerungen.

Das Ende der Hauptflözbildung wird nach Hermanns (1991) und Wutzler (2000) mit einem kurzen Meeresvorstoß bis in den nördlichen Bereich des Tagebaus Hambach eingeleitet. Marine Ablagerungsräume sind durch Untersuchungen von Schwermineralspektren für die Tagebaue Frechen, Bergheim und Garzweiler belegt (Boenigk, 1978). Im Tagebau Hambach sind Bohrspuren mariner Bohrmuscheln am Top des Flözes Garzweiler Zeugen eines marin beeinflussten Ablagerungsraumes (Hermanns und von der Hocht, 1990). Nach Abraham (1994) ist dies ein Hinweis auf eine marine Überflutung mit einem gleichzeitig vorkommenden, teilweise verbreiteten Hiatus. Später abgelagerte, angebohrte Hölzer werden von Abraham (1994) Süßwasserorganismen zugeordnet. Hiss *et al.* (2005) geben für die Erft-Scholle, ohne Berücksichtigung des sich veränderten Küstenverlaufes, einen paralischen Ablagerungsraum für das Miozän an.

Die fluviatilen Sedimente der *Inden-Schichten* sind insbesondere auf der südlichen Erft-Scholle als mächtiger, bindiger Schichtkomplex ausgebildet, der nach Norden in marine Ablagerungen übergeht (Becker und Asmus, 2005). Dieser Übergangsbereich liegt zu Beginn der *Inden-Schichten* möglicherweise noch im nördlichen Abbaubereich (Hermanns, 1991; Wutzler, 2000). In der Folgezeit verlagert sich die Küste weiter nach Norden (Teichmüller, 1972).

Hermanns (1986) nimmt für die *Inden-Schichten* als Sedimentationsgebiet ein Flusssystem an, wodurch es zur inhomogenen Verteilung von Sand, Ton und Braunkohle kam. Profildifferenzierungen und teilweise abrupte Körnungswechsel sind charakteristische Merkmale für verschiedene Entfernungen zum Flusssystem bzw. einzelnen Flussrinnen. Die höheren Ton-

gehalte der *Inden-Schichten* im Tagebau Hambach gegenüber den restlichen Deckschichten, deuten nach Hermanns (1991) auf eine entferntere Position in einer Überflutungsebene hin.

Nach Hermanns (1991) sind die *Inden-Schichten* im Tagebau Hambach sehr lückenhaft ausgebildet. Die *Inden-Schichten* liegen diskordant auf dem Hauptflöz. Diese 60 bis 130 m mächtigen, überwiegend aus Sanden aufgebauten Sedimente, enthalten tonig ausgebildete Äquivalente der Flöze Friesheim (Horizont 7B), Kirchberg (Horizont 7D) und Schophoven (Horizont 7F), die teilweise humose bis kohlige Anteile enthalten (Hermanns, 1991). In den Sanden sind durch Hermanns (1991) Schrägschichtungstrukturen, Rinnenkörper, Blätter und Baumstämme, die teilweise Bohrspuren aufweisen, dokumentiert. Für die Tone sind Harnische charakteristisch. Diese sind kleindimensional (cm- bis dm-groß) sowie großflächig, teils schichtparallel (m-groß) ausgebildet und treten verstärkt in humosen Partien auf (Hermanns, 1991). Hermanns (1991) führt die Ausbildung der Harnische vor allem auf tagebaubedingte Entlastungen zurück. Harnische in Toneisensteinellipsoiden führt Hermanns (1991) auf die Entstehung während der frühdiagenetischen Kompaktion zurück. Eine dritte Harnischgeneration ist an Trockenrissen, bedingt durch Wasserspiegelschwankungen, erkennbar (Blume *et al.*, 2010).

In einem anderen Profil auf der 4. Sohle (Abb. 2.15) sind im Horizont 7F fünf bis zu 20 m große, in Tone eingeschnittene und mit Sand gefüllte Rinnen, die an den Flanken oft Abgleitungsstrukturen zeigen, in den Tonschichten aufgeschlossen (Hermanns, 1991). Ähnliche Aufschlüsse fanden auch Hermanns (1986) im 7D-Ton im südlichen Tagebaubereich sowie Williams und Flint (1990) in einer hangenden Tonschicht der *Inden-Schichten*.

In einem Profil auf der 3. Sohle (Abb. 2.15) von Rosenberg (1990) steht ein ein Meter mächtiges Braunkohlenflöz (Horizont 7F) an, auf das eine grünliche Fein-Mittelsandlage folgt. Der Ton 7F ist mit einer Mächtigkeit von 6 bis 7 m aufgeschlossen, hat eine weißgraue Farbe und wird im Hangenden durch eine Erosionsdiskordanz begrenzt. Der 7F-Ton enthält neben Sandlagen eine Sideritlage und Toneisenstein-Knollen. In den Tonen sind nach Rosenberg (1990) durchweg geringe Vorkommen von Siderit nachweisbar.

In einem weiteren Profil (Rosenberg, 1990; 4. Sohle; Abb. 2.15) gab es im Horizont 7D schüsselförmig aufgeschlossene Tone, die über Sanden und Braunkohle (Horizont 7C) lagen. Die Braunkohle folgte auf schräggeschichteten Sanden (Horizont 7B). In den hellgrauen 7D-Tonen kommen Toneisenstein-Knollen vor. Eine *Verbiegung* in dem Aufschluss führt Rosenberg (1990) auf differenzierte Torfsetzungen zurück (Abbildung 2 in Rosenberg, 1990). Die *Verbiegung* erstreckt sich über eine Höhe von ca. 6-8 m, das Kohleflöz aber nur über ca. 1-2 m, so dass eine Kombination durch Torfkompaktion zusammen mit Ausbildung einer Rinnen- bzw. Seeablagerung wahrscheinlicher ist.

Von Abraham (1994) gibt es zwei detaillierte Profilaufnahmen der tertiären Hangendschichten. Die beschriebenen *Inden-Schichten* sind im Norden etwa 50 m und im Süden knapp 90 m mächtig ausgebildet (Böschungsanschnitt des Horizontes 7A, Stand 1994). Beide Profile liegen westlich des Untersuchungsgebietes (Abb. 2.15), setzen nach einem Hiatus im Hangenden des Flözes Garzweiler ein und werden folgend kurz zusammengefasst.

Im Norden gab es am Top des Flözes Garzweiler Bohrspuren, die marinen Organismen zugeordnet werden können (Abraham, 1994). Dem Flöz lag eine 2.4 m mächtige Sandfolge auf, die durch eine Erosionsfläche abgeschnitten wurde. Diese wurde von Abraham (1994) als marine Ablagerung gedeutet. Es folgten Wechselfolgen aus Sanden und Tonen, die teilweise Lagen mit Fein- bis Grobkiesen und teilweise kohlige Einschaltungen enthalten. Charakteristische Merkmale der *Inden-Schichten* sind hier nach Abraham (1994) Ton- und Kohlegerölle, sandige Rinnenfolgen und Tonpakete mit Pflanzenhäcksellagen von Hochflutablagerungen.

Im Süden gab es nach Abraham (1994) wechselhafte Ablagerungen eines Flusssystems. Im Hangenden des Flözes Garzweiler setzte nach einem Hiatus fluviatile Sedimentation ein. Es

sind gestapelte Rinnenfüllungen fluviatil aufgearbeiteter Sande, die durch ein geringmächtiges Kohleflöz von gestapelten Mäanderzyklen mit *fining-up*-Sequenzen getrennt sind. Tonlagen sind teilweise aufgearbeitet und als Tongerölle wieder abgelagert worden. In sandigen Abschnitten sind auch Kohlegerölle eingelagert. Darüber folgen ufernah abgelagerte, laminierte Tone, Silt- und Feinsandlagen. Zum Hangenden hin treten Grobsandlagen mit Pflanzenresten auf, die eine Annäherung des Flusssystemes anzeigen. Es folgt eine 20 m mächtige Rinnenabfolge mit ineinander geschachtelten Rinnen, die überwiegend aus Fein- und Mittelsanden mit Feinkiesen und bis zu 25 cm großen Tonblöcken besteht. Darüber folgte eine 20 m mächtige ufernahe Abfolge aus gerippten Sanden mit organischen Lagen, die in tonig-siltige Sedimente übergehen. Dies deutet eine Verlagerung des Flusssystems an. Durch deutliche Durchwurzelung sind ursprüngliche Laminierungen teilweise zerstört. Der zurückkehrende Fluss hinterlässt eine Rinnenabfolge mit bis zu 50 cm großen Tonblöcken, gefolgt von planaren bis schräggeschichteten Mittel- bis Grobsanden einer *fining-up*-Sequenz. Schräggeschichtete Feinsandeinheiten, die teilweise stark verbogen sind, leiten den allmählichen Übergang zu Überflutungsablagerungen des sich entfernenden Flusssystems an. Auf Anlagerungsflächen befinden sich teilweise Ton- und Kohlegerölle und organisches Material. Im Hangenden folgt ein Abschnitt, der reich an organischem Material ist, in den gerippte Sande eingelagert sind. Es folgen durchwurzelte Einheiten, die zum Hangenden immer toniger werden (Bodenprofiltyp 1 nach Hermanns, 1991). Nach einer deutlichen Erosionsdiskordanz sind mehrere Schüttungskörper des zurückgekehrten Flusssystems abgelagert, die auch Lagen mit Ton- und Kohlegeröllen enthalten. Das Hangende der *Inden-Schichten* besteht aus ufernahen Überflutungsablagerungen. Die feinkörnigen Ablagerungen sind reich an organischem Material. Es sind durchwurzelte Paläoböden, deren primäre Struktur durch die Durchwurzelung zerstört ist. Ein etwa ein Meter mächtiger Kohlehorizont ist vermutlich ein Äquivalent des Flözes Schophoven (7F).

Den paläobotanischen Funden von van der Burgh (1973, 1984, 1987, 1988) nach können für die *Inden-Schichten* Vegetationen von Flusslandschaften rekonstruiert werden. Entsprechend nachgewiesener Frucht-, Samen- und Blattfloren (Belz, 1992; Kramer, 1974; von der Brellie, 1968; von der Brellie *et al.*, 1981; van der Burgh, 1988) gab es als Vegetationstypen eine Flussauenwald-Gemeinschaft. Funde von fossilen Sumpfschildkröten, die regionalstratigraphisch in die *Unteren Fischbach-Schichten* (Horizont 7C) gestellt werden, bestätigen dies (Klein und Lieven, 2007). Diversen Makroflorenfunden nach gab es eine artenreiche, überwiegend sommergrüne Laubmischwaldflora (Kramer, 1974). Als Lebensraum der Sumpfschildkröte geben Klein und Lieven (2007) ein Flusssystem mit Altarmen und eine typische Ufer- und Altarmvegetation an. Eine Ufervegetation langsam fließender Gewässer sowie eine dicht bewachsene Vegetation seichter Flachwasserbereiche und von Verlandungszonen kleiner Seen und Teiche sind fossil gut belegt (Klein und Lieven, 2007; Kramer, 1974).

2.5.3 Untersuchungen im nordöstlichen Abbaugelände

Die Untersuchungen dieser Arbeit konzentrieren sich auf den basalen Horizont der *Inden-Schichten*, der weiter in rollige, bindige und Toneisenstein-Schichten unterteilt werden kann. In Abbildung 2.16 ist die von der RWE Power AG verwendete Schichteinteilung dargestellt.

Die lithofazielle Ausbildung des Horizontes 7A ist in dem über 18 km² großen Bereich im Nordosten des Tagebaus stellenweise sehr wechselhaft (u.a. Profile 4, 5 und 6, Abschnitt 4) und stellenweise eher monoton (u.a. Profil 3, Abschnitt 4). Komplexe Untersuchungen von Proben und Bohrungen sowie von geologischen Profilen und Mächtigkeitskarten sind auf einen etwa 6 km² großen Bereich fokussiert (Abb. 2.15 sowie Abb. 8.1 im Anhang Abschnitt 8.3 auf Seite 224).

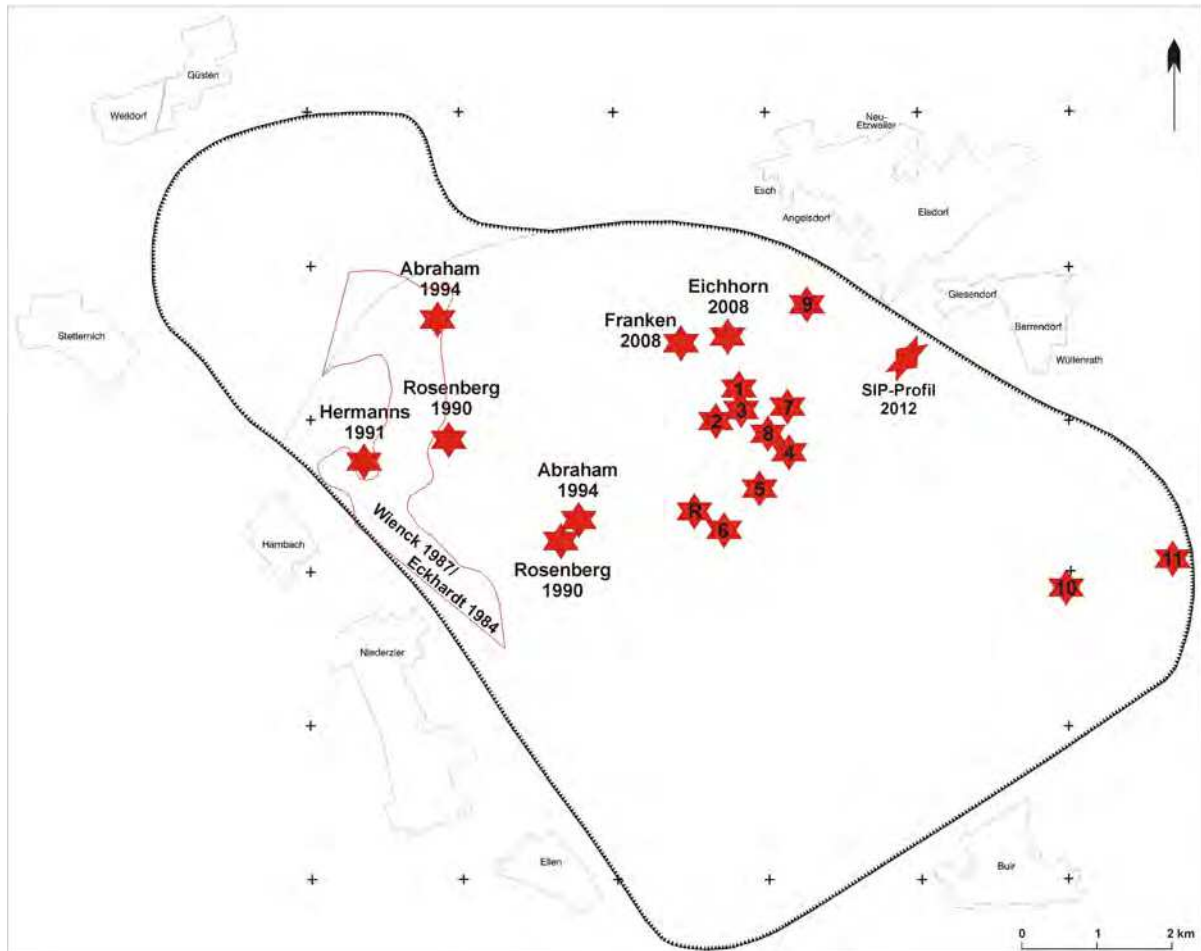


Abbildung 2.15: Übersichtsplan des Tagebaus Hambach mit Lage zitierter Beschreibungen der *Inden-Schichten* (Sterne mit Quellenangabe) und bearbeiteter Profile (Sterne mit Nummern der Profile). Der *Toneisenstein-Problembereich* lag im Bereich der Profile 1, 2 und 3.

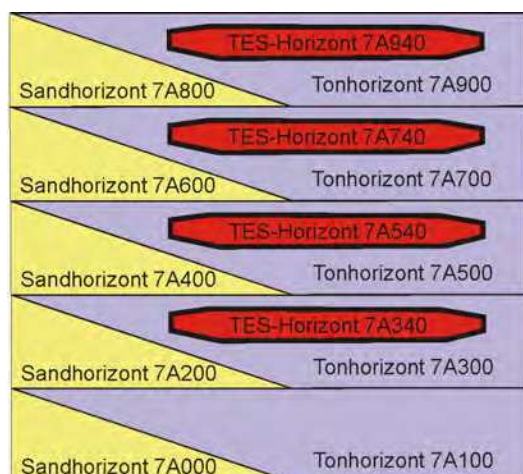


Abbildung 2.16: Einteilung der *Inden-Schichten* (RWE Power AG).

3 Mineralogie von Tonmineralen, Sideriten und Toneisensteinen

Dieses Kapitel gibt eine Übersicht über Tone/Tonminerale, Siderite und Toneisensteine, um Missverständnisse durch unterschiedlich definierte Begriffe wie z.B. Tone (Abschnitt 3.1) und Toneisenstein (Abschnitt 3.2) zu vermeiden. Hinzu kommen neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Tonmineralogie, die u.a. die Aufbereitung für die Korngrößenanalyse, die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität sowie die röntgenographische Quantifizierung der Tonminerale betreffen (Abschnitt 5; u.a. Jasmund *et al.*, 1993; Kleeberg und Bergmann, 2002; Moore und Reynolds, 1997; Tributh und Lagaly, 1986; Tributh, 1991).

3.1 Tone und Tonminerale

Geologen und Mineralogen verstehen unter *Ton* Sedimente und Böden, die aus Mineralen mit Korngrößen kleiner 2 μm , unabhängig von Struktur und Eigenschaften, bestehen (Heim, 1990; Jasmund *et al.*, 1993; Prinz und Strauß, 2011; Velde, 1995).

Das Nomenklaturkomitee der AIPEA¹ definiert *Tone* als „natürlich vorkommende Materialien aus meist feinkörnigen Mineralen, die bei bestimmten Wassergehalten plastisches Verhalten zeigen und beim Trocknen oder Brennen härten“.

Tonminerale wiederum sind „Phyllosilicate und Minerale, die einem Ton Plastizität verleihen und beim Trocknen oder Brennen zu einer Verhärtung führen“ (Guggenheim und Martin, 1995). Diesen Definitionen entsprechend, die nicht unumstritten sind, gehören *de facto* nur feinkörnige Schichtsilikate zu den Tonmineralen, nicht jedoch z.B. Eisen(hydr)oxide und andere Nanopartikel, da letztere keine plastischen Eigenschaften aufweisen. Auch bestimmte Schichtsilikate, wie beispielsweise Glimmer, welche zwar in Ton enthalten sein können, zählen nicht zu den Tonmineralen.

Tonminerale gehören zu den am häufigsten auf der Erdoberfläche² vorkommenden Mineralen (Moore und Reynolds, 1997; Grotzinger *et al.*, 2008). Die meisten Tonminerale entstehen durch chemisch-physikalische Verwitterung von Silikaten und werden häufig durch Transportprozesse umgelagert. Entsprechend den unterschiedlichen Bildungsmilieus in marinen und terrestrischen Ablagerungsgebieten gibt es vielfältige Entwicklungsprozesse und entsprechende Tonminerale.

In dieser Arbeit werden Tonminerale gemäß der AIPEA-Nomenklatur verwendet. Die aktuelle AIPEA-Nomenklatur der Tonminerale und verwandter Schichtsilikate wird in Tabelle 3.1 präsentiert (Bailey, 1980; Bailey *et al.*, 1982; Guggenheim *et al.*, 1997, 2006; Martin *et al.*, 1991; Radoslovich *et al.*, 1999).

¹ Association Internationale pour l'Etude des Argiles

² In der Erdkruste sind Silikate die am häufigsten verbreiteten Minerale.

Tabelle 3.1: Nomenklatur der Tonminerale und verwandter Schichtsilikate gemäß AIPEA.

Schichttyp	Gruppe	Untergruppe	Spezies ^a
1:1	Kaolinite, Serpentine	Kaolinite	<i>Kaolinit, Dickit, Nacrit, Halloysit</i>
		Serpentine	<i>Chrysotil, Lizardit, Amesit</i>
2:1	Pyrophyllit, Talk	Pyrophyllit	<i>Pyrophyllit</i>
		Talk	<i>Talk</i>
	Smektite	Diokt. Smektite	<i>Montmorillonit, Beidellit</i>
		Triokt. Smektite	<i>Saponit, Hectorit, Sauconit</i>
	Vermikulite	Diokt. Vermikulit	<i>Vermikulit</i>
		Triokt. Vermikulit	<i>Vermikulit</i>
	Glimmer	Diokt. Glimmer	<i>Muskovit, Paragonit</i>
		Triokt. Glimmer	<i>Phlogopit, Biotit^b, Lepidolith</i>
	Zwischenschicht- arme Glimmer	Diokt. Z.-Glimmer	<i>Illit, Glaukonit</i>
		Triokt. Z.-Glimmer	<i>Wonesit</i>
2:1:1	Chlorite	Diokt. Sprödglimmer	<i>Margarit</i>
		Triokt. Sprödglimmer	<i>Clintonit, Anandit</i>
		Diokt. Chlorit	<i>Donbassit</i>
		Triokt. Chlorite	<i>Clinochlor (Mg), Chamosit (Fe), Pennantit (Mn), Nimit (Ni), Baileychlor (Zn)</i>

a) Nicht vollständige Liste, b) als Spezies diskreditiert, jetzt nur noch Gruppenname

3.1.1 Strukturen von Schichtsilikaten und Tonmineralen

Schichtsilikate und wasserhaltige Aluminosilikate (Tonminerale) sind aus zweidimensional unendlichen Schichten aus Sechseringen von SiO_4 -Tetraedern aufgebaut. Jedes Tetraeder wird über drei Ecken an die drei Nachbartetraeder gebunden. In den Tetraederschichten (*tetrahedral sheets*; *T*) weisen alle freien Tetraederspitzen in eine Richtung. In den Sechseringen sind meist O^{2-} -Moleküle mit den Spitzen der Tetraeder verknüpft. Je zwei O^{2-} und ein OH^- bilden Dreiecke, die einer Oktaederfläche entsprechen. Dadurch können die Tetraederschichten mit Schichten aus oktaedrisch koordinierten Kationen wie beispielsweise Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} und Mn^{2+} verknüpft werden. U.a. sind die Eisen-Kationen in den Oktaedern von je vier O^{2-} und zwei OH^- -Molekülen umgeben. Es gibt in Abhängigkeit der Position der OH^- -Moleküle zwei Typen von oktaedrischen Besetzungen. Bei nebeneinander liegenden OH^- -Molekülen spricht man von einer *cis-vacant* (M_2) Anordnung und bei gegenüber liegenden OH^- -Molekülen von einer *trans-vacant* (M_1) Anordnung.

Je nach Anordnung der Tetraeder- und Oktaederschichten (*octahedral sheets*; *O*) können die Gruppen der Zweischicht- bzw. 1:1-Schichtsilikate und der Dreischicht- bzw. 2:1-Schichtsilikate und der Vierschicht- bzw. 2:1:1-Schichtsilikate unterschieden werden (Abb. 3.1). Aus Ladungsgründen kann es erforderlich sein, Zwischenschichtkationen einzufügen.

Eine weitere Gruppierung ergibt sich aus der Besetzung der Oktaederschichten mit Kationen. Pro Elementarzelle stehen drei Plätze zur Verfügung, die bei den *dioktaedrischen* Mineralen mit zwei, bei *trioktaedrischen* mit drei Kationen besetzt sind.

Die schichtartige Ausbildung der zweidimensionalen Baueinheiten ermöglicht es, entlang der (vertikalen) *c*-Richtung unterschiedlich zu stapeln. Polytype entstehen durch definierte Verschiebung der gleichen Baueinheit entlang der kristallographischen *a*- und *b*-Richtungen, so dass sich die Periodizität entlang der *c*-Richtung längenmäßig vervielfacht. Bei Zweischichtsilikaten entstehen so Kaolinit, Nacrit sowie Dickit und bei Glimmern die Polytype 1M_d , 1M , 2M_1 und 2M_2 , wobei 1M_d und 2M_1 am häufigsten sind (Abb. 3.2; u.a. Grathoff und Moore, 1996; Meunier und Velde, 2004; Verdel *et al.*, 2011).

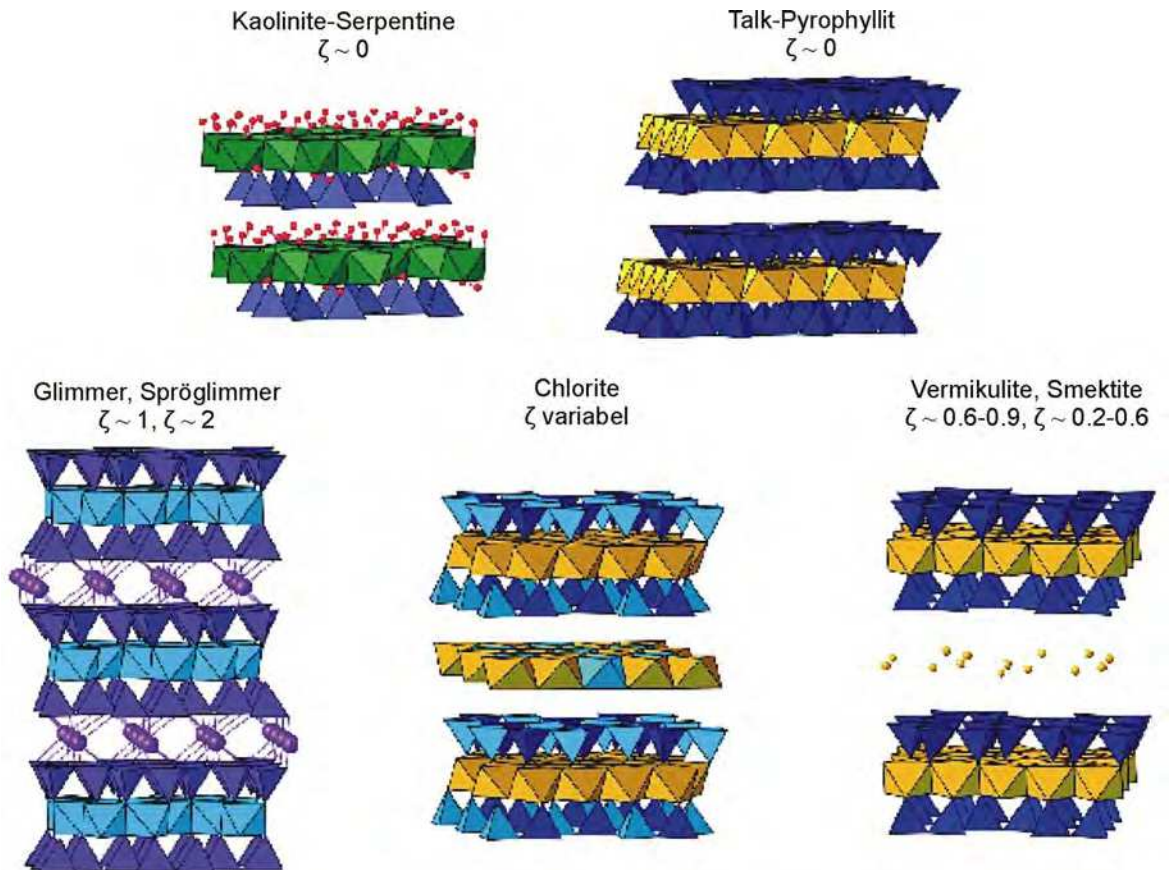


Abbildung 3.1: Unterteilung der Tonminerale und verwandter Schichtsilikate anhand der Verknüpfung von Tetraeder- und Oktaederschichten. Ist die Schichtladung $\zeta > 0$, wird sie durch Zwischenschichtkationen kompensiert (Stanjek, 2009).

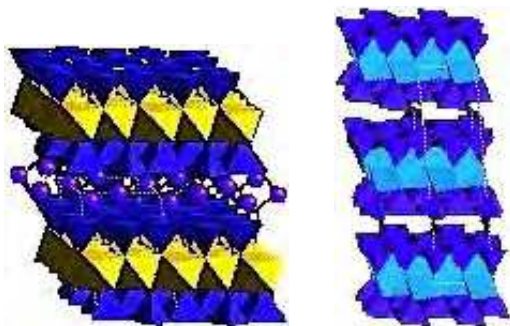


Abbildung 3.2: Polytype der Spezies Muskovit und Illit: 1M Polytyp (**links**) bei dem die Elementarzelle entlang c eine 2:1-Baueinheit aufweist. Bei dem Polytyp 2M₁ (**rechts**) ist die zweite Einheit gegenüber der ersten um $+120^\circ$ und die dritte Einheit um -120° gedreht und vergrößert damit die Zelle entlang c (Rule, 1985).

Während Polytype aus chemisch und strukturell identischen Baueinheiten A gebildet werden, bestehen *Wechselagerungsminerale* (*Mixed layer minerals*) aus unterschiedlichen Baueinheiten $A, B, \dots$, die entweder zufällig, teilweise geordnet oder ganz geordnet gestapelt sind. Sind A und B statistisch verteilt, scheint es keinen Einfluss zu geben, der bestimmen würde, dass auf A z.B. nur B folgen darf oder auf B nur A , die *Reichweite* eines solchen Einflusses ist daher nach Jagodzinski (1949) gleich Null (R_0). Bei den Reichweiten R_1 und höher gelten demgemäß Restriktionen für das Aufeinanderfolgen einzelner Komponenten (Abb. 3.3).

Nomenklatorisch wird zuerst die Reichweite, dann die Komponente mit dem kleineren Basisabstand, getrennt von der zweiten Komponente mit Schrägstrich genannt: R_0 I/S (Bailey, 1982; Moore und Reynolds, 1997).

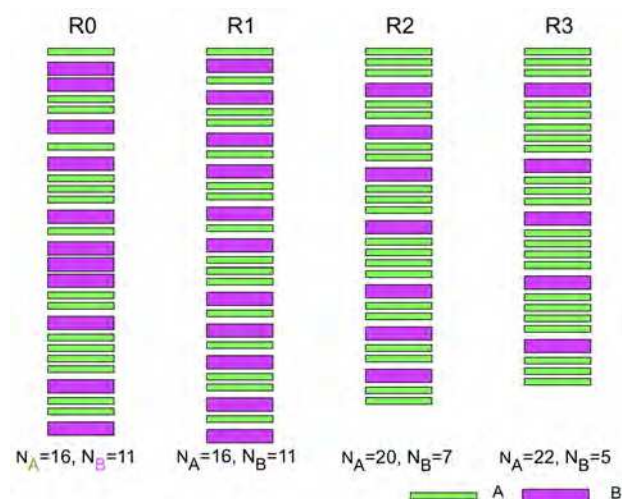


Abbildung 3.3: Wechsellagerungen mit zwei Komponenten A und B. Mit zunehmender Reichweite R erhöhen sich die Restriktionen, welche Komponenten aufeinander folgen dürfen. Bei R0 sind beliebige Abfolgen möglich, bei R1 darf A oder B auf A folgen, nicht jedoch B auf B. Bei R2 muss minimal AA auftreten, bei R3 minimal AAA (Stanjek, 2009).

Perfekt geordnete Abfolgen ergeben sich bei identischen Anteilen von A und B, die zu $ABABAB\dots$ werden. Diese regelmäßigen Wechsellagerungsminerale sind als eigenständige Minerale anerkannt (Bailey, 1982).

In dieser Arbeit werden unter dem Begriff Tonminerale folgende Gruppen zusammengefasst: Kaolinite, Smektite, Glimmer (dioktaedrische Glimmer: Illite), Chlorite und Wechsellagerungsminerale.

3.1.2 Identifizierung

Tonminerale gehören zu Mineralen, die auf Grund ihrer *variablen Grade an Perfektion* bei der Identifizierung und detaillierten Charakterisierung durch verschiedene *Probleme* behaftet sind (Guggenheim *et al.*, 2006).

Texturpräparate

Die eindeutige Identifizierung von Tonmineralen erfolgt an *Texturpräparaten*. Bei diesen führt die Vorzugsorientierung aller Teilchen zu einer weitgehenden Unterdrückung der hkl -Reflexe bei gleichzeitiger Anhebung der $00L$ -Reflexe. Die d_{00L} -Werte ermöglichen eine grobe Unterteilung in die Schichttypen (Tab. 3.2). Eine weitere Unterscheidung auf Speziesebene erfolgt durch Vermessung des 060 -Reflexes im Pulverdiagramm, der dioktaedrische Minerale mit $1.49 < d_{060} < 1.5 \text{ \AA}$ von trioktaedrischen Mineralen mit $1.52 < d_{060} < 1.55 \text{ \AA}$ abgrenzt.

Die Art des Zwischenschichtkations und dessen Hydratationszustand, der sich vor allem bei Li^+ und Na^+ mit der relativen Feuchte erheblich ändert, wirkt sich bei den Smektiten signifikant auf d_{001} aus (Tab. 3.3; Suquet *et al.*, 1975). Da die Aufweitung auch von der Höhe der Schichtladung abhängt, können selbst bei konstanter Feuchte mehrere Aufweitungszustände koexistieren, die zu undefinierbaren 001 -Reflexen führen können. In jüngster Zeit wird deshalb untersucht, inwieweit durch Einlagerung von Guanidincarbonat (pers. Mitt. M. Plötze, ETH Zürich) oder Cu-Trien (Kaufhold *et al.*, 2011) einheitliche Zwischenschichtabstände realisiert werden können, die auch die quantitative Phasenanalyse verbessern könnten.

Zwischen Kaoliniten und Chloriten kann nach einer thermischen Behandlung des Texturpräparates für eine Stunde bei 540°C unterschieden werden, denn Kaolinite wandeln sich zu amorphem Metakaolin (Telle, 2007) um, der keine Reflexe bei 7 und $3.5 \text{ \AA}$ mehr zeigt, während der 001 -Reflex der Chlorite seine Intensität relativ zu den anderen Basisreflexen deutlich erhöht (Moore und Reynolds, 1997).

Tabelle 3.2: Identifizierung der häufigsten Tonminerale anhand der d -Werte der Basisreflexe. Dioktaedrische Untergruppen sind gelb unterlegt (in Å; nach Brindley und Brown, 1984 und Moore und Reynolds, 1997).

Mineral	d_{001}	001	002	003	004	005	d_{060}
Kaolinitgruppe	7.15–7.20	100	90	15	10	5	1.489
Mg-Serpentine	7.25–7.35	100	100	<1	20	20	1.536–1.540
Pyrophyllit	9.20	80	30	100	5	10	1.493
Talk	9.35	100	11	61	<1	4	1.527
Smektite, diokt.	v a r i a b e l						1.49 – 1.50
Mg-Smektite + Glycerin	17.8						
Smektite, triokt.	v a r i a b e l						1.52 – 1.54
Vermikulite	14.3	100	10	15	30	40	1.541
Muskovitgruppe	10.0–10.05	>100	55	>100	20	75	1.499
Biotitgruppe	10.0	100	20	90	10	10	1.530
Mg-Chlorite	14.15–14.35	70	100	50	80	30	1.549

Tabelle 3.3: Einfluss der hydratisierten Zwischenschichtkationen auf d_{001} von Smektiten. Daten aus Suquet *et al.* (1975). Große d_{001} -Werte = schwarz; mittlere d_{001} -Werte = blau; kleine d_{001} -Werte = rot; sehr kleiner d_{001} -Wert = grün; in Å.

Mineral	Li	Na	K	Ca	Mg	Ba
Montmorillonit	Ind. ^a	Ind.	Ind. 15.5	19.1	19.4	18.7
Beidellit 1	Ind.	15.2	12.7	18.7	18.6	-
Beidellit 2	Ind.	Ind.	12.55	18.6	18.58	18.38
Saponit	Ind.	15.2	12.6	15.4	18.9 15.7	18.5
Vermikulit	Ind. 15	14.9	12.6 10.4	14.9	14.7	15.7

a) Ind. = Aufweitung bis zur vollständigen Delamination = Zustand maximaler Hydratation, bei der die Schichten nicht mehr parallel zueinander liegen

Die Differenzierung zwischen Vermikuliten und Smektiten erfolgt im Mg^{2+} - oder Na^{+} -belegten Zustand und der Zugabe von Glycerin, bei der Smektite konsistent auf 17.8 Å aufweiten, während Vermikulite bei 14.3 Å bleiben (Brindley und Brown, 1984).

Wie umfangreich die Möglichkeiten bei der Tonmineralidentifizierung anhand von Texturpräparaten sind, ist u.a. durch Thorez (1976) und Moore und Reynolds (1997) beschrieben.

Wechselagerungsminerale

Bei ideal gebauten Kristallen bewirkt die strenge Periodizität von Baueinheiten entlang einer kristallographischen Richtung Reflexe, deren Ordnungen 001, 002, ... 00L eine rationale Serie gemäß Gleichung 3.1 bilden:

$$d_{00L} \times L = \text{const} \equiv c^* \quad (3.1)$$

Aus Abbildung 3.3 auf der vorherigen Seite wird ersichtlich, dass Wechselagerungsminerale nicht diese strenge Periodizität aufweisen, da z.B. für den Typ R0 das Auftreten der Komponenten A und B im Stapel nur statistisch anhand der Gehalte von A und B im Kristall vorhergesagt werden kann. Mit steigender Reichweite erhöht sich zwar der lokale Ordnungsgrad, die Basisreflexe bleiben trotzdem *nicht* rational, dem ersten diagnostischen Kriterium

für das Vorliegen von Wechsellagerungen. Als zweites Kriterium treten auch unterschiedliche Reflexbreiten β auf, die nicht der Scherrer-Formel (Scherrer, 1918):

$$\frac{K_{\text{Scherrer}} \lambda}{\beta \cos \theta} = w = \text{const} \quad (3.2)$$

folgen, sondern von Reflex zu Reflex unregelmäßig variieren.

Die röntgenographische Identifizierung regelmäßiger Wechsellagerungen wird zweckmäßig an Texturpräparaten durchgeführt. Bei glycerinbehandelten Proben können die Anteile der quellfähigen Komponente abgeschätzt werden.

Unregelmäßig angeordnete Wechsellagerungen zeigen eine nicht rationale Serie von Basisreflexen, wobei der erste Basisreflex zwischen den Basisreflexen der reinen Komponenten liegt. Aus der Lage des Reflexes kann der prozentuale Anteil beider Komponenten bestimmt werden (Köster, 1993).

Neben der Lage und Intensität einzelner Reflexe können auch die Breite und Symmetrie diagnostische Merkmale von Wechsellagerungen sein (Moore und Reynolds, 1997).

Abschließend sei erwähnt, dass man bei Mineralgemengen mit der Identifizierung einzelner Spezies, vor allem der Wechsellagerungsminerale, schnell an Grenzen gelangt, die ohne Simulationsprogramme wie NEWMOD (Reynolds, 1985) und andere (Drits *et al.*, 1997; Plançon und Roux, 2010) nicht zu überwinden sind.

Thermische Analyse

Eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung von Tonmineralen ist die Differenzthermoanalyse (u.a. Niederbude *et al.*, 2002; Schultze, 1969; Smykatz-Kloss, 1974). Dehydratationstemperaturen (Verlust von H_2O), Dehydroxylationstemperaturen (Verlust von OH^-), Zersetzungsreaktionen und Oxidations-/Reduktionsreaktionen sind charakteristische DTA-Merkmale, die auch bei den Tonmineralen unterschiedlich ausgeprägt sind (Tab. 3.4). Bei Wechsellagerungsmineralen entsprechen die thermischen Effekte im Wesentlichen denen der Einzelkomponenten, aus denen sie aufgebaut sind (Schultze, 1969).

Tabelle 3.4: DTA von Tonmineralen, in °C, Maxima in Klammern; nach Lippmann (1952); Schultze (1969); Warne und French (1984a), ergänzt durch weitere Angaben.

	Dehydration	Dehydroxylation	Zersetzung	Rekristallisation
Kaolinit, ungeordnet ^a	100-250	540-570	880-950	950-1000
Kaolinit, geordnet ^a	100-250	570-600	880-950	950-1000
Illit/Glimmer	100-300 (100-150)	450-600 (500-600)	880-940	900-1000
dioktaedrischer Illit ^b	100-300	450-650 (500-630)	880-940	900-1000
trioktaedrischer Illit ^b	100-300	700-900	880-940	900-1000
eisenreicher Illit ^c	100-300	300-500	880-940	900-1000
Smektit	50-250	400-750 (500-700)	800-900	900-1000
Nontronit ^d	50-200	400-740 (570-630)	800-900 (880)	900-1000
Hektorit	50-200	700-900	>900	–
I/S-WL ^e	50-200 (110, 180)	350-700 (590, 670)	920	–

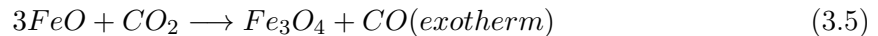
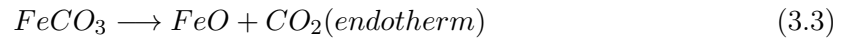
a) Steudel (2008), b) Drits *et al.* (1995); Mache *et al.* (2013); Meyers *et al.* (2003),

c) Kodama und Dean (1980); Meyers *et al.* (2003), d) Frost *et al.* (2000), e) Alietti *et al.* (1979)

Aus der Dehydroxylationstemperatur können Informationen über die Stabilität von Tonmineralen und dem Aufbau von Oktaeder-Schichten dioktaedrischer 2:1 Tonminerale abgeleitet werden (Drits *et al.*, 1995). Beispielsweise geben Fe-reiche Smektite strukturell gebundenes

Wasser zwischen 450 und 600°C ab, während Al-reiche Smektite zwischen 500 und 750°C sowie trioktaedrische, Mg-reiche Smektite zwischen 750 und 850°C strukturelles Wasser abgeben (Smykatz-Kloss, 1974; Köster, 1993; Niederbudde *et al.*, 2002).

Typische DTA-Charakteristika von Siderit sind eine endotherme Reaktion zwischen 520 und 650°C (thermische Dissoziation von Siderit: Freisetzung von CO₂ verbunden mit der Oxidation von Fe²⁺ zu FeO, Gleichung 3.3), eine stark exotherme Reaktion bei 560 bis 610°C (Oxidation zu Fe₂O₃, Gleichung 3.4) und einer schwächeren exothermen Reaktion bei 800 bis 830°C (Oxidation zu Magnetit, Gleichung 3.5; Chang *et al.*, 1998; Emmerich und Smykatz-Kloss, 2002; Hupe und Gokarn, 1990; Rowland, 1955; Smykatz-Kloss, 1964).



Gemäß Gallagher und Warne (1981), Heiri *et al.* (2001), Middleton und Campbell (1996), Sharp *et al.* (2003) und Warne und French (1984b) beginnt die Zersetzung von Siderit bereits bei 400°C und die Oxidation an der Luft zu Fe₂O₃ und CO₂ kann rasch erfolgen. Neben der Korngröße, dem Verdichtungsgrad der Probe und der Verbrennungsatmosphäre haben gemäß Emmerich und Smykatz-Kloss (2002) auch unterschiedliche Aufheizraten einen Einfluss auf die DTA-Charakteristika: bei langsamen Aufheizraten (< 10 K/min) ist nur der exotherme Peak der Fe-Oxidation sichtbar. Erst bei schnelleren Aufheizraten ab 10 K/min gibt es einen endothermen Peak bei ≈ 570°C und zwei exotherme Peaks bei ≈ 590 und ≈ 800°C (Emmerich und Smykatz-Kloss, 2002; Hanesch *et al.*, 2006; Kissinger *et al.*, 1956; Pan *et al.*, 2000). Die letzte exotherme Reaktion kann auch auf die Oxidation von Mn²⁺ zu Mn³⁺ zurückgeführt werden (Emmerich und Smykatz-Kloss, 2002).

3.1.3 Quantifizierung

In Tabelle 3.5 sind die Ergebnisse halbquantitativer Auswertungen von Texturpräparaten an drei identischen Proben von Rosenberg (1990) und Steller (1991) gegenübergestellt. Rosenberg (1990) führte die Quantifizierungen anhand der Auswertung von Peakflächen und Steller (1991) anhand der Auswertung von Peakflächen bzw. Peakhöhen durch. Allein hierdurch kann es zu abweichenden Ergebnissen kommen, zumal Rosenberg (1990) Texturpräparate der Tonfraktion (< 2 µm) und Steller (1991) der Kornfraktion (< 6.3 µm) verwendete.

Tabelle 3.5: Quantifizierungen von Tonmineralen in Texturpräparaten gleicher Proben durch verschiedene Bearbeiter; zwei Auswertemethoden bei Steller (1991) Gehalte in g/g.

Tagebau, Probe	Phase	Rosenberg (1990)	Steller (1991)
Bergheim, 2	Illit	0.57	0.48-0.68
	Kaolinit	0.38	0.19-0.37
Bergheim, 5	Illit	0.70	0.59-0.73
	Kaolinit	0.27	0.15-0.29
Bergheim, 14	Illit	0.45	0.56-0.67
	Kaolinit	0.46	0.16-0.26

In der aktuellen Auflage des Buches von Moore und Reynolds (1997) wird noch eingehend beschrieben, dass die Quantifizierung von Tonmineralen anhand von Texturpräparaten erfolgt. Diese Vorgehensweise ist nach der Entwicklung eines Strukturmodells für turbostratisch geordneten Smektit, das von Ufer *et al.* (2004, 2008) für das Rietveld-Programm BGMN

³ Schichten sind gegeneinander verdreht bzw. mit hoher Fehlordnung gegeneinander verschoben

(Bergmann und Kleeberg, 1998) erstellt und getestet wurde, hinfällig, denn damit wurde es erstmals möglich, Tonminerale im Pulverpräparat zu quantifizieren. Die Umstellung auf Pulverpräparate minimiert das grundlegende Problem, dass in Texturpräparaten die Texturierung einzelner Minerale je nach Proben- und Korngrößenzusammensetzung unterschiedlich ausfällt. Der *a priori* unbekannte Texturierungsgrad wiederum geht in den Lorentzfaktor ein, mit dem die Intensitäten der Basisreflexe skaliert werden (Reynolds, 1986). Der Texturierungsgrad, der auch von der Probenpräparation (Glasplättchen versus poröse Keramikträger, Lufttrocknung versus Ansaugen von der Rückseite poröser Träger) abhängt, könnte für jede Probe mit einer Eulerwiege röntgenographisch gemessen werden, ist aber nicht praktikabel (Dohrmann *et al.*, 2009).

Die turbostratische Anordnung einzelner Schichten in Smektiten ist nur eine von vielen Fehlordnungen, die in Tonmineralen häufig auftreten. Bei Kaoliniten treten Abweichungen in der Stapelung auf (lokale Übergänge von Kaolinit zu Dickit oder Nacrit), für die inzwischen ebenfalls Strukturmodelle zur Verfügung stehen (K. Ufer, BGR Hannover, pers. Mitteilung 2012). Fehlordnungsmodelle für Illite sind in Arbeit.

Modelle für Wechsellagerungen zwischen Illit und Smektit wurden unlängst für die Reichweiten Null bis Drei publiziert (Ufer *et al.*, 2012a,b). Die Rechenzeiten belaufen sich jedoch auf viele Stunden pro Verfeinerung und sind deshalb nicht für größere Probenzahlen geeignet.

3.1.4 Chemische Zusammensetzung

Das zentrale Kation der Tetraeder ist im Wesentlichen Si^{4+} , das bis zum Verhältnis 3:1 durch Al^{3+} substituiert werden kann. In den Oktaedern werden die sechs notwendigen Kationenladungen in den *trioktaedrischen* Phasen durch drei zweiwertige Kationen wie Mg^{2+} und Fe^{2+} bereitgestellt, in den *dioktaedrischen* Phasen treten zwei Al^{3+} und/oder zwei Fe^{3+} auf. Die Oktaederlücken können jedoch auch andere Kationen wie Li^+ , Ni^{2+} , Mn^{2+} oder Zn^{2+} substituieren und die Ladungssumme verändern. Der Ort der Substitution (Tetraeder, Oktaeder oder beides) führt zu eigenen Spezies in den Untergruppen bei den Schichtsilikaten (Abschnitt 3.1.1 auf Seite 28). Beispielsweise können dioktaedrische Smektite in (1) *Aluminium-Smektite*: Montmorillonite und (2) *eisenreiche-Smektite*: eisenhaltige Smektite und Nontronite unterteilt werden (Frost *et al.*, 2000).

Gemäß Chamley (1989a) kann Fe^{2+} in Seesedimenten entweder in smektitischen Schichten von Illit/Smektit-Wechsellagerungen oder in Illiten fixiert werden. Solche eisenreichen oder *glaukonitischen* Illite können als kleine Pellets oder als massige grünliche Tone ausgebildet werden. Chamley (1989b) unterscheidet zwischen eisenreichen Illiten mit maximal 0.1 g/g Fe_2O_3 und *entwickelten, glaukonitischen* Illiten mit mindestens 0.2 g/g Fe_2O_3 . Die mittleren Fe_2O_3 -Gehalte in Fe-reichen 10 Å-Phasen (Fe-reiche Illite/terrestrischer Glaukonit) lakustriner/pedogener Sedimente liegen gemäß Huggett *et al.* (2010) bei ≈ 0.18 g/g (zwischen 0.10 und 0.25 g/g).

Typische chemische Zusammensetzungen von Tonmineralen sind in Tabelle 3.6 und in Tabelle 3.7 auf der nächsten Seite aufgeführt.

Tabelle 3.6: Mittlere chemische Zusammensetzung von Tonmineralen in g/g. Daten aus Blume *et al.* (2010).

Tonmineral	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	TiO_2
Kaolinit	0.45–0.47	0.38–0.40	0–0.02	0	0	0	0	<0.003
Illit	0.50–0.56	0.18–0.31	0.02–0.05	0.01–0.04	<0.02	0.04–0.07	<0.01	<0.008
Smektit	0.42–0.55	0–0.28	0–0.30	0–0.25	<0.03	0–0.05	<0.03	<0.005
Vermikulit	0.33–0.45	0.07–0.18	0.03–0.12	0.20–0.28	<0.02	0–0.02	<0.04	<0.006
Chlorit	0.22–0.35	0.15–0.48	0–0.04	0–0.34	<0.02	0–0.01	<0.01	<0.002

Tabelle 3.7: Strukturformeln und chemische Zusammensetzung einiger Tonminerale (Jasmund *et al.*, 1993 und darin zitierte Literatur).

Tonmineral	Strukturformel	Chemische Hauptbestandteile (Gew.-%)
Kaolinit	$\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$	SiO_2 (46) Al_2O_3 (40)
Amesit	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Al}[\text{SiAlO}_5(\text{OH})_4]$	k.A.
Berthierin	$(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg})_{3-x}(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_x[\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5(\text{OH})_5]$	k.A.
Phlogopit	$\text{K Mg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2]$	k.A.
Muskovit	$\text{K Al}_2[\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2]$	k.A.
Illit	$\text{K}_{0.7}\text{M}_{0.1}^{+}(\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{2+})_{0.3}[\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ ^{a)b)}	SiO_2 (52-55) Al_2O_3 (22-29) Fe_2O_3 (≤ 5) MgO (3) K_2O ($\leq 7-9$) TiO_2 (0.6-0.8)
Montmorillonit	$\text{M}_{0.4}^{+}(\text{Al}_{1.5}\text{Fe}_{0.1}^{3+}\text{Mg}_{0.4})[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$	SiO_2 ($\approx 54-56$) Al_2O_3 ($\approx 17-19$) Fe_2O_3 (≤ 2.4) MgO (3-4.5) K_2O ($\leq 7-9$) ^{c)}
Beidellit	$\text{M}_{0.5}^{+}\text{Al}_2[\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$	SiO_2 (59) Al_2O_3 (36) Fe_2O_3 (≤ 0.5) Na_2O (4)
Nontronit	$\text{M}_{0.4}^{+}(\text{Fe}_{1.6}^{3+}\text{Al}_{0.2}\text{Mg}_{0.3})[\text{Al}_{0.4}\text{Si}_{3.6}\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$	SiO_2 (46-51) Al_2O_3 (3-5) Fe_2O_3 ($\leq 18-34$) MgO (< 6) Na_2O (2-3) ^{d)}
Saponit	$\text{M}_{0.4}^{+}(\text{Mg}_2\text{Fe}_{0.5}^{3+}\text{Fe}_{0.4}^{2+})[\text{Al}_{0.7}\text{Si}_{3.3}\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$	SiO_2 (44) Al_2O_3 (6) Fe_2O_3 (≤ 1) MgO (≈ 24) Ca_2O (≤ 3) ^{d)}
Sauconit	$\text{M}_{0.4}^{+}(\text{Zn}, \text{Mg})_{2.8}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_{0.2}[\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{3.4}\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$	k.A.
Hectorit	$\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$	SiO_2 (49) MgO (24) Ca_2O (≤ 3) TiO_2 (0.6-0.8) ^{e)}
Vermikulit	$\text{M}_{0.71}^{+}(\text{Mg}_{2.40}\text{Fe}_{0.09}^{2+}\text{Fe}_{0.34}^{3+}\text{Al}_{0.14})[\text{Al}_{1.13}\text{Si}_{2.87}\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$	SiO_2 ($\approx 42-45$) Al_2O_3 (14-17) Fe_2O_3 (11-13) MgO (23-24) Ca_2O (5) TiO_2 (≤ 0.7)
Vermikulit	$\text{M}_{0.32}^{+}(\text{Mg}_{1.13}\text{Fe}_{1.28}^{2+}\text{Al}_{0.59})[\text{Al}_{0.91}\text{Si}_{3.09}\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$	SiO_2 ($\approx 40-46$) Al_2O_3 (15-16) Fe_2O_3 (≤ 1.4) MgO (30-32) Ca_2O (≤ 7) TiO_2 (≤ 0.4)
I/S-WL ^e	k.A.	SiO_2 (54-56) Al_2O_3 (19-24) Fe_2O_3 (2-9) MgO (3-4) Ca_2O (≤ 1) K_2O (2-7) TiO_2 (≤ 0.8) ^{c)}

a) gemittelte Werte; b) M = *Metal*-Kation; c) Tonfraktion $< 0.6 \mu\text{m}$;d) Tonfraktion $< 0.2 \mu\text{m}$; e) Illit / Smektit-Wechsellagerung; k.A. = keine Angabe

Kationenaustauschkapazität

Eine charakteristische Eigenschaft von Tonmineralen ist die Fähigkeit, Kationen auszutauschen. Das Kationenaustauschvermögen/die Kationenaustauschkapazität (KAK)⁴ wird beispielsweise bei Smektiten und Vermikuliten hauptsächlich durch die Zwischenschichtkationen bestimmt und bei Kaoliniten durch die äußeren Oberflächen (Jasmund *et al.*, 1993). Die äußere Oberfläche variiert zwischen 30 und 100 m²/g (Jasmund *et al.*, 1993). Bei Glimmern und Illiten sind die Kaliumionen so fest zwischen den Silikatschichten fixiert, dass nur an den Rändern und Außenflächen liegende Kationen ausgetauscht werden können (Jasmund *et al.*, 1993). In Tabelle 3.8 sind für einige Tonminerale KAK-Werte in mmol/g⁵ zusammengestellt.

Tabelle 3.8: KAK von Tonmineralen und organischer Substanz in mmol/g.

Mineral/Phase	ζ^a , berechnet Jasmund <i>et al.</i> , 1993	KAK Jasmund <i>et al.</i> , 1993	KAK Prinz und Strauß, 2011	KAK Meunier, 2005
Kaolinit	-	0.01-0.1	0.03-0.15	0.05-0.15
Muskovit	≈ 1	≤ 0.05	-	-
Illit	0.60-0.90 (0.70-0.84) ^{b,d}	≤ 0.35	0.20-0.50	0.25-0.40
Montmorillonit	0.25-0.40 (0.36-0.39) ^{c,d}	0.70-1.20 (0.70-1.30) ^d	0.80-1.20	0.80-1.20
Vermikulit	0.50-0.80	1.30-2.10	1.50-2.00	1.00-1.50
Hectorit	0.20-0.25 (0.33) ^{e,f}	0.50-0.70 (0.49) ^f	-	-
Chlorite	variabel	-	0.10-0.40	0.05-0.15
Organische Substanz	-	-	1.80-3.00	-

a) Schichtladung; b) Weiss (1958b); c) gemessen; d) Vogt und Köster (1978); e) Radlinger (1997); Angaben für Smektit; f) Weiss (1958a); - = keine Angaben

⁴ Im Englischen *cation exchange capacity* (CEC)

⁵ meq/g = mval/g = mmol/g

3.2 Siderite und Toneisensteine

Der Begriff Toneisenstein (TES) wird meist für tonhaltige Sideritvorkommen in Form von Ellipsoiden bzw. *Geoden*⁶ verwendet (Gauri und Kalterherberg, 1966; Stapf, 1989).

Unter Toneisenstein werden in dieser Arbeit *Festgesteine* zusammengefasst, die für Toneisensteine typische Formen aufweisen und deren Hauptbestandteil in der Regel aus Siderit ($> 0.5 \text{ g/g}$) besteht (siehe auch Abschnitt 6.1 auf Seite 83). Begleitminerale sind Quarz, Tonminerale, Fe-Oxide und -Hydroxide, Feldspäte, Ti-Oxide und untergeordnet auch andere Karbonate (siehe auch Abschnitt 3.2.5 auf Seite 44). In Abschnitt 4.4 auf Seite 61 werden die in dieser Arbeit verwendeten Begriffe der unterschiedlichen Vorkommen von Toneisenstein und Siderit an Beispielen aus dem Tagebau definiert. In Abschnitt 6 auf Seite 83 werden u.a. mineralogische und chemische Zusammensetzungen der untersuchten Toneisensteine dargestellt, die bezüglich der Sideritkomponente teilweise von geläufigen Definitionen abweichen. Aus diesem Grund werden ergänzend im Anhang 8.3 auf Seite 235 Merkmale und Eigenschaften weiterer Eisenminerale kurz beschrieben.

Eine Übersicht über die regionale Verbreitung von Toneisensteinvorkommen erfolgte in Abschnitt 2.4.2 (ab Seite 17). Weltweit gibt es Vorkommen sedimentärer Siderite unterschiedlichen Alters und verschiedener Ablagerungsgebiete, von denen eine Auswahl im Anhang in Tabelle 8.2 auf Seite 236 zusammengestellt ist.

3.2.1 Struktur und chemische Merkmale von Siderit

Siderit (FeCO_3) gehört zu der Mineralklasse der Karbonate. Karbonate bestehen aus dem Anionenkomplex (CO_3^{2-}) der Kohlensäure (H_2CO_3) bzw. des Hydrogenkarbonates (HCO_3^-) und Metallkationen (u.a. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}). Wasserfreie Karbonate werden in die Calcit-, die Aragonit- und die Dolomit-Gruppe unterteilt, bei der Azurit-Malachit-Gruppe sind Hydroxyl-Ionen (OH^-) in die Struktur mit eingebaut (Tab. 3.9).

Tabelle 3.9: Strukturelle Gliederung von Karbonaten (Klein, 2002; Okrusch und Matthes, 2005; Rimstidt *et al.*, 1998; Shannon, 1976).

Gruppe	Mineral	Formel	Ionenradius des Kations [Å]	Löslichkeitsprodukt (log K bei 25°C)
Calcit-Gruppe	Calcit	CaCO_3	1.08	-8.36
	Siderit	FeCO_3	0.69	-10.54
	Rhodochrosit	MnCO_3	0.75	-10.31
	Smithsonit	ZnCO_3	0.83	-10.28
	Magnesit	MgCO_3	0.80	-5.10
Aragonit-Gruppe	Aragonit	CaCO_3	1.26	k.A.
	Strontianit	SrCO_3	1.35	-9.28
	Cerussit	PbCO_3	1.41	-13.44
	Witherit	BaCO_3	1.55	-8.31
Dolomit-Gruppe	Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	1.08/0.80	k.A.
	Ankerit	$\text{CaFe}(\text{CO}_3)_3$	1.08/0.69	k.A.
Azurit-Malachit-Gruppe	Azurit	$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$	0.72	k.A.
	Malachit	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	k.A.	-11.35

k.A. = keine Angabe

In den isotypen Gruppen können je nach Kationenradius verschiedene Alkali- und Metallkationen eingebaut werden, was im Falle der Calcitgruppe zu dem Vier-Komponenten-System Calcit-Magnesit-Siderit-Rhodochrosit (Abb. 3.4) führt. Bei zu großen Unterschieden in den

⁶ bezieht sich auf die äußere, meist elliptische, Form

Radien der substituierten Kationen wird die Struktur instabil und es treten Mischungslücken auf, deren Grenzen jedoch variieren (u.a. Anovitz und Essene, 1987; Hoth, 2003; Klein, 2002; Mozley und Carothers, 1992). Gemäß Davidson *et al.* (1993) und Davidson (1994) schließen sich bei hohen Drücken und Temperaturen die Mischungslücken.

In Sideriten kann Fe^{2+} durch Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} und untergeordnet auch Sr^{2+} substituiert werden. Je nach Substitutionsgrad und Ionengröße verändern sich die Gitterkonstanten (siehe Tab. 3.10 und 3.11), wobei Kationen größer als Fe^{2+} die Zelle vergrößern und umgekehrt. Quantitative Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und den Gitterkonstanten wurden von Środoń und Kawiak (2012) für die Kationen Mg^{2+} und Mn^{2+} abgeleitet:

$$a(nm) = 0.4641 - 0.006 \times Mg + 0.0077 \times Mn \quad (3.6)$$

$$c(nm) = 1.5379 - 0.036 \times Mg + 0.0255 \times Mn \quad (3.7)$$

Tabelle 3.10: Gitterkonstanten (in Å) von Karbonaten nach Anthony *et al.* (2003a,b,c,d,e).

Gruppe	Mineral	a	c
Karbonate	Magnesit ^a	4.6632	15.015
	Siderit ^{a,b}	4.6880-4.6916	15.055-15.3860
	Calcit ^a	4.9896(2)	17.0610(11)
	Rhodochrosit ^a	4.777	15.67
	Ankerit ^c	4.8312(2)	16.1663(3)

a) Calcitgruppe, b) siehe Tabelle 3.11, c) Dolomitgruppe

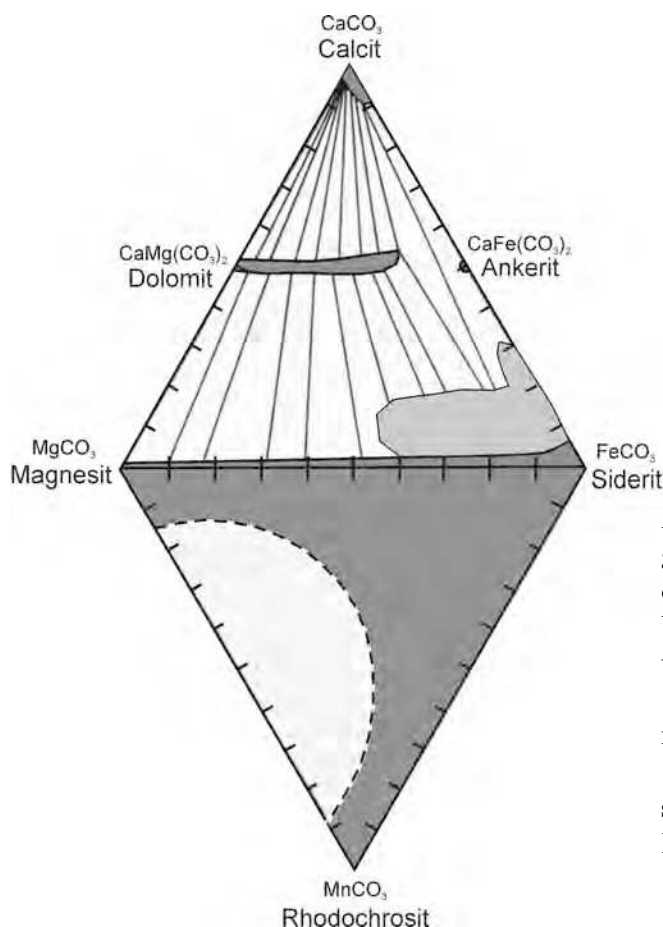


Abbildung 3.4: Karbonatsystem der Endglieder Calcit, Magnesit, Siderit und Rhodochrosit (Klein, 2002). Theoretische Stabilitätsfelder sind dunkelgrau nach Anovitz und Essene (1987), und Davidson (1994), hellgraue Bereiche sind Zusammensetzungen von Sideriten nach Choi *et al.* (2003), Hounslow (2001), Krajewski *et al.* (2010), Larsen und Friis (1991), Mozley (1989), Mozley und Carothers (1992) und Ufnar *et al.* (2004b).

Tabelle 3.11: Chemische Zusammensetzung und Gitterkonstanten von Siderit.

Chemische Zusammensetzung	a (Å)	c (Å)	Quelle
k.A.	4.6916	15.3796	Chang <i>et al.</i> , 1998
k.A.	4.6916	15.3796	Effenberger <i>et al.</i> , 1981
Fe _{0.979} Mg _{0.002} Ca _{0.002} Mn _{0.018} CO ₃	4.6916- 4.6935	15.3796- 15.3860	Anthony <i>et al.</i> , 2003e
Fe _{0.95} Mn _{0.05} CO ₃	4.6916(4)	15.3796(16)	Reeder, 1983
k.A.	4.6907(2)	15.3678(14)	Zhang <i>et al.</i> , 1998
Fe _{0.998} Mn _{0.002} CO ₃	4.6907(2)	15.3678(14)	Zhang <i>et al.</i> , 1998
Fe _{0.602} Mg _{0.376} Ca _{0.006} Mn _{0.016} CO ₃	4.6719(5)	15.2517(53)	Zhang <i>et al.</i> , 1998
k.A.	4.6887	15.373	Graf, 1961
k.A.	4.6880(3)	15.055(15)	Chai und Navrotsky, 1996
Fe _{0.842} Mg _{0.091} Ca _{0.044} Mn _{0.023} CO ₃	4.71	15.50	Oertel und Curtis, 1972

k.A. = Keine Angabe

Newe (2012) untersuchte Sideritkonkretionen aus dem Untersuchungsgebiet nass-chemisch und röntgenographisch. Aus seinen Daten leiten sich für Mg²⁺ und Sr²⁺ über multiple Regression folgende Beziehungen ab (Standardabweichungen in Klammern, 12 Proben):

$$a(nm) = 0.46975(9) - 0.0265(9) \times Mg + 9.40(2.51) \times Sr; \quad r^2 = 0.66 \quad (3.8)$$

$$c(nm) = 1.5400(4) - 0.1296(39) \times Mg + 50.2(10.9) \times Sr; \quad r^2 = 0.78 \quad (3.9)$$

Die Substitutionen von Ca²⁺ und von Mn²⁺ waren mit 0.03 ± 0.02 mol/mol bzw. 0.064 ± 0.025 mol/mol zu konstant, um signifikant in die Regressionen mit aufgenommen zu werden. Die Strontiumsubstitution Sr_{subst} korreliert signifikant mit der Magnesiumsubstitution Mg_{subst} :

$$Sr_{subst}(mol/mol) = 0.00339(36) \times Mg_{subst}; \quad r^2 = 0.899, n = 12 \quad (3.10)$$

Das Interzept der Regression ist mit $8.4 \times 10^{-6} \pm 1.0 \times 10^{-5}$ statistisch gleich Null.

3.2.2 Bildungsbedingungen für Siderit

Häufig werden Vorkommen sedimentärer Siderite und Toneisensteine beschrieben, aber die zugehörige Genese nur selten. Beispielsweise ist die Entstehung der Ellipsoide der *Lower Jurassic Ciechocinek Formation*, SW Polen, nicht eindeutig geklärt (Leonowicz, 2007).

Redoxprozesse, die zur Lösung und Ausfällung sowie zur Mobilisation und Verteilung von Eisen führen, werden durch lokale chemische und mikrobiologische Selbstorganisationsprozesse und Pufferungsreaktionen gesteuert (u.a. Coleman *et al.*, 1993; Kappler und Straub, 2005; Mozley und Wersin, 1992). Unter anderem sind dies mikrobiell gesteuerte Redoxreaktionen bei der Oxidation von organischem Material (Freisetzung von CO₂) und Reduktion von Fe³⁺. Diese finden in den meisten Böden und Sedimenten statt, wobei mikrobiell beeinflusste Reaktionen oft sehr viel schneller ablaufen als die jeweiligen chemisch-physikalischen Reaktionen (Kappler und Straub, 2005).

Sideritbildung findet häufig in Seesedimenten bei hoher Alkalinität und hohen Gehalten an gelöstem Fe²⁺ statt (Bruno *et al.*, 1992). Gemäß Iijima und Matsumoto (1982) werden die meisten sedimentären Siderite in Kohlesümpfen in bis zu 300 m Teufe gebildet.

Chemische Prozesse der Sideritbildung

Gemäß Bahrig (1989), Berner (1971, 1981), Coleman *et al.* (1985), Curtis *et al.* (1986), Füchtbauer und Richter (1988), Garrels und Christ (1965), Pearson (1979), Postma (1983), Stumm und Morgan (1996) und Witkowska (2012) müssen folgende Randbedingungen vorliegen:

1. neutrale bis alkalische pH-Werte (≈ 6 bis 11),
2. ein reduzierendes Milieu ($E_H \approx +0.1$ bis -0.5 V),
3. ein anoxisches Milieu ($O_2 < 10^{-6}$ mol/L),
4. CO_2 -Partialdrücke ($> 10^{-7}$ mol/L; gemäß Ohmoto *et al.* (2004) $> 10^{-1.4}$ mol/L),
5. organische Substanz als CO_2 -Quelle,
6. geringe Schwefelkonzentrationen ($HS^- < 10^{-7}$ mol/L) und
7. hohe Fe^{2+} -Konzentrationen (≈ 0.1 bis 100 mg/kg; $Fe^{2+} \gg Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}$).

In Abbildung 3.5 sind die Stabilitätsbereiche für Siderit und einiger Fe-Oxide und -Sulfide in einem E_H -pH-Diagramm in oberflächennahen Sedimenten und Böden dargestellt. Bei Fe^{2+} -Konzentrationen $> 10^{-6}$ mol/L liegen in Abhängigkeit der E_H - und pH-Werte sowie der Konzentrationen an Schwefel und Kohlenstoff unterschiedliche Stabilitätsbereiche der Sideritbildung vor (u.a. Curtis und Spears, 1968; Garrels und Christ, 1965). Bei entsprechenden Angeboten an Schwefel und Kohlenstoff können sich unter reduzierenden Bedingungen bei neutralen bis leicht alkalischen pH-Werten sowohl Pyrit als auch Siderit bilden.

Für die ausschließliche Bildung von Siderit müssen negative E_H -Werte und sehr niedrige HS^-/SO_4^{2-} -Konzentrationen ($< 10^{-7}$) vorliegen. Die Reaktionen die zur Sideritbildung führen lauten:

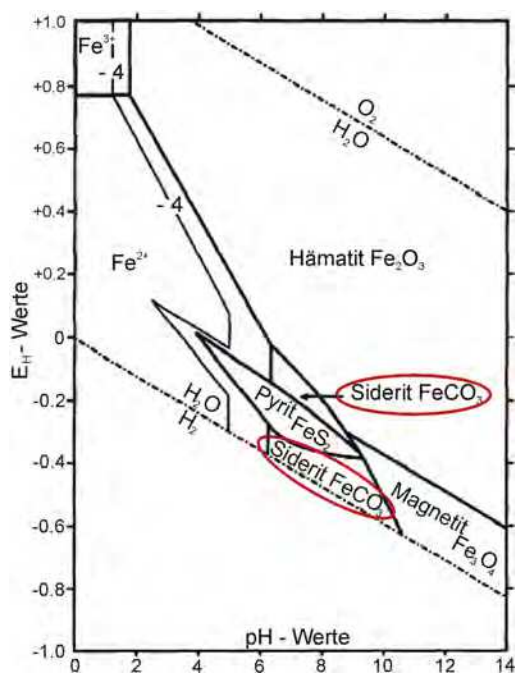
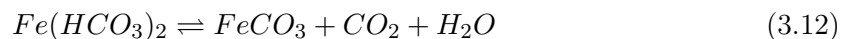
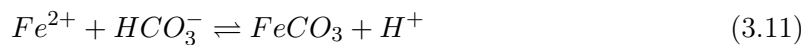


Abbildung 3.5: E_H -pH-Diagramm von Fe-Oxiden, -Sulfiden und -Karbonat in Wasser bei 25°C und 1 bar. Gesamt gelöster Schwefel = 10^{-6} mol/L; Gesamt gelöster Kohlenstoff = 1 mol/L (Garrels und Christ, 1965; ergänzt).

Geologisch-pedogene Prozesse der Calcit- bzw. Sideritbildung

Im Folgenden werden Prozesse beschrieben, die generell zur Karbonatbildung führen. Hierbei ist zu beachten, dass es sowohl Gemeinsamkeiten als auch Unterschiede bei der Genese der verschiedenen Karbonate, insbesondere von Calcit und Siderit, gibt.

Eine Zusammenfassung zur Entstehung und Ausbildung von Karbonat/Calcit geben u.a. Paquet und Ruellan (1997) und Wieder und Yaalon (1974). So können beispielsweise massive *Calcretes*⁷ durch wiederholte Trocken- und Feuchtwechsel gebildet werden. Ein wichtiger Faktor bei der Genese von Ca-Karbonaten sind Auflösungs- und Wiederausfällungsprozesse von detritischem bzw. authochtonem Calcit (u.a. Paquet und Ruellan, 1997). So ist die Verbreitung von Calcit-Konkretionen häufig mit primären Calcit-Vorkommen verknüpft (u.a. Retallack und Dilcher, 2012 und van den Bril und Swennen, 2008). Auflösungs- und Wiederausfällungsprozesse sind für Siderit nicht anzunehmen, weil gemäß Mozley und Carothers (1992) und Morad (1998) Siderit geringer löslich ist als beispielsweise Calcit (Tab. 3.9 auf Seite 37).

Die Ausbildung einzelner Karbonatphasen ist vom Grundwasserspiegel abhängig (Abb. 3.6). Wright und Tucker (2009) und Morad (1998) unterteilen *Calcretes* gemäß ihrer hydrologischen Eigenschaften in vadose und phreatische *Calcretes* (Abb. 3.7). Die Bildung und Verbreitung von Siderit ist gegenüber Calcit beispielsweise durch ein reduzierendes, wassergesättigtes Milieu eingegrenzt. Es können verschiedene Vorkommen und Entwicklungsstadien der Endglieder Calcit und Siderit in Form, Größe und Verbreitung gleich ausgebildet sein. Dem idealisierten Schema gemäß Machette (1985) und Quast *et al.* (2006) durchläuft in wasserungesättigten Ablagerungen gebildeter Calcit die gleiche Entwicklung/*Reifung* wie Siderit in wassergesättigten Milieus (Abb. 3.8). Generell nimmt mit zunehmender Teufe die Größe bzw. Verbreitung von Karbonaten zu.

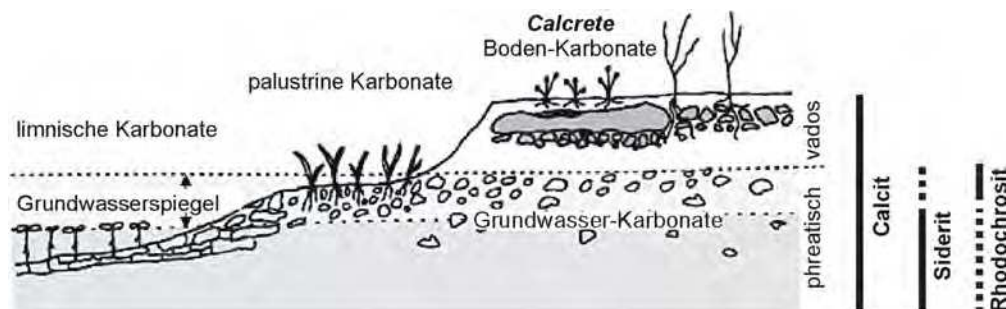


Abbildung 3.6: Terrestrische Karbonatbildungen vergleichbarer Mikromorphologien mit Bildungsbereichen von Calcit/Dolomit, Siderit und Rhodochrosit (Quast *et al.*, 2006; ergänzt).

Vorkommen von *Calcretes* können unterschiedlich ausgebildet sein (u.a. Goudie, 1983; Machette, 1985; Quast *et al.*, 2006; Wright und Tucker, 2009). Beispielsweise können auch aus Calcitbänken, Reifestadium IV bis V, durch partielles Anlösen Calcitblöcke des Reifestadiums VI entstehen (Abb. 3.8; Quast *et al.*, 2006). Eine asymmetrische vertikale Verteilung in Bodenprofilen ist ein Merkmal pedogener Karbonate (Quast *et al.*, 2006). Lagenweise vorkommende Konkretionen werden von Quast *et al.* (2006) als Grundwasser-Karbonat interpretiert. Fossilien, Wurzelreste und Trocknungsrisse sind charakteristische Merkmale palustriner Karbonate (Alonso-Zarza, 2003).

Wright *et al.* (1995) unterscheiden bei der Bildung *rhizogener Calcretes*⁸ zwischen Prozessen der (1) Karbonatisierung von Pflanzenzellen (Pseudomorphose) und der (2) Karbonatisierung entlang von Wurzeln bzw. durch Zementbildung innerhalb von Wurzelmatte.

⁷ analog *Silcretes* und *Ferricretes*; oberflächennahe, terrestrische, oft verhärtete Ansammlungen von Karbonat, meist Calcit; auch als *Caliche* bezeichnet

⁸ *Calcretes*, die hauptsächlich durch karbonatisierte Wurzeln/Planzenzellen aufgebaut sind

*Clotted textures*⁹ sind typisch für gereifte *Calcretes*¹⁰ (Abbildung 3.8), die in der vadosen Zone durch Zusammenwachsen von Sphärosideriten bzw. Karbonatkörnern entstehen (Wright und Tucker, 2009). Es sind charakteristische Bildungen in rezenten und subrezentem Böden (Khadkikar *et al.*, 2000). Gemäß Wieder und Yaalon (1982) und Quast *et al.* (2006) sind feinstkörnige Karbonate durch Einschlüsse von Tonmineralen während der Bildung in der vadosen Zone orange, bräunlich oder grau gefärbt.

Gemäß Curtis *et al.* (1972) sowie Oertel und Curtis (1972) findet eine erste Periode schneller Sideritbildung im unkonsolidierten Sediment statt, gefolgt von einer langsamerem Sideritbildung in einer zweiten Phase während der Kompaktion der umgebenden Sedimente. Die Sideritausfällung findet im wassergesättigten Porenraum zu Beginn der Sedimentüberdeckung vor signifikanter Kompaktion statt (Curtis *et al.*, 1975; Oertel und Curtis, 1972). Die Porosität liegt bei über 70 % und nimmt bereits ab einem Meter unterhalb der Wasser/Sedimentgrenze deutlich ab (Raiswell, 1971; Curtis *et al.*, 1972). In Teufen ab etwa einem Meter beginnt im Porenraum das Sphärosideritwachstum. Mit zunehmender Tiefe können diese weiterwachsen und ver härten (Curtis *et al.*, 1972). Die Sideritgenese findet gemäß Wilkinson *et al.* (2000) in Teufen von wenigen Zentimetern bis Metern und gemäß Lippmann (1955) und Raiswell (1971) in den oberen fünf Metern der Sedimente statt. Fisher *et al.* (1998) gehen von einer Sideritbildung in Teufen bis zu zehn Metern aus.

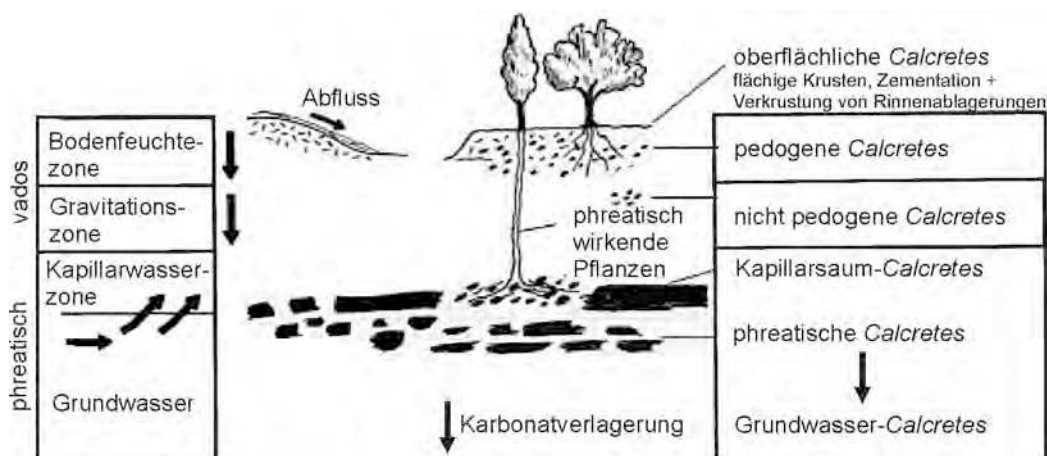


Abbildung 3.7: Gliederung von *Calcretes* nach ihren hydrologischen Eigenschaften (Wright und Tucker, 2009; ergänzt).

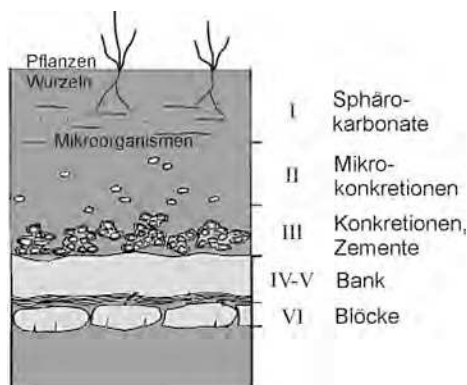


Abbildung 3.8: Idealisertes Schema von häufig vorkommenden Karbonatvorkommen, Entwicklungsstadien und Karbonatquellen mit Zuordnung von *Reifungsgraden* (Machette, 1985 und Quast *et al.*, 2006; ergänzt).

⁹ Bildungen von dichten/feinstkörnigen Konkretionen in einer größeren Matrix kristalliner Karbonate

¹⁰ Schicht, die durch Karbonatbildung verhärtet ist; vergleichbar mit *Silcrete* und *Ferricrete*, die durch Kieselsäure bzw. Eisenoxide verfestigte Schichten bilden

Sphärosiderite¹¹ sind rundlich ausgebildete Siderite, die aus µm- bis mm-großen, langgestreckten, radialstrahlig angeordneten Sideritkristallen aufgebaut werden. Es sind typisch autochthone, frühdiagenetische Mineralbildungen wassergesättigter Böden und Sedimente (Krajewski *et al.*, 2010; Ludvigson *et al.*, 1998; Mücke, 2008; Ufnar *et al.*, 2001).

Sphärolithe sind Minerale, die sich in Lösungen mit großen chemischen Ungleichgewichten bilden (Magill, 2001). Welche Prozesse an ihrer Bildung beteiligt sind, ist nicht eindeutig geklärt (Magill, 2001). Besser untersucht sind Wachstumsphasen und Erscheinungsformen (Gránásy *et al.*, 2005). Die deutliche Übersättigung in der Lösung führt zu polykristallinen Wachstumsstrukturen, deren äußere Formen meist rundlich sind (Gránásy *et al.*, 2005). Eine *sekundäre Nukleation an der Wachstumsfront*, die aus radialstrahlig angeordneten nadeligen Teilindividuen gebildet wird, ist typisch für Sphärolithe (Gránásy *et al.*, 2005).

Für die Initialphase von Sphärosideritbildungen kommen zwei Prozesse in Frage: (1) heterogene Keimbildung an mineralischen Partikeln oder anderen Oberflächen sowie (2) homogene Keimbildung bei einer starken Übersättigung an Fe^{2+} und CO_3^{2-} . Im zweiten Fall kommt es zur *spontanen* Kristallisation kleiner Kristallkeime im Nanometerbereich, die anschließend bei niedrigerer Übersättigung in die Bildung polykristalliner Aggregate übergehen (Beck und Andreassen, 2010; Gránásy *et al.*, 2005; Privman *et al.*, 1999). Folglich sinkt der Grad an Übersättigung auf Konzentrationen ab, bei denen kaum oder keine Keimbildung mehr stattfindet, die Sphärosiderite aber trotz geringer werdender Übersättigung noch weiterwachsen. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Sphärosiderite bestimmt deren Form: je niedriger die Konzentration von Fe^{2+} und CO_3^{2-} relativ zum Löslichkeitsprodukt von Siderit ist, umso langsamer ist die Wachstumsgeschwindigkeit und umso besser sind die sphärischen Formen ausgebildet (Mücke, 2008). Der Einfluss der Übersättigung zeigt sich darin, dass bei niedrigen Temperaturen bevorzugt sphärisches Wachstum auftritt (u.a. Gránásy *et al.*, 2005; Magill, 2001).

3.2.3 Toneisensteine

Toneisenstein ist ein *Festgestein*, das aus Siderit mit unterschiedlichen Anteilen an Nebenmineralen besteht (u.a. Müller, 1964; Kukuk und Hahne, 1962). Gemäß Wemmer (1909) ist Toneisenstein ein durch Ton verunreinigter Spateisenstein (Siderit). Der Begriff *Toneisenstein* wurde u.a. im Ruhrgebiet für sideritische Konkretionen im Steinkohlengebirge verwendet (Kukuk und Hahne, 1962). Vor allem im Englischen werden synonym für Toneisenstein weitere Begriffe verwendet, die meist nicht klar definiert sind und nicht eindeutig dem *klassischen* Begriff Toneisenstein zugeordnet werden können. Eine einschlägig verwendete englischsprachige Übersetzung ist nicht gebräuchlich. Üblicherweise wird der Begriff *ironstone* für Vererzungen von Eisenmineralen allgemein, meist für Eisenoxide und vereinzelt auch für Siderit verwendet. Lediglich Berner (1968) und Oertel und Curtis (1972) verwendeten den Begriff *clay-ironstone concretion*. *Clay ironstone* wird von Passey (2014) verwendet. Meist werden für Toneisenstein analog die Namen Siderit und Siderit- bzw. Karbonatkonkretionen verwendet.

Ein weiterer Begriff ist der der *Septarie*: es sind karbonatische Konkretionen, in meist kalkigen Tonen, die im Inneren durch radialstrahlige Spalten aufgeteilt sind. Diese Spalten werden im Allgemeinen als Trocknungs-/Schrumpfungsrisse gedeutet, in denen Minerale (Septen) ausgeschieden werden (Murawski und Meyer, 1998). Ein Beispiel für septarienführende Tone ist der oligozäne Rupelton, auch *Septarienton* genannt, sowohl in der als *Boom clay* bezeichneten Einheit des niederländisch-belgischen Teils der Niederrheinischen Bucht als auch im Helmstedter Braunkohlenrevier, Niedersachsen (De Craen *et al.*, 1999b; Mertens *et al.*, 2003).

Leonowicz (2007) verwendet den Begriff *sideritischer Tonstein*. Dieser kann in Form von Ellipsoiden oder als geringmächtige über mehrere hunderte Meter ausgedehnte Schichten ausgebildet sein, die gemäß Leonowicz (2007) lokal bis zu 16 m mächtig werden können: die

¹¹ Im Englischen *spherulitic siderites*, *spherosiderites* oder nur *siderites* genannt

Sideritaggregate enthalten im Kern Sandkörner. Ovale und diskoidale Linsen sowie unförmige Konkretionen aus sideritischen Ton- und Siltsteinen haben Längen bis 10 cm, treten oft lagenweise auf und gehen lateral in durchgehende Sideritschichten über. Die Siderite sind durch variierende chemische Zusammensetzungen homogen oder mehrfach zoniert ausgebildet.

Tonige Eisenerze nennen Selley *et al.* (2005) *Tonstein-Eisensteine* (*claystone ironstones*), die in der Regel aus organikreichen, sideritischen Tonen und Silten bestehen. Diese kommen meist in Deltagebieten in Assoziation mit Torf und Kohle vor. Sumpf-Eisenerze (*Bog iron ores*) bestehen im Allgemeinen aus unverfestigten bis massigen Anreicherungen von Eisen(hydr)oxiden, Eisen-Phosphaten und Siderit (u.a. Boardman, 1989; Bourman und Ollier, 2002; Crerar *et al.*, 1979; Kaczorek und Sommer, 2003).

3.2.4 Formen von Toneisensteinen

Vorkommen von Toneisenstein bzw. Siderit (Karbonate generell) können unterschiedlich ausgebildet sein: (1) dicht/massig, (2) Sphärosiderite, (3) Konkretionen, (4) Geoden/*Knollen*¹² (cm bis dm), (5) Bänke, (6) Lagen und (7) Zement. Ergänzend zu den Tabellen 2.4 (Seite 18) und 8.2 (Seite 236) sind in Tabelle 3.12 einige Beispiele typisch sphärisch ausgebildeter Karbonate unterschiedlicher geologischer Formationen aufgelistet. Im Anhang sind in Tabelle 8.2 (Seite 236 im Anhang) weitere Beispiele verschieden ausgebildeter Siderite aufgeführt.

Tabelle 3.12: Verschiedene Formen von Karbonat-, Siderit-/Toneisenstein-Vorkommen.

Minerale	Formen	Milieu	Quelle
Siderit	isolierte und lagige 5-40 cm große Ellipsoide, sideritische Schichten	küstennah, Sumpfgebiet	Fisher <i>et al.</i> , 1998
"Toneisenstein"	bis zu 80 cm mächtige Bänke	marin	Hoth <i>et al.</i> , 2009
Siderit	10 bis 20 cm dicke und tlw. mehr als 50 cm breite Ellipsoide	marin	Lippmann, 1955
Siderit	bis zu 6 cm große Sphärosiderite	fluviatil	McCarthy <i>et al.</i> , 1999
Siderit	bis zu 1.5 m große Konkretionen, bis zu 40 cm mächtige Bänke	Kohlesümpfe, brackig-marin	Middleton und Campbell, 1996
Siderit, Ankerit, Dolomit, Calcit	Sphärosiderite, bis 4 cm große Konkretionen	fluviatil-brackig-marin	Moore <i>et al.</i> , 1992
Siderit	bis zu 1 mm große Konkretionen	deltaisch	Sapota <i>et al.</i> , 2006
Siderit	diskusförmig, bis zu 5 cm Dicke und bis zu 30 cm Länge	terrestrisch, Sumpfgebiet	Stapf, 1989
Siderit	bis zu 40 cm große Konkretionen	terrestrisch	Wiechmann, 1983
Calcit	0.7 m bis 9 m große Ellipsoide	marin	Abdel-Wahab und McBride, 2001
Calcit	bis 1 m große Konkretionen, Horizonte & Bänke	marin	Bjørkum und Walderhaug, 1990
Calcit	bis 10 cm große Konkretionen, bis 2 m mächtige Knollen & Bänke	terrestrisch	Klappa, 1980; Knox, 1977; Tandon und Friend, 1989
Calcit	bis 6 m große Ellipsoide	fluviatil	Retallack und Dilcher, 2012
Calcit	bis 100 m große, flache Linsen, über 100 m verbreitete Bänke	marin	van den Bril und Swennen, 2008

3.2.5 Mineralogische Merkmale von Toneisensteinen

Das Haupteisenmineral der Toneisensteine ist Siderit. In unterschiedlichen Anteilen und Kombinationen können weitere eisenhaltige Minerale vorkommen wie Goethit, Lepidokrokit oder Feroxyhit, Eisenhydroxosulfate (Jarosit) und Eisensulfide wie Pyrit oder Markasit.

¹² Im Englischen: *nodule* (u.a. Akulov, 2006) = Knolle, Anhäufung, *Niere*, *Nest*, Klumpen

In Tabelle 3.13 folgt ein kurzer Überblick über *Fe-Mineral*e aus dem Untersuchungsgebiet:

Tabelle 3.13: Eisenminerale in Toneisensteinen und Tonen der basalen *Inden-Schichten*.

Karbonate	Oxide	Hydroxide	Sulfate	Sulfide
Siderit	Hämatit	Goethit	Jarosit	Pyrit
Ankerit ^{a)}		Lepidokrokit		Markasit
		Feroxyhit		

a) in nur 8 Proben mit bis zu 0.01 g/g nachgewiesen

Aus der Literatur geht nicht klar hervor, wo die inhaltlichen Grenzen zwischen Tonen, Toneisensteinen und Sideritkonkretionen liegen. In Tabelle 3.14 sind einige mineralogische Zusammensetzungen unterschiedlicher Toneisensteinvorkommen aufgelistet. Den Hauptbestandteil bildet generell mit 0.5 bis über 0.9 g/g Siderit. Für die in dieser Arbeit benutzten Gehaltsabgrenzungen im Dreistoffsystem Ton–Quarz–Eisenminerale gibt es im Abschnitt 6.1 auf Seite 83 weitere Erläuterungen.

Tabelle 3.14: Mineralogische Zusammensetzung verschiedener Toneisensteine; in Klammern gesetzte Minerale kommen nicht immer vor.

Karbonate	Tonminerale, Glimmer	sonstige Minerale	Quelle
Siderit	Illit, Smektit, Kaolinit	Quarz	Brinkmann und Kramm, 1978
Siderit	Fe-reiche Smektite, Illite	Albit, Monazit	Browne und Kingston, 1993
Siderit	Kaolinit, Muskovit	Quarz	Eckardt, 1984
Siderit	(Illit, Kaolinit)	Quarz, Fe-Hydroxide	Geologisches-Landesamt, 1984
Siderit	Smektit/Muskovit-WL ^{a)} , Illit/Glimmer, Kaolinit/Chlorit	Quarz, Phosphorit	Herrig und Ullrich, 2006
Siderit und/oder Calcit	Illit, Kaolinit (Chlorit)	Quarz, Anatas	Feldspat, Lippmann, 1955
Siderit	(Illit, Kaolinit)	Quarz	Oertel und Curtis, 1972
Siderit, Ankerit, Dolomit, Calcit	Tonminerale	Quarz	Stapf, 1989
Siderit	Tonminerale	k.A.	Wemmer, 1909
Siderit	Kaolinit (Chlorit, Illit)	Quarz, Goethit (Feldspat)	Wienck, 1987

a) WL=Wechselagerungen; k.A. = keine Angabe

3.2.6 Chemische Zusammensetzung von Toneisensteinen

Wie bereits Abschnitt 3.2.1 zu entnehmen ist, kann im Siderit das Fe^{2+} durch andere Kationen substituiert werden. In Tabelle 3.11 wird der Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem Kristallgitter von Sideriten deutlich. In das Kristallgitter können unterschiedliche Mengen an anderen Kationen wie Mg^{2+} , Ca^{2+} und Mn^{2+} eingebaut werden (Tab. 3.15; u.a. Mozley, 1989; Pye, 1984).

Charakteristisch für kontinentale/Süßwasser-Siderite sind gegenüber Sideriten marinen Ursprungs geringere Substitutionsgrade von Fe^{2+} . Bei den Süßwasserbildungen liegen die Anteile an FeCO_3 generell bei mindestens 0.9 mol/mol (Browne und Kingston, 1993; Curtis und Spears, 1968; Mozley, 1989). Gemäß Mozley (1989) haben kontinentale/Süßwasser-Siderite Mn^{2+} -Gehalte, die größer als 0.02 mol/mol sind. Beispielsweise liegt der MnCO_3 -Anteil in Sideriten der *Boss Point Formation* bei 0.02 bis 0.11 mol/mol (Mozley, 1989). Lemos *et al.* (2007) beobachteten in Lateriten Mn^{2+} -arme Siderite (0.01 g/g MnO), mikrokristalline Siderite (0.05 g/g MnO und 0.04 g/g CaO) und Mn^{2+} -reiche Siderite (0.13 g/g MnO).

Tabelle 3.15: Substitution von Fe^{2+} durch Mg^{2+} , Ca^{2+} und Mn^{2+} in Sideriten.

Chemische Zusammensetzung	Geologie	Quelle
$\text{Fe}_{0.768-0.904}\text{Mg}_{0.018-0.104}\text{Ca}_{0.035-0.10}\text{Mn}_{0.019-0.034}\text{CO}_3$	lakustrin	Felder und Gaupp, 2006
$\text{Fe}_{0.806-0.992}\text{Mg}_{0.00-0.004}\text{Ca}_{0.005-0.054}\text{Mn}_{0.001-0.139}\text{CO}_3$	fluviatil/ lakustrin	Passey, 2014
$\text{Fe}_{0.92-0.97}\text{Mg}_{0.01-0.03}\text{Ca}_{0.01-0.02}\text{Mn}_{0.01-0.02}\text{CO}_3$	fluviatil/ lakustrin ^a	Middleton und Campbell, 1996
$\text{Fe}_{0.96}\text{Mg}_{0.01}\text{Ca}_{0.017}\text{Mn}_{0.013}\text{CO}_3$	fluviatil/ lakustrin	Rezaee, 2002
$\text{Fe}_{0.86-0.91}\text{Mg}_{0.05-0.10}\text{Ca}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{CO}_3$	fluviatil ^a	Krajewski <i>et al.</i> , 2010
$\text{Fe}_{0.81-0.93}\text{Mg}_{0.03-0.08}\text{Ca}_{0.02}\text{Mn}_{0.02-0.09}\text{CO}_3$	fluviatil ^a	Krajewski <i>et al.</i> , 2010
$\text{Fe}_{0.87-0.91}\text{Mg}_{0.04-0.09}\text{Ca}_{0.01-0.03}\text{Mn}_{0.02-0.03}\text{CO}_3$	fluviatil ^a	Krajewski <i>et al.</i> , 2010
$\text{Fe}_{0.735-0.898}\text{Mg}_{0.016-0.184}\text{Ca}_{0-0.076}\text{Mn}_{0.01-0.132}\text{CO}_3$	fluviatil/ deltaisch	Curtis <i>et al.</i> , 1986
$\text{Fe}_{0.805}\text{Mg}_{0.007}\text{Ca}_{0.048}\text{Mn}_{0.14}\text{CO}_3$	fluviatil/ deltaisch	Hounslow, 2001
$\text{Fe}_{0.72-0.76}\text{Mg}_{0.10-0.17}\text{Ca}_{0.09-0.11}\text{Mn}_{0.002-0.05}\text{CO}_3$	marin ^a	Middleton und Campbell, 1996
$\text{Fe}_{0.558}\text{Mg}_{0.328}\text{Ca}_{0.108}\text{Mn}_{0.006}\text{CO}_3$	marin ^b	Mozley und Carothers, 1992
$\text{Fe}_{0.775}\text{Mg}_{0.138}\text{Ca}_{0.079}\text{Mn}_{0.007}\text{CO}_3$	marin ^c	Mozley und Carothers, 1992

a) verschiedene Siderit-Horizonte; b) frühe Sideritbildung; c) späte Sideritbildung

3.2.7 Isotopengeochemische Zusammensetzung von Sideriten

Die isotopische Zusammensetzung von Sideriten spiegelt die Entstehungsprozesse beteiligter Isotope von chemischen Elementen, Pflanzen, Ablagerungsmilieus, Redox-Bedingungen und mikrobiologischer Einflüsse wider (DeLaune, 1986). Gemäß Cerling und Quade (1993) variieren die isotopischen Zusammensetzungen pedogener Karbonate in den obersten 10 cm von Böden bzw. Paläoböden leicht und bleiben ab einer Teufe von etwa 30 cm konstant.

Gemäß Aucour *et al.* (1993) und Bocherens *et al.* (1994) spiegeln die Werte stabiler C-Isotope fossiler Pflanzen die Isotopenzusammensetzung lebender Pflanzen wider, da die Zusammensetzung der Kohlenstoffisotope von Pflanzen mit der Photosynthese verknüpft ist (Tab. 3.16; DeLaune, 1986; Emery *et al.*, 1967; Smith und Epstein, 1971). Die C-Isotope werden durch CO_2 der Bodenluft, dessen kohlenstoffisotopische Zusammensetzung von den Verhältnissen der C3- und C4-Pflanzen des lokalen Ökosystems abhängt, gesteuert (Cerling und Quade, 1993). Es gibt drei photosynthetische Pfade bezüglich verschiedener $\delta^{13}\text{C}$ -Werte: C3-Pflanzen sind typisch für gemäßigte Zonen, C4-Pflanzen sind typisch für tropische bis subtropische Zonen und CAM-Pflanzen sind an trockene und CO_2 -arme Standorte angepasst (Tab. 3.16; Cerling und Quade, 1993; DeLaune, 1986; Kandeler, 2011; Schidlowski, 1984).

Kontinentale Siderite haben im Gegensatz zu marinen Sideriten generell höhere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (u.a. Mozley und Carothers, 1992). Die $\delta^{13}\text{C}$ Isotopenverhältnisse werden durch meteorische Wässer gesteuert (Aziz *et al.*, 2003; Dunagan und Turner, 2004; Melezhik *et al.*, 2001). Hohe $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenfraktionierungen können gemäß Valero-Garcés *et al.* (2000) und Melezhik *et al.* (2001) auch von der Transpiration von Pflanzen und dem Ionenaustausch mit atmosphärischen CO_2 abgeleitet werden. Hohe $\delta^{13}\text{C}$ -Werte lakustriner Karbonate können einer hohen Rate an Wasseroberflächenproduktivität zugeordnet werden (Dunagan und Driese, 1999). Diese resultiert aus der Photosyntheseaktivität von Pflanzen. Die Entstehung von schwerem Bikarbonat (CO_3^{2-}) und leichtem Methan (CH_4) findet durch Isotopenfraktionierung im Süßwasser durch anaerobe Bakterien in Fermentationsprozessen der Methanogenese statt (Fisher *et al.*, 1998; Oana und Deevey, 1960). Niedrige $\delta^{13}\text{C}$ -Werte werden bei der bakteriellen Oxidation/mikrobiologischen Eisenreduktion in den Redoxzonen (I), (II) und (III) gebildet

(Abschnitt 7.2.3 ab Seite 155; Baker *et al.*, 1995; Irwin *et al.*, 1977; Irwin, 1980; Mozley und Wersin, 1992; Romanek *et al.*, 2003). Negative $\delta^{13}\text{C}$ -Werte spiegeln gemäß Huerta und Armenteros (2005) den Einfluss von isotopisch leichtem CO_2 biologischer Prozesse, beispielsweise einer Tümpelvegetation, sowie dem Eintrag von HCO_3^- -haltiger meteorischer Wässer des umliegenden Grundwassers wider. In Tabelle 3.17 sind einige Beispiele für Ablagerungsräume, C- und O-Isotopenwerte und Bildungsmilieus von Sideriten aufgeführt.

Tabelle 3.16: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Pflanzen (δ -Notation (‰) ggü. PDB-Standard).

C-Quelle/Pflanze	^{13}C ‰ (Min bis Max)	Quelle
C3-Pflanzen	-26 (-35 bis -23)	Cerling und Quade, 1993; Schidlowski, 1984
C3-Pflanzen, Süßwasser	-26,5	DeLaune, 1986
C4-Pflanzen	-12 (-14 bis -10)	Cerling und Quade, 1993
C4-Pflanzen, Salzwasser	-13.3	DeLaune, 1986
CAM-Pflanzen	(-26 bis -12)	Cerling und Quade, 1993
Organischer Kohlenstoff	≈ -10	Mozley und Carothers, 1992
Organische Substanz	≈ -25	Curtis <i>et al.</i> , 1972
Algen	-26.5 bis -13.3	DeLaune, 1986

3.2.8 Genesemodelle für Toneisensteine

Einige Beispiele, die zumindest prinzipiell die Genese von Sideritkonkretionen und von Toneisensteinen aufzeigen, sind in Tabelle 3.18 aufgeführt. Detaillierte Modelle, die neben Ausbildung, Verbreitung, Lithologie und Ablagerungsgebiet auch Parameter wie Redoxmilieu, Verfügbarkeit, Quelle und Kinetik von Fe^{2+} und CO_2 und Wachstumsbedingungen enthalten, sind jedoch rar.

Beispielsweise führen Middleton und Campbell (1996) die Bildung von Sideritkonkretionen und Sideritbänken der *Waikato Coal Measures*, Neu Seeland, auf Redoxprozesse der Methanogenese in den oberen 20 m des Sedimentes während einer Zeitspanne von etwa 100-300 ka zurück. In Mooren führten gemäß Besly und Fielding (1989) und McCarthy *et al.* (1999) Fe-Anreicherungsprozesse während Grundwasserspiegelabsenkungen entlang von Wurzeln zu Sphärosideritbildungen. Kantorowicz (1990) interpretiert die Siderite der *Ravenscar Group*, Großbritannien, als Bildungen einer bakteriellen Bikarbonatquelle der suboxischen Fe^{3+} -Reduktion. In Abbildung 3.9 sind geläufige Modelle der Sideritgenese zusammengefasst.

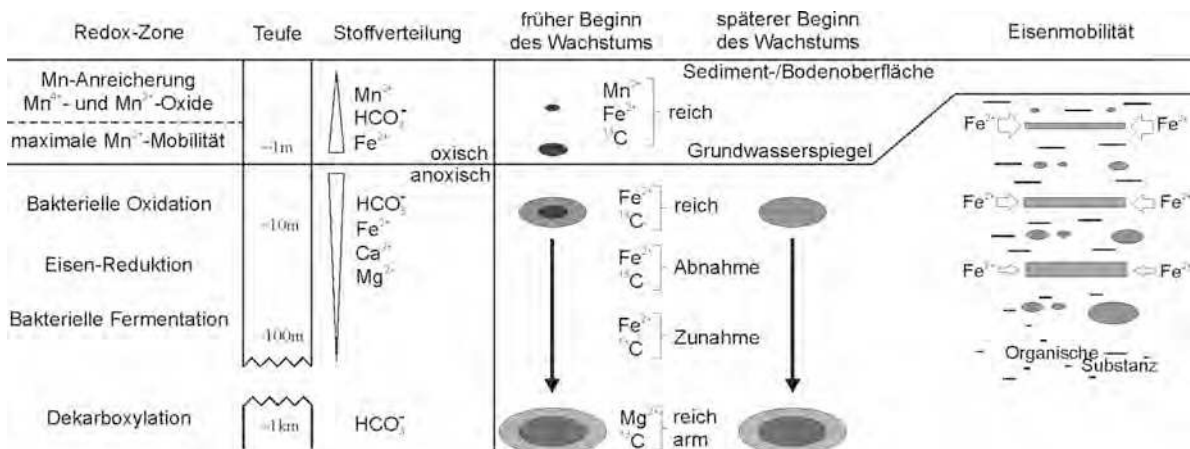


Abbildung 3.9: Genesemodell für Sideritvorkommen (Curtis *et al.*, 1986 und Middleton und Campbell, 1996; ergänzt).

Tabelle 3.17: Stabile C- und O-Isotopenwerte von Karbonaten und Pflanzen (δ -Notation (‰); O gegü. *SMOW* und C gegü. *PDB*); Redoxzonen gemäß Tabelle 7.4.

Geologie	^{13}C ‰(Min bis Max)	^{18}O ‰(Min bis Max)	Interpretation	Quelle
Siderit, lakustrin	(-18.4 bis +2.9)	-11.9 (-14.0 bis -10.2) ^a	Oxidation organischer Substanz und Methanogenese	Baker <i>et al.</i> , 1995
Siderit, marin & nicht-marin	(-21.3 bis -11.2)	(-0.7 bis +1.3)	Oxidation organischer Substanz, Fe-Reduktion und Methanogenese	Choi <i>et al.</i> , 2003
Siderit, fluviatil, Stümpfe	(-3.09 bis +10.35)	k.A.	Sulfat-Reduktion und Methanogenese	Curtis <i>et al.</i> , 1986
Siderit, fluviatil, Stümpfe	(+1.41 bis +7.69)	k.A.	Methanogenese	Curtis <i>et al.</i> , 1975
Siderit, marin	(-20.5 bis -17.5)	(-0.5 bis +1.0)	Sulfat-Reduktion	De Graen <i>et al.</i> , 1999b
Siderit, marin	(-22 bis -17)	k.A.	Sulfat-Reduktion	De Graen <i>et al.</i> , 1999a
Siderit, lakustrin	(+10.27 bis +16.43)	(-0.40 bis +2.53)	Fe-Reduktion, Methanogenese	Felder und Gaupp, 2003
Siderit, nicht-marin, Stümpfe	$\approx +10$	k.A.	Methanogenese	Fisher <i>et al.</i> , 1998
Siderit, fluviatil-lakustrin	+3.4 (-1.1 bis +7.7)	k.A.	Methanogenese	Fritz <i>et al.</i> , 1971
Siderit, fluviatil-lakustrin	+8.0 (-2.7 bis +12.8)	k.A.	Methanogenese	Fritz <i>et al.</i> , 1971
Siderit, lakustrin, Süddeutschland	(+12.0 bis +17.9)	(+27.3 bis +30.0)	Methanogenese und CO ₂ -Reduktion	(H.-A. Glig, TU München, mündliche Mitteilung)
Siderit, fluviatil-deltaisch	-5.51 (-16.12 bis +1.37)	-8.6 (-15.43 bis -4.18) ^a	Methanogenese	Kozłowska, 2003
Siderit, fluviatil-lakustrin	(-4.5 bis + 8.0)	(-20.0 bis - 15.0)	Methanogenese	Krajewski <i>et al.</i> , 2010
Siderit, fluviatil-lakustrin	(-13.47 bis -8.54)	(+24.76 bis +27.92)	Oxidation von organischem Material/Sulfat-Reduktion/Methanogenese	Leonowicz, 2007
Siderit, fluviatil	(-50 bis +10)	(-15 bis -1)	bodenbildende Redox-Prozesse	Ludvigson <i>et al.</i> , 1998
Siderit, brackig-marin, Stümpfe	(-8.8 bis +17.8)	(-9.4 bis +1.9)	Methanogenese	Middleton und Campbell, 1996
Siderit & Karbonate, brackig	(-5.1 bis +4.2)	(-5.4 bis -2.4)	Methanogenese	Moore <i>et al.</i> , 1992
Siderit, marin	(-20.3 bis +7.9)	(+21.4 bis +31.1)	Oxidation von organischem Material, Sulfat-Reduktion und Methanogenese	Mozley und Carothers, 1992
Siderit, kontinental	(-8 bis +22)	(-22.5 bis +5)	generell höhere Werte als in marinem Milieu durch Methanogenese	Mozley und Wersin, 1992
Siderit, brackig-marin	-5.9 (-11.8 bis -3)	-1 (-6.4 bis +0.8)	Oxidation von organischem Material, Sulfat-Reduktion	Pye <i>et al.</i> , 1990
Siderit, lakustrin	(+13.1 bis +15.8)	(-11.4 bis -9.8) ^a	Methanogenese	Sapota <i>et al.</i> , 2006
Siderit, fluviatil-lakustrin	(+5.2 bis +11.3)	(+19 bis +23.4)	Methanogenese	Zodrow <i>et al.</i> , 1996
Siderit, fluviatil, Tagebau Hambach	-1.33 (-1.31 bis -0.52)	-3.74 (-4.06 bis -3.55) ^a	Verdunstung	Wienck, 1987
Hauptflöz, Tagebau Inden	-26.29 (-27.86 bis -24.45)	k.A.	k.A.	Jones <i>et al.</i> , 1997

a) PDB; k.A. = keine Angabe

Tabelle 3.18: Genesemodelle für Sideritkonkretionen und Toneisenstein; Zuordnung von Redoxzonen siehe Abschnitt 7.2.3 auf Seite 155.

Vorkommen	Fazies/Milieu	Quelle
Sphärosiderite	Mikromilieus im Porenraum von Tonen	Brinkmann und Kramm, 1978
Sphärosiderite	marine Tone, frühdiagenetisch, Methanogenese	Laenen und De Craen, 2004
Sphärosiderite	mit Kohle vergesellschaftete, hydromorphe Böden & Sedimente, Reduktion von Fe-Hydroxiden, sideritisierte Wurzeln, Zersetzung organischen Materials	Ludvigson <i>et al.</i> , 1998
Sphärosiderite	heterogene Keime, <i>gute</i> Wasserzirkulation, eisenkarbonathaltige Quellen in Braunkohlemooren, fluvialer Eintrag von Fe^{2+} und HCO_3^-	Stach, 1927
Sphärosiderite, Konkretionen	rezente tonige Böden auf kalkigem Gestein, Pedogenese, Fe-Oxide, Methanogenese	Driese <i>et al.</i> , 2010
Sphärosiderite, Konkretionen	Marschböden, Methanogenese, bis 7 m Teufe, 1500 Jahre Wachstum	Moore <i>et al.</i> , 1992
Konkretionen	schnelles Wachstum im Porenraum in frisch abgelagerten Tonen, langsames Wachstum während Kompaktion, detritisches Eisen, bikarbonatreiche Porenwässer	Oertel und Curtis, 1972
Konkretionen	Böden in Küstengebieteten, 5–10 cm groß, während mehrerer Jahrtausende	Pye, 1981
Konkretionen	detritische Fe-Quelle, Oxidation organischen Materials, Verdrängung wasserhaltiger Sedimente, langsames Wachstum/Verfestigung während Kompaktion	Wiencik, 1987
Konkretionen	lagige Verbreitung in Ton- & Siltsteinen, frühdiagenetische Bildungen bei niedrigen Sedimentationsraten in organikreichen Lagen	Witkowska, 2012
Konkretionen, Zemente, Lagen	lakustrin, externe Fe-Quelle, frühdiagenetisch, Methanogenese	Felder und Gaupp, 2003, 2006
Konkretionen, Ellipsoide, Bänke	Küstenebene, Delta, mikrobielle Prozesse und Dekarboxylation	Curtis <i>et al.</i> , 1986
Konkretionen, Ellipsoide, Bänke	Fluss-, See- & Überflutungsablagerungen, in Tonen, Silten und Sanden	Middleton und Campbell, 1996
Konkretionen, Bänke	Sedimente, Tonstein, mikrobiologische Aktivität/Methanogenese	Middleton und Campbell, 1996
Konkretionen, Bänke	Deltabereich, Ton- & Siltsteine	Selley, 2000
Ellipsoide	schichtfugegebundene Verbreitung, gelöstes Fe^{2+} ersetzt organisches Material	Brinkmann und Kramm, 1978
Ellipsoide	Tone und Sande, Altarme eines Deltas, lagige Verbreitung, reduzierendes Milieu	Gauri und Kaltherberg, 1966
Ellipsoide	frühdiagenetisch, fossile Keimbildung, Reduktion organischer Substanz, Bildung in porenreichem Sediment, bis in wenige Meter Teufe	Lippmann, 1955
Ellipsoide	im Zentrum meist Fossilien, Wachstum im Porenraum unverfestigter Tone, <i>pH</i> -Wert-Erhöhung durch Zersetzung organischer Substanz	Stapf, 1989
Ellipsoide, Zemente, Bänke	brackig-marine, Silt- & Tonsteine, Fe-/Mn-Reduktion, Methanogenese	Leonowicz, 2007
Ellipsoide, Horizonte, Bänke	tonige Sedimente entlang eines Flusslaufes	Wiencik, 1987
<i>Calcretes/Caliches</i>	alluviale Systeme, oberflächennah, stabile geomorphologische Oberflächen	Alonso-Zarza und Jones, 2007
<i>Sumpf-Eisenerze & Krusten</i>	Kohlesümpfe, laterale Fe^{2+} -Verteilung, gelöstes Fe^{2+} ersetzt organisches Material	Bourman und Ollier, 2002
<i>Ferricretes</i>	marine Tone, mikrobielle Prozesse, Substitution von Glaukonit, max. 50 m Teufe	Dill und Tschmer, 2009
Horizonte	Küstengebiet, Sande, Fe^{2+} -Quelle durch Bleichung von Böden, Sideritbildung in gezeitenbeeinflussten Lagunen, reduzierendes Brackwasser	Sieffermann, 1990
Lagen/Horizonte	wie Konkretionen aber in wassergefüllten Rinnen und Mulden	Wiencik, 1987

4 Charakterisierung des Probenmaterials

Zur Charakterisierung der *Toneisenstein-Problembereiche* wurden Probennahmen am Stoß durchgeführt sowie Bohrkerne untersucht. Unter *Toneisenstein-Problembereich* wird in dieser Arbeit ein Abschnitt unmittelbar im Hangenden des Flözes Garzweiler (Horizont 6E) im Nordosten des Tagebaus verstanden. Dieser basale Bereich der *Inden-Schichten* (Horizont 7A) ist ein schwierig gewinnbarer, toniger Abraum mit unregelmäßig verteilten Toneisensteinvorkommen. Der Horizont 7A wird hier lokal komplett aus bis zu über 40 m mächtigen Tonen und teilweise massigen Ausbildungen von Toneisensteinen aufgebaut (siehe auch Abschnitt 2.5 auf Seite 22). Schwierig gewinnbar heißt aus betrieblicher Sicht, dass die Großgeräte¹ diesen Abraum mit einer Minderleistung fördern. Die Tone im *Toneisenstein-Problembereich* wurden aus bergmännischer Sicht auch als *harte* Tone angesprochen (Eichhorn, 2008; Franken, 2008). Eine Definition für *harte*, schwierig gewinnbare Tone lag, außer der Korrelation von mächtigen, toneisensteinführenden Tonpaketen mit reduzierten Förderleistungen, zu Beginn dieser Arbeit nicht vor. 2008 befassten sich Eichhorn (2008) und Franken (2008) unter gewinnungstechnischen Aspekten mit der Thematik dieser *schwierig gewinnbaren* Bereiche und damit verbundener Leistungseinbrüche für den Zeitraum zwischen 2003 bis 2008. Mit Hilfe ihrer Erkenntnisse konnte der Gewinnungsablauf in dem *Toneisenstein-Problembereich* modifiziert werden, aber aus betrieblichen Gründen blieb die Notwendigkeit einer präziseren Vorhersage der Toneisensteinvorkommen weiter bestehen.

Zur Rekonstruktion von Entstehung und Verbreitung der Tone und Toneisensteine wurden diese im *Toneisenstein-Problembereich* sowie in einem *normal gewinnbaren* Bereich des Horizontes 7A untersucht (Abb. 8.1 auf Seite 225). Im nordöstlichen Tagebaubereich wurden Toneisensteinvorkommen mit angrenzenden Tonen in den Profilen 1 und 2 sowie das an dieser Stelle 27 m mächtige Tonpaket mit Profil 3 beprobt. Weiter südlich wurden für vergleichende Untersuchungen in einem Referenzprofil sideritfreie Tone aus einem 2.70 m mächtig ausgebildeten Tonhorizont gewonnen. Aus dem Hangenden der Referenztone wurden auch Toneisensteine beprobt.

Zusätzlich wurden Bohrungen aus dem zukünftigen Abbaugelände (geplanter Abbau zwischen 2009 und 2015) mit in die Untersuchungen einbezogen. Diese Bohrungen sind alle geophysikalisch gemessen worden und sollten als Schnittstelle zwischen den Probennahmen an der Böschung, den Ergebnissen der geophysikalischen Bohrlochmessungen sowie den Bohrkernuntersuchungen dienen. Weiter östlich des Referenzprofils und der Profile 1, 2 und 3 wurden Bohrungen, die in etwa der Höhe des *Toneisenstein-Problembereiches* (Profile 4, 7, 8), in Höhe des Referenzprofils (Profil 5) und im *Übergangsbereich* (Profil 6) liegen, untersucht. Von einer ausschließlichen Untersuchung von Bohrungen (Bohrlochgeophysik und Bohrkern) wurde abgesehen, weil in den Bohrkernen oft die Toneisensteine nicht (mehr) erhalten sind (Abschnitt 4.2 auf Seite 56) und dies ein Ausgangspunkt für diese Arbeit war (Abschnitt 1, Seite 1). Die Lage der jeweiligen Probenstellen bzw. Bohransatzpunkte ist in Abbildung 8.1 auf Seite 225 dargestellt. Beschreibungen der untersuchten Bohrungen gibt es im Abschnitt 4.2 auf Seite 56.

¹ Schaufelradbagger 289 und 293 mit je 240.000 m³ bzw. Schaufelradbagger 260 mit 110.000 m³ Einzelnennleistung pro Tag

4.1 Böschungsprofile

Referenzprofil

Ergänzend zu der Charakterisierung der *schwierig gewinnbaren* Tone im nördlichen Untersuchungsgebiet wurde weiter im Süden in einem *normal gewinnbaren* Bereich ein etwa 2.70 m mächtiger Tonhorizont als Referenzprofil beprobt (Abb. 8.1 und Abb. 2.15 auf Seite 26). Diese Tone gehen im Hangenden und Liegenden kontinuierlich in sandige Sedimente über (Abb. 4.1). Diese Referenztone im basalen Bereich des Horizontes 7A sind frei von Siderit und Toneisenstein und enthalten einen humosen Bereich. Im hangenden Sand gibt es ca. 30 cm oberhalb der Ton/Sandgrenze eine 10 cm mächtige Tonlage mit vereinzelt Toneisenstein-Ellipsoiden.

Das Profil wurde durch einen Bagger bis auf eine Tiefe von mehreren Dezimetern freigelegt. Das *frische* Profil wurde in mehrere Abschnitte unterteilt, die durch Einsatz von Motorsägen als Tonblöcke mit bis zu 40 cm langen Kanten gewonnen wurden. Die Tonblöcke wurden als *ungestörte* Proben bezeichnet und für die Ermittlung bodenmechanischer Kennwerte verwendet. Die 10 cm mächtige Tonlage im hangenden Sand wurde mit einem Stechzylinder beprobt. Zwei Toneisenstein-Geoden wurden aus dieser sehr geringmächtigen Tonlage mit einem Hammer herausgehauen.

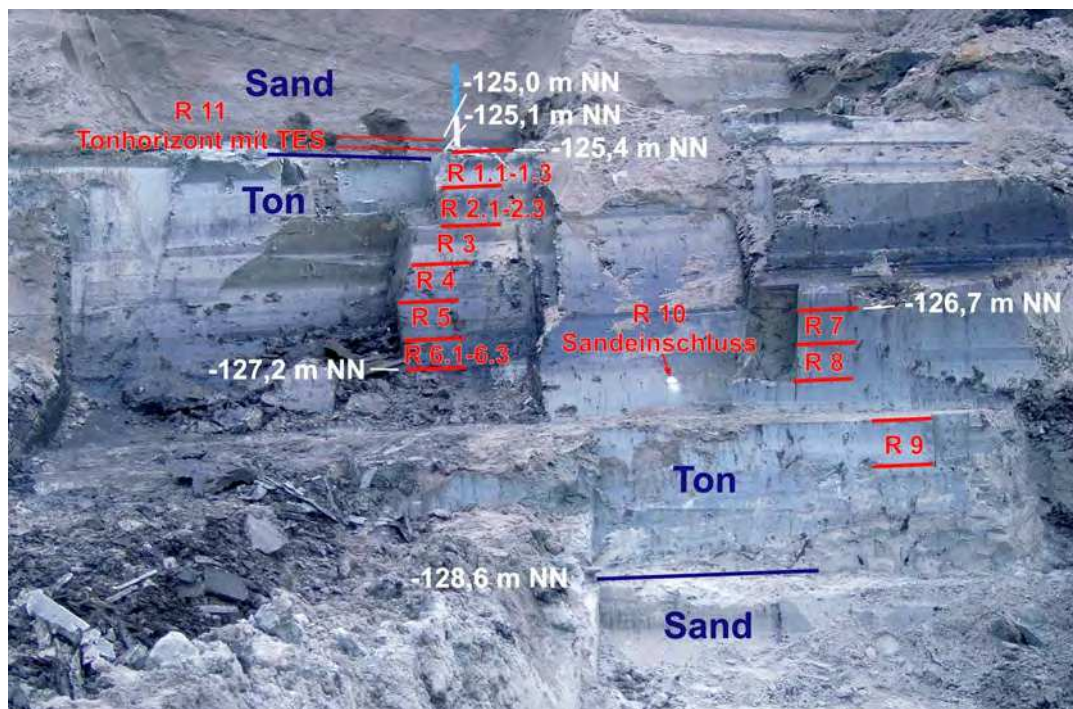


Abbildung 4.1: Referenzprofil: 2.70 m mächtiger Tonhorizont im Horizont 7A, Toneisenstein-führende Tonschicht im hangenden Sand; Probenahme am 27.03.2009.

Toneisensteine aus dem Referenzbereich

Am 10.06.2009 wurden Toneisensteinproben aus dem Hangenden der Böschung beprobt. Die exakte Lage ist nicht bekannt, da die Toneisensteine vermutlich durch Erosion aus der obersten Baggerscheibe, ca. 20 m oberhalb des Referenzprofils, herausgelöst wurden. Die Toneisensteine waren als schichtparallele Linsen und Platten ausgebildet (Abb. 4.2). In Abbildung 4.2c ist ein 3-4 mm mächtiger Toneisensteinhorizont, der über mehrere Meter verfolgt werden kann, ausgebildet. Dieser geringmächtige Toneisensteinhorizont ist lokal linsenförmig bis zu 5 cm mächtig. Diese *Verdickungen* haben vergleichbare Abmessungen wie isoliert vorkommende Toneisensteinlinsen (rechts in den Abbildungen 4.2a und 4.2c).



Abbildung 4.2: Toneisensteine aus dem Referenzbereich: A) isolierte und lagenweise verbreitete Toneisensteinlinsen, B) plattig ausgebildeter Toneisenstein, C) 3-4 mm mächtiger Toneisensteinhorizont mit lokalen Toneisensteinlinsen; Probennahme am 10.06.2009.

Profil 1

Auf der 5. Sohle Tief (Abb. 8.1 und 2.15 auf Seite 26) wurde im Hangenden des Horizontes 7A ein Bereich mit verschiedenen Siderit- und Toneisensteinvorkommen im Baggeranschnitt ausgewählt. Im angewitterten Zustand sind die Vorkommen von Toneisenstein und Siderit im Toneisenstein-Horizont 7A940 gut zu erkennen. In Abbildung 4.3 sind lokale Anhäufungen von dispers verteiltem Siderit, ein Toneisenstein-Nest, Toneisenstein-Knollen sowie der beprobte Toneisenstein-Block gekennzeichnet. Beprobte wurde der rechte, ca. 35 cm x 43 cm große Toneisenstein-Block und jeweils bis zu 27 cm der hangenden und liegenden Tone (Abb. 8.3 im Anhang auf Seite 227).

Profil 2

Vergleichbar mit Profil 1 wurde auf der 5. Sohle Tief (Abb. 8.1 und 2.15, Seite 26) mit dem Profil 2 ein Bereich im Hangenden des Horizontes 7A ausgesucht. Beprobte wurden eine ca. 150 cm breite und ca. 20-50 cm flache Toneisenstein-Linse des Toneisenstein-Horizontes 7A940 sowie jeweils bis zu 35 cm des hangenden und bis zu 15 cm des liegenden Tones (Abb. 8.4 im Anhang auf Seite 227). Die Toneisenstein-Linse war farblich kaum von den umgebenden Tönen zu unterscheiden.

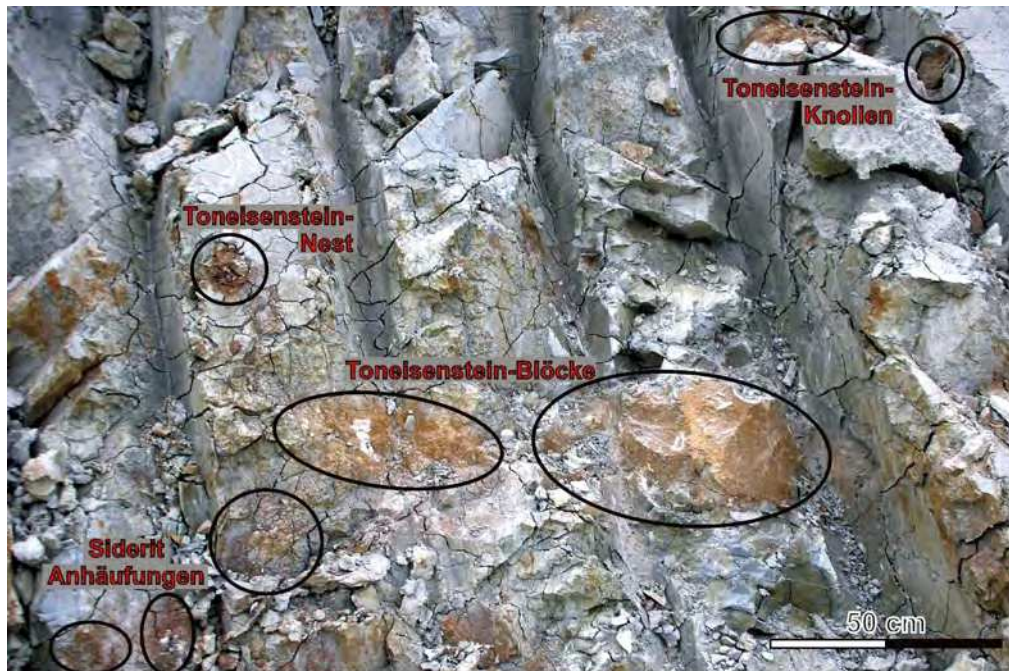


Abbildung 4.3: Böschungsanschnitt im Bereich von Profil 1; Bereich der Probennahme am 25.05.2008. Verschiedene Siderit- sowie Toneisensteinvorkommen, durch Oxidationsprozesse deutlich zu erkennen, sind in dem ca. 3 m² großen Bereich gekennzeichnet.

Profil 3

Für die Gewinnung von Proben aus dem gesamten basalen Tonpaket wurde durch einen Schaufelradbagger eine ca. 10 m breite Rampe in die Böschung der 6. Sohle Hoch geschnitten (Abb. 8.1 und Abb. 2.15 auf Seite 26). Das komplette Tonpaket des ca. 27 m mächtigen Horizontes 7A wurde entlang der Rampe in sieben Teilprofile unterteilt (Abb. 4.4 und Abschnitt 8.3 im Anhang).



Abbildung 4.4: Probenstelle des Profils 3, Probennahme am 18/19.05.2009: im Liegenden Flöz Garzweiler, darüber Tonhorizont 7A mit humosem Horizont und Toneisenstein-Vorkommen, im Hangenden Sande des Horizontes 7B. Dunkel gefärbte, vertikale Bereiche entstanden durch Wasseraustritte im Hangenden während der Standzeit der Böschung.

Die Tone sind grau und bis auf Farbwechsel, insbesondere durch unterschiedliche Anteile an humosen Bestandteilen, ohne erkennbare Schichtung ausgebildet. In der untersten Baggerscheibe (Liegendes, Kohleschlitz, Teilprofil 6) ist das Top des Flözes Garzweiler

aufgeschlossen, darüber folgt der basale Tonhorizont mit einer humosen Lage an der Oberkante der darüberliegenden Baggerscheibe (Profilabschnitt 2). In der 3. Baggerscheibe gibt es ausgeprägte Toneisenstein-Vorkommen (Profilabschnitt 1) und in der 4. Baggerscheibe folgen Sande des Horizontes 7B. Die Gewinnung gestörter Proben erfolgte mittels Bohrmaschine mit einem Meißelaufsatz. An drei Stellen wurden für die Entnahme *ungestörter Proben*, durch Einsatz von Motorsägen, Tonblöcke mit bis zu 40 cm Kantenlänge aus der Böschung präpariert.

Profil 9

Am 29.06.2010 wurde im nördlichsten Abschnitt des Untersuchungsgebietes ein Bereich des Horizontes 7A beprobt, der stärker durch sandige Anteile geprägt ist als der *Toneisenstein-Problembereich* (Abb. 8.1 und Abb. 2.15 auf Seite 26).

In Abbildung 4.5 sind isolierte Vorkommen von Toneisenstein-Linsen, -Geoden und -Knollen sowie bankige Toneisensteine, die über mehrere dm zu verfolgen sind, zu sehen. In den umgebenden Tonen sind noch bis zu dm große kohlige/humose Bestandteile erhalten geblieben. Dieser Tonhorizont wird von hellgrauen Sanden überlagert. Der Anschnitt einer Toneisensteingeode dieser Probenstelle ist in Abbildung 4.19 auf Seite 64 gezeigt.

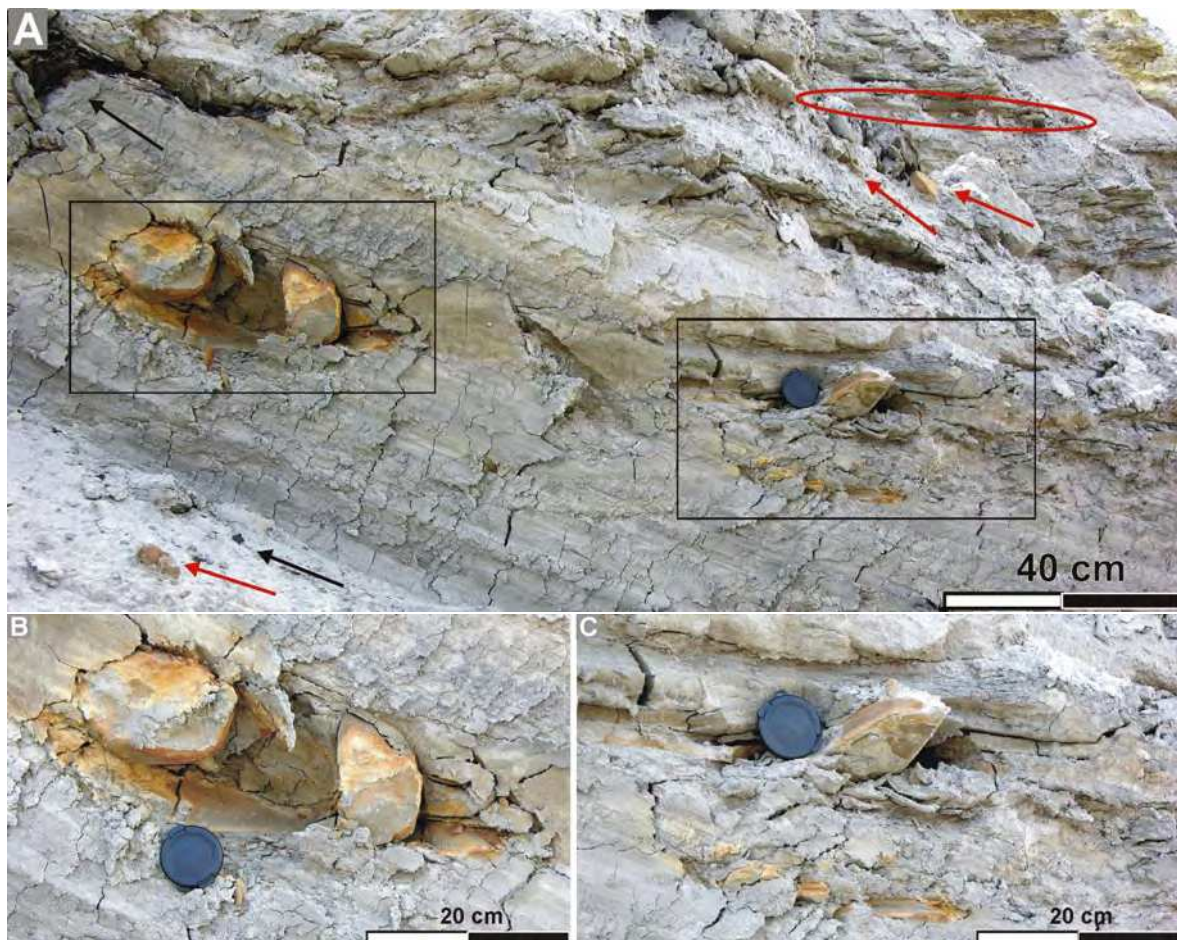


Abbildung 4.5: Probennahme am 29.06.2010 (Profil 9 in dieser Arbeit): A) Die schwarzen Pfeile zeigen auf erhalten gebliebene pflanzliche Überreste; rote Pfeile zeigen auf isolierte Toneisensteine, teils in situ, teils im Baggerrückwurfmaterial. Rot eingekreist ist ein mehrere dm breiter, wenige cm mächtiger Toneisenstein-Horizont; B) und C) Vergrößerungen der markierten Ausschnitte.

In Abschnitt 8.3 auf Seite 233 sind teils verfestigte und teils nicht verfestigte, wenige cm mächtige Ton-/Toneisenstein-Horizonte, die teilweise hunderte Meter weit verbreitet sind, dokumentiert. Teilweise sind diese schichtparallel und mit gleichbleibender Mächtigkeit ausgebildet. Diese Tonhorizonte sind hart, hellgrau bis beige *gebändert* (Abb. 8.15, Seite 234).

4.2 Bohrungen

Die Bohrungen wurden vom Bohrbetrieb der RWE Power AG im Vorfeld und auf Abbausohlen im Tagebau niedergebracht.

Die Bohrkernne haben idealerweise einen Durchmesser von 10 cm und eine Länge von 100 cm. Bei dem Rotary-Bohrverfahren, auch Direktspülbohrverfahren, wird die Bohrspülung durch das Bohrgestänge zur Bohrlochsohle gepumpt. Die mit Bohrgut beladene Spülung steigt im Ringraum zwischen Gestänge und Bohrlochwand wieder auf und wird in einem Bohrteich aufgefangen (RWE Power AG). Bei diesem Bohrverfahren ist durch Beprobung von Spülproben² keine exakte teufenabhängige Schichtansprache möglich.

Die Gewinnung von Bohrkernen erfolgt im Drehschlagkernverfahren (RWE Power AG). Sedimente und Kohle können in der Regel gut gekernt werden, während es bei Toneisenstein zu Kernverlusten kommen kann. Toneisensteine können ganz bzw. teilweise im Bohrkern erhalten bleiben oder durch die *schlagende Komponente* des Bohrverfahrens zerstört werden und über die Bohrspülung zu Tage gefördert werden. Ob Toneisensteine in den Kernen erhalten bleiben oder nicht, hängt bei dem Drehschlagkernverfahren hauptsächlich von zwei Faktoren ab: (1) Form und Größe der Toneisensteine und (2) umgebende Sedimente. Bankige Vorkommen in toniger Matrix sind eher in Bohrkernen erhalten als beispielsweise Toneisensteinellipsoide in Sanden. Routinemäßig werden nur die abbauwürdigen Braunkohleflöze gekernt. Aus aktuellem Anlass werden zusätzlich die *Toneisenstein-Problembereiche* gekernt.

Geophysikalische Messungen werden begleitend zum Bohrbetrieb und eine Endmessung direkt nach Abteufen der Bohrlöcher durchgeführt.

Die Kerne wurden als einzelne Kernmeter direkt in Kunststoff-Liner aufgenommen und in einem Klimaraum im Geotechnischen Labor der RWE Power AG dunkel eingelagert. Die Bohrkernne waren durch Gebirgsentlastung, Transport und Trocknungseffekte in unterschiedlich große Segmente zerstückelt. Während der Bohrkernmessungen an der Universität Köln waren die Bohrkernne in einem auf 4 °C temperierten Container gelagert. Während der Untersuchungen an der RWTH Aachen stand kein klimatisierter Raum zur Verfügung.

Die Präparation der Bohrkernne wird im Abschnitt 5.2 ab Seite 73 beschrieben. Eine detaillierte Beschreibung der präparierten Bohrkernne erfolgte ergänzend zu den routinemäßig durchgeführten Bohrkernansprachen im Rahmen der betrieblichen Lagerstättenaktualisierung an den ganzen Kernen.

Profil 4

Die Bohrung SHU 443 wurde Anfang 2009 abgeteuft. Die Bohrlochoberkante befand sich im Tagebau auf –123.30 m ggü. NN. Beprobt wurden die Bohrkernmeter 89 bis 114, die einem tatsächlichen Niveau von –212.3 bis –237.3 m ggü. NN entsprechen. In Abbildung 4.6 ist die Schichtansprache des liegenden Abschnittes des Horizontes 7 mit der bearbeiteten Kernstrecke dargestellt.

Profil 5

Die Bohrung SHU 444 wurde Mitte 2009 abgeteuft. Der Bohransatzpunkt lag im Tagebau bei –78.50 m ggü. NN. Beprobt wurden die Bohrkernmeter 68 bis 84, die einem tatsächlichen Ni-

² Im Englischen *cuttings*, Gemisch aus Bohrgut und Bohrspülung

veau von –146.5 bis –162.5 m ggü. NN entsprechen. In Abbildung 4.7 ist die Schichtansprache des liegenden Abschnittes des Horizontes 7 mit der bearbeiteten Kernstrecke dargestellt.

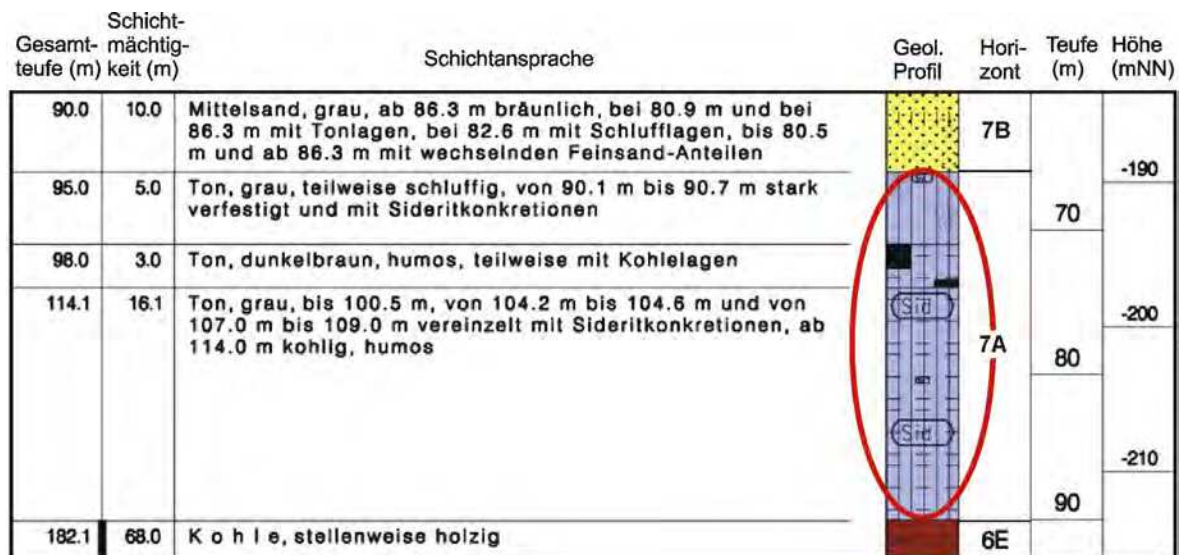


Abbildung 4.6: Ausschnitt der Schichtansprache des Bohrprofils SHU 443 (Profil 4 in dieser Arbeit); untersuchte Kernmeter: 89 - 114 = rot umrandet (RWE Power AG; ergänzt).

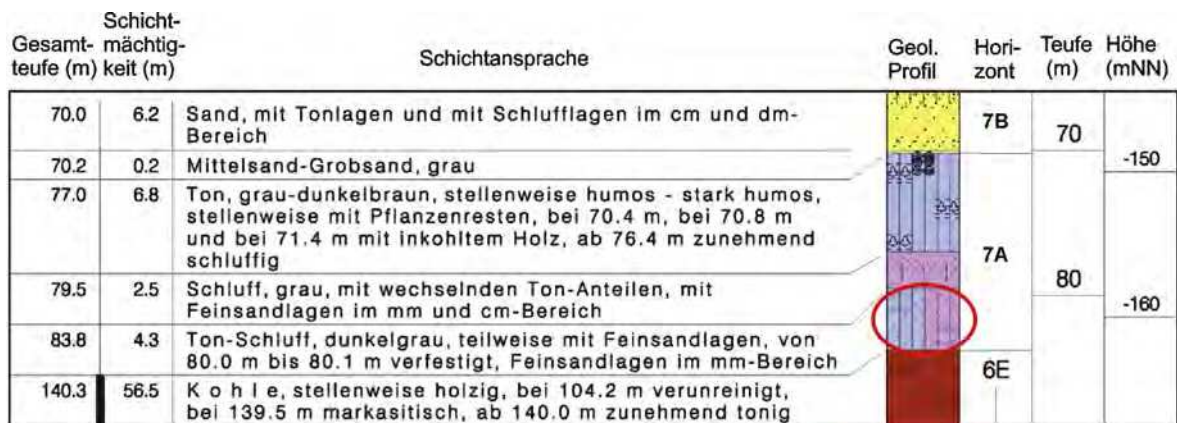


Abbildung 4.7: Ausschnitt der Schichtansprache des Bohrprofils SHU 444 (Profil 5 in dieser Arbeit); untersuchte Kernmeter: 68 - 84 = rot umrandet (RWE Power AG; ergänzt).

Profil 6

Die Bohrung SHU 445 wurde Ende 2009 abgeteuft. Der Bohransatzpunkt lag im Tagebau bei –88.60 m ggü. NN. Beprobte wurden die Bohrkernmeter 92 bis 95, die einem tatsächlichen Niveau von –180.6 bis –183.6 m ggü. NN entsprechen. In Abbildung 4.8 ist die Schichtansprache des liegenden Abschnittes des Horizontes 7 mit der bearbeiteten Kernstrecke dargestellt.

Profil 7

Die Bohrung SHU 435 wurde Mitte 2008 abgeteuft. Der Bohransatzpunkt lag im Tagebau bei –103.70 m ggü. NN. Beprobte wurden die Bohrkernmeter 92 bis 96, die einem tatsächlichen Niveau von –195.7 bis –199.7 m ggü. NN entsprechen. In Abbildung 4.9 ist die Schichtansprache des liegenden Abschnittes des Horizontes 7 mit der bearbeiteten Kernstrecke dargestellt.

4 Charakterisierung des Probenmaterials

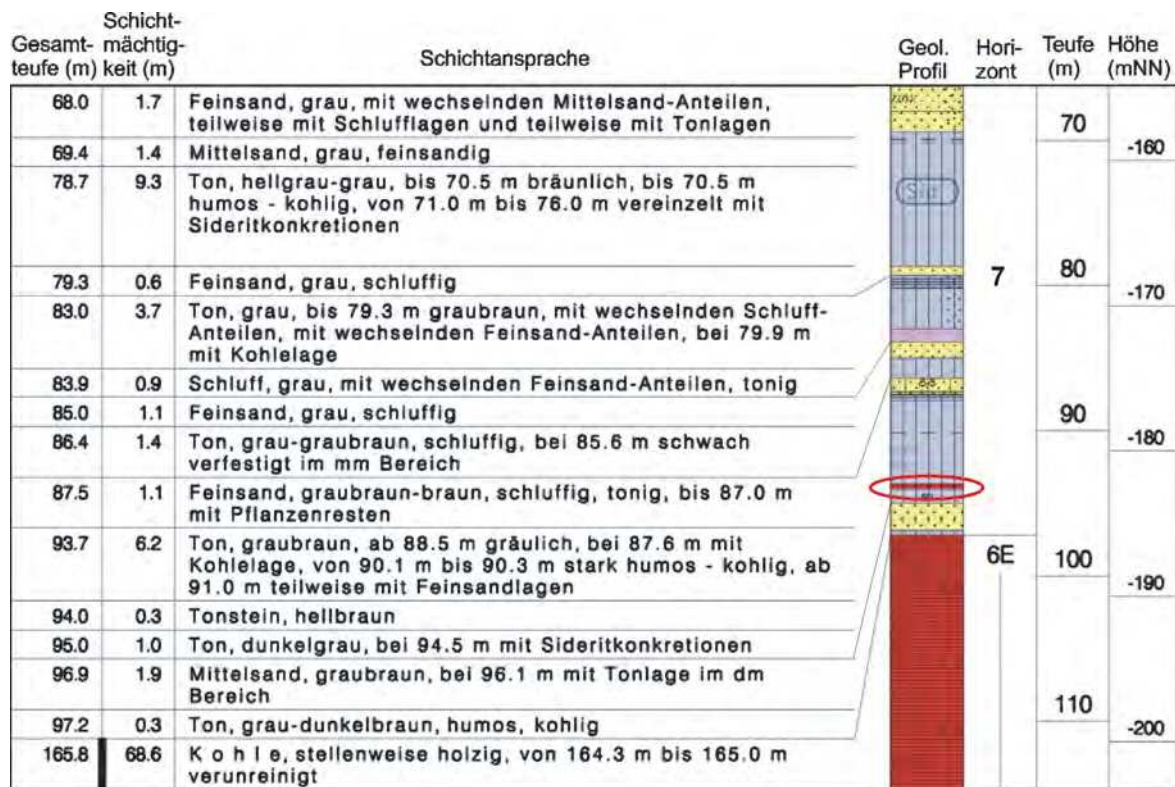


Abbildung 4.8: Ausschnitt der Schichtansprache des Bohrprofils SHU 445 (Profil 6 in dieser Arbeit): untersuchte Kernmeter: 92 - 95 = rot umrandet (RWE Power AG; ergänzt).

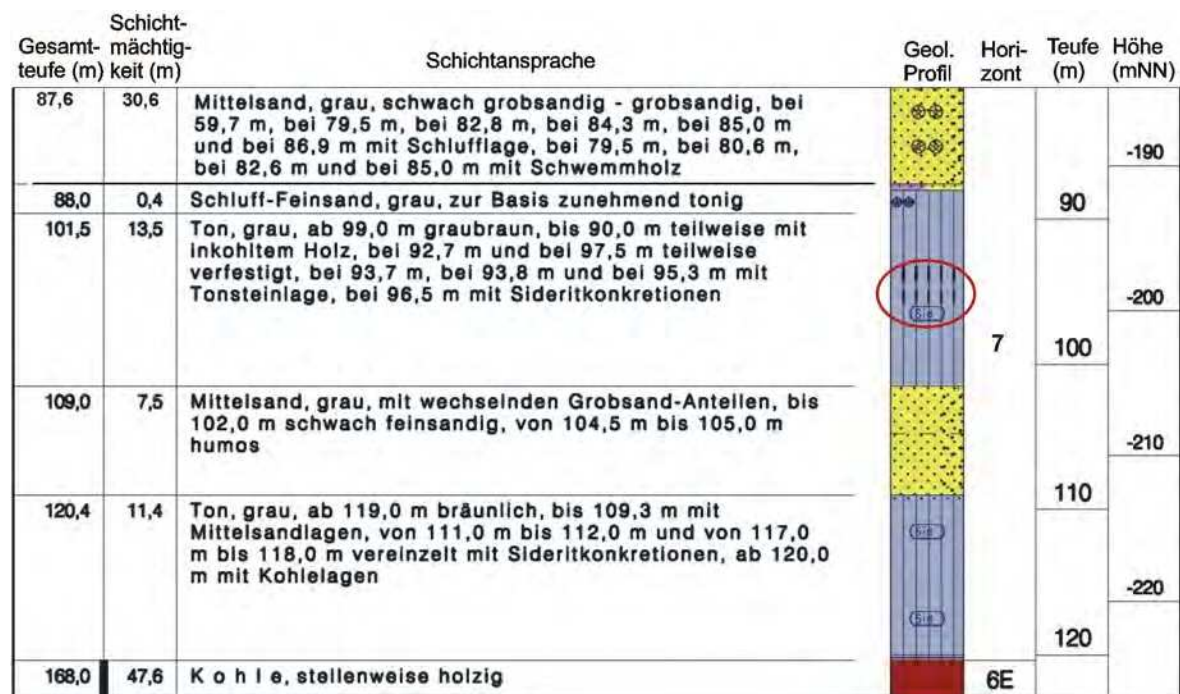


Abbildung 4.9: Ausschnitt der Schichtansprache des Bohrprofils SHU 435 (Profil 7 in dieser Arbeit): untersuchte Kernmeter: 92 - 96 = rot umrandet (RWE Power AG; ergänzt).

Profil 8

Die Bohrung SHU 436 wurde Mitte 2008 abgeteuft. Der Bohransatzpunkt lag im Tagebau bei -96.80 m ggü. NN. Beprobte wurden die Bohrkernmeter 100 bis 101, die einem tatsächlichen Niveau von -196.8 bis -197.8 m ggü. NN entsprechen. In Abbildung 4.10 ist die Schichtansprache des liegenden Abschnittes des Horizontes 7 mit der bearbeiteten Kernstrecke dargestellt.

In Abbildung 8.14 auf Seite 234 ist ein toniges Band am Top eines Tonhorizontes, der von hellgrauen Sanden überlagert wird, abgebildet. Die Verbreitung dieses Tones ist nicht genau zu verfolgen, da die Schichtgrenze von hangenden Sanden überlaufen ist. Der Horizont ist unregelmäßig ausgebildet und variiert in der Mächtigkeit durch linsenförmige Ausbildungen.

In einer Wechselfolge von Tonen und Sanden gibt es in den sandigen Schichten Ausblühungen gelber Minerale, die auch in den untersuchten Bohrkernen auftreten (Abb. 8.12 auf Seite 233). Typisch sind im nördlichen Tagebaubereich orange-rote Eisenoxidhydroxidüberzüge auf Harnischflächen, die auch in Bohrkernen zu beobachten sind (Abb. 8.13 auf Seite 233).

Schicht- Gesamt- mächtig- teufe (m)	Schicht- mächtig- keit (m)	Schichtansprache	Geol. Profil	Hori- zont	Teufe (m)	Höhe (mNN)
92.2	3.7	Mittelsand, grau, schwach feinsandig		7B		
93.0	0.8	Ton, grau-hellgrau			95	-190
93.2	0.2	Ton, grau, bräunlich				
96.0	2.8	Ton, graubraun, stellenweise mit inkohltem Holz				
96.3	0.3	Ton, grau, bräunlich, stellenweise mit inkohltem Holz		7A	105	-200
110.0	13.7	Ton, grau, von 98.0 m bis 99.0 m bräunlich, bei 99.4 m sandig, bei 97.7 m und bei 106.3 m mit Sideritkongkretionen, bei 98.1 m, bei 100.6 m und bei 107.6 m schwach verfestigt				
114.0	4.0	Ton, grau, stellenweise schwach verfestigt, stellenweise mit Pflanzenresten				
115.0	1.0	Ton, grau, von 114.3 m bis 114.6 m bräunlich, stellenweise mit Pflanzenresten				
115.5	0.5	Ton, graubraun, stellenweise mit Pflanzenresten, ab 115.4 m stark humos		6E	115	-210
183.0	67.5	K o h l e, stellenweise holzig, bei 138.5 m mit Sandlage 2,0 cm mächtig				

Abbildung 4.10: Ausschnitt der Schichtansprache des Bohrprofils SHU 436 (Profil 8 in dieser Arbeit): untersuchte Kernmeter: 100 - 101 = rot umrandet (RWE Power AG; ergänzt).

Profil 10

Die Bohrung HU 938 wurde Mitte 2011 abgeteuft. Der Bohransatzpunkt lag im Tagebauvorfeld in der Nähe von Manheim bei -87.25 m ggü. NN. Beprobte wurden die Bohrkernmeter 353-354 und 357-358, die einem tatsächlichen Niveau von -265.75 bis -270.75 m ggü. NN entsprechen. In Abbildung 4.11 ist die Schichtansprache des liegenden Abschnittes des Horizontes 7 mit der bearbeiteten Kernstrecke dargestellt.

Profil 11

Die Bohrung HU 900 wurde Mitte 2010 abgeteuft (Abb. 2.15, Seite 26). Der Bohransatzpunkt lag im Tagebau bei -84.80 m ggü. NN. Beprobte wurden die Bohrkernmeter 729 bis 731, die einem tatsächlichen Niveau von -813.8 bis -815.8 m ggü. NN entsprechen. In Abbildung 4.12 ist die Schichtansprache des Abschnittes des paleozänen Horizontes 01 mit der bearbeiteten Kernstrecke dargestellt.

4 Charakterisierung des Probenmaterials

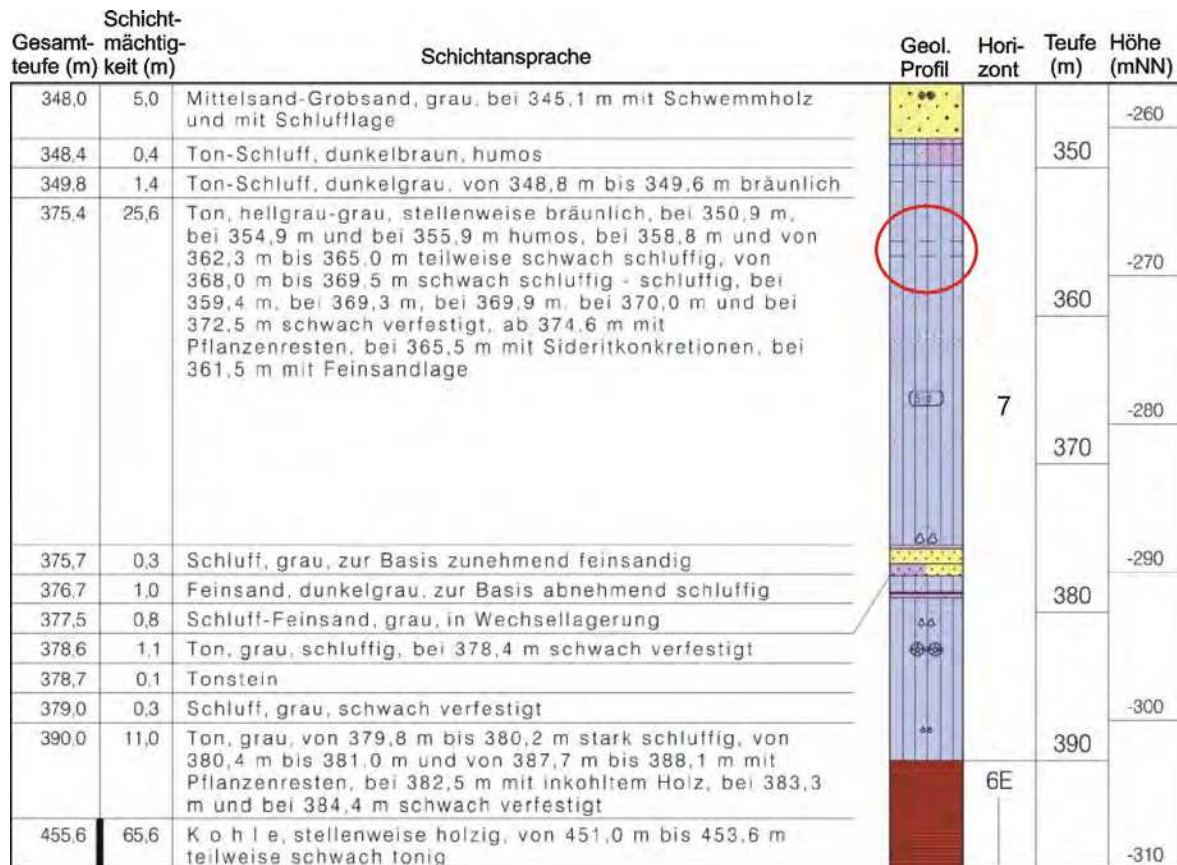


Abbildung 4.11: Ausschnitt der Schichtansprache des Bohrprofils HU 938 (Profil 10 in dieser Arbeit): untersuchte Kernmeter: 353-354 und 357-358 = rot umrandet (RWE Power AG); ergänzt.

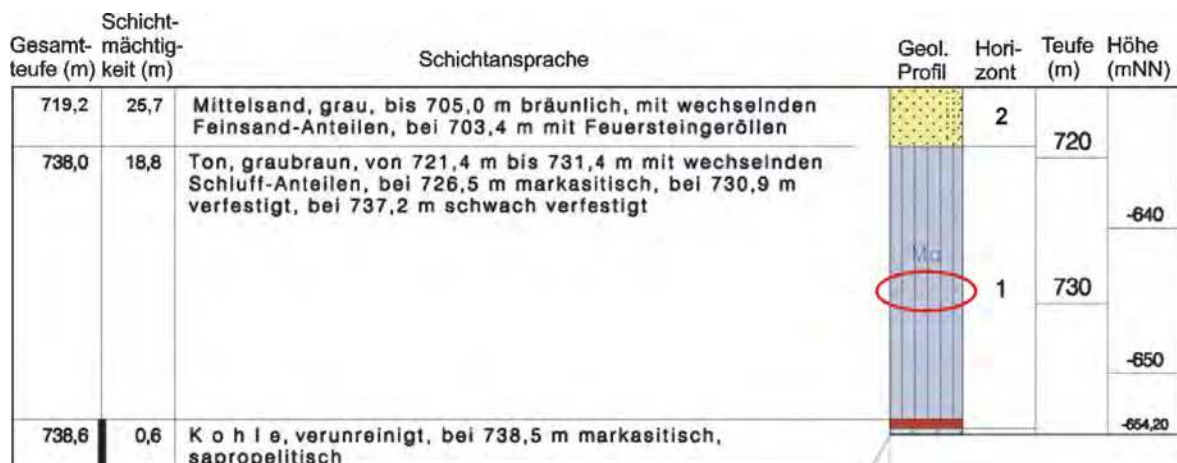


Abbildung 4.12: Ausschnitt der Schichtansprache des Bohrprofils HU 900 (Profil 11 in dieser Arbeit): untersuchte Kernmeter: 729 - 731 = rot umrandet (RWE Power AG; ergänzt).

4.3 Einzelproben von Sedimenten

Zu den gewonnenen Sedimentproben gehören hauptsächlich Tone und untergeordnet Sande. Sandige Proben wurden im Liegenden und Hangenden des Referenzprofils, im Hangenden des Profils 3 sowie in Bohrkernen beprobt. Die Tone haben in der Regel graue Farben, die von

hellgrau bis dunkelgrau variieren. Humose Tone sowie der liegende Bereich des Tones 7A100 im Übergangsbereich zum Flöz Garzweiler sind braun. Die Grenze zwischen dem Flöz und dem Ton ist scharf ausgebildet. Diese scharfe Grenze ist im nördlichen Abschnitt der Böschung (Stand 2009 bis 2012) angeschnitten und verläuft parallel zum Schichteinfallen. Der folgende Ton 7A100 ist im untersten Meter teilweise humos bis stark humos ausgebildet.

4.4 Einzelproben von Siderit und Toneisenstein

Im Folgenden werden Siderit- und Toneisensteine in Bezug auf Größe, Form und makroskopischer Eigenschaften beschrieben, sowie Begriffe der unterschiedlichen Vorkommen definiert. Die Siderite und Toneisensteine sind genauso vielfältig ausgebildet wie sie verteilt sind.

4.4.1 Siderit

Der Begriff *Siderit* wird für μm bis mm große, *körnige* Vorkommen sowie für Konkretionen von mm bis cm Größe verwendet. Siderit kommt meist als Sphärosiderit und als Mikrokonkretion (μm - mm Größe) fein verteilt bis lokal angereichert vor (Abb. 4.13). Stellenweise gibt es Konkretionen im cm - bis dm -Maßstab.

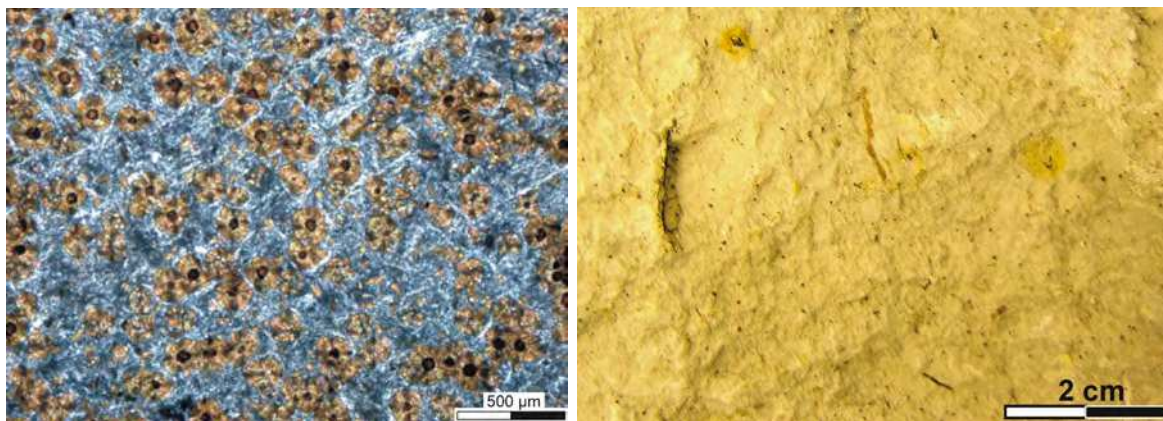


Abbildung 4.13: **Links:** Bis zu $250\ \mu\text{m}$ große Sphärosiderite in Tonmatrix im Dünnschliff bei gekreuzten Polarisatoren; Profil 8, Bohrkernmeter 100.49 - 100.55 cm (siehe auch Abschnitt 6.1.6). **Rechts:** Sphärosiderite ($\leq 1\ \text{mm}$), die dispers im Ton verteilt und makroskopisch sichtbar sind, am linken Bildrand ist der Rest einer Haarwurzel erhalten; Profil 3, Probe 33.

Kristalle von μm -Größe sind in Dünnschliffen als Sphärosiderite zu erkennen (Abschnitt 6.1.6 ab Seite 101). Sideritkörner, die mm -groß sind, haben eine rauhe, unebene Oberfläche und können Mikrokonkretionen bilden, die durch das Zusammenwachsen von Sphärosideriten entstehen. Die Sphärosiderite und Sideritkonkretionen sind an einer rötlichen bis braunroten Färbung zu erkennen. In einem Probenblock (Profil 3, Probe 33; Abb. 4.13) waren diese erst nach mehreren Wochen als rötliche Punkte sichtbar.

Die untersuchten Siderite zeichnen sich durch *tonige Anhaftungen* bzw. *tonige Einschlüsse* in Mikrokonkretionen aus. Bei der Aufbereitung der Proben gelang es nur durch wiederholte Ultraschallbehandlungen, die Siderite und Mikrokonkretionen von den Tonen zu separieren. In den Abbildungen 4.13 bis 4.16 sind Beispiele verschiedener Sideritvorkommen dokumentiert.

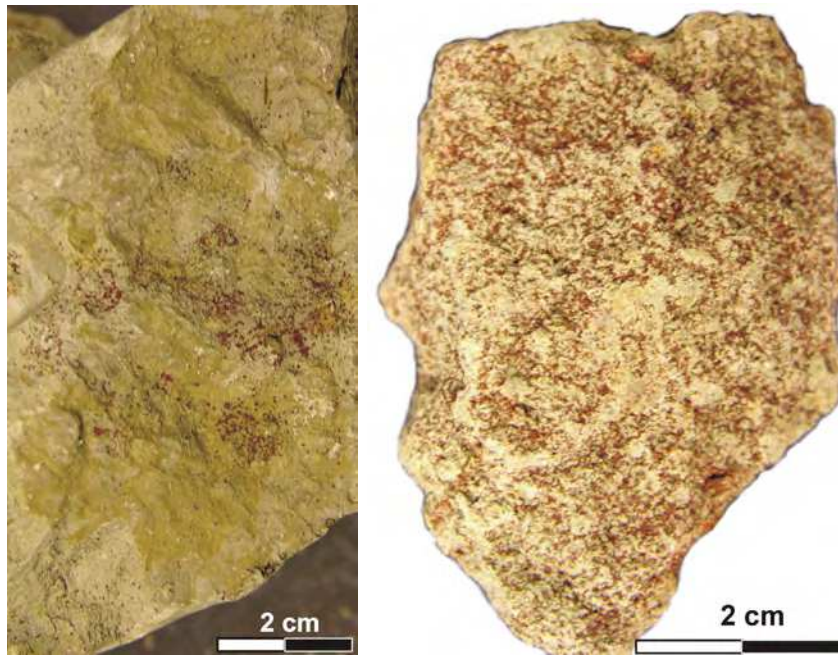


Abbildung 4.14: (Lokale) Ansammlungen bis zu mm großer Mikrokonkretionen von Sphärosiderit; **links**: Profil 3, Probe 59; **rechts**: Profil 3, Probe 60.



Abbildung 4.15: **A)** Mikrokonkretionen größer als 1 mm der Tonprobe 33, Profil 3; **B)** 1 mm bis zu cm große Sideritmikrokonkretionen der Tonprobe 49, Profil 3; **C)** 4 cm große Sideritkonkretion der Tonprobe 49, Profil 3.

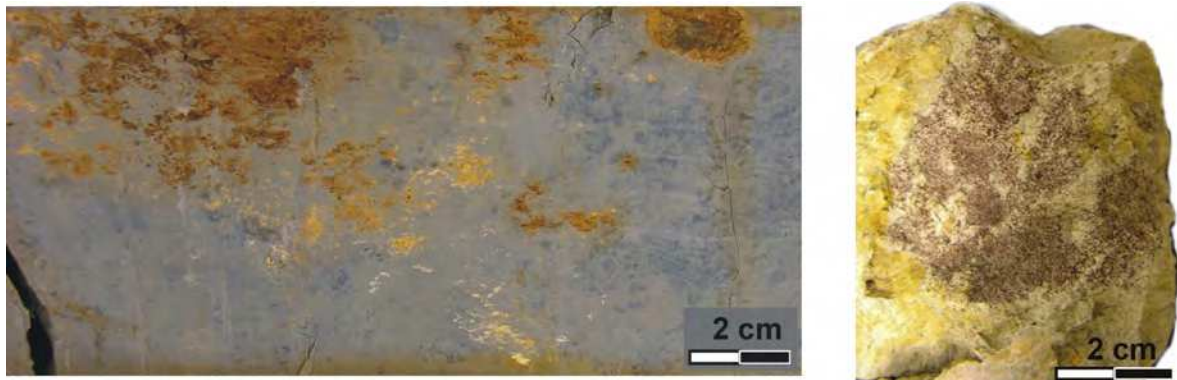


Abbildung 4.16: **Links:** lokale Anreicherungen von Sideritmikrokonkretionen (*Siderit-Nester*) mit geringem Anteil an Tonmatrix im *Zentrum*, der Tonanteil nimmt mit der Entfernung zu. Trotz des hohen Sideritanteils werden diese nicht als *Toneisenstein-Nester* bezeichnet, weil mikrokonkretionäre Strukturen deutlich zu erkennen sind; Profil 4, Kernmeter 110 bis 111, Abschnitt 33-54 cm. **Rechts:** unregelmäßig verteilte Anreicherungen von Sideritmikrokonkretionen (*Siderit-Nester*); Profil 3, Probe 55.

4.4.2 Toneisenstein

Toneisensteine (TES) sind Vorkommen, die sich (1) optisch, (2) durch ihre in der Regel größere Härte und (3) den Anteil an Siderit von den umgebenden Tönen unterscheiden. Weil sowohl in der Literatur verwendete Begriffe als auch die Vorkommen von Toneisenstein selber sehr unterschiedlich sind, werden Beispiele aus dem Tagebau dokumentiert (Abb. 4.17 bis 4.27).

Sehr gut sichtbar sind Vorkommen von cm bis dm großen, verwitterten Toneisensteinen, die unregelmäßig verteilt, aber auch lagenweise vorkommen und vereinzelt auf einer Erstreckung von wenigen Metern bankig ausgebildet sein können.

Die Farbe ist im frischen Zustand hellgrau/grau bis beige und teilweise schwierig von den umgebenden Tönen zu unterscheiden. Die Abgrenzung wird bereits nach einigen Tagen durch orange-rote bis rostfarbene Färbungen in Folge von Oxidationsprozessen deutlicher.

Die Form von Toneisenstein-Geoden/Toneisenstein-Ellipsoiden variiert von länglich-flachen Ellipsoiden zu abgeflachten Kugeln mit der längsten Achse parallel zur Schichtung. Die Abgrenzung zu den umgebenden Tönen ist deutlich, wobei die Ellipsoiden und Knollen meist von einer harten, tonigen *Hülle* umgeben sind. Laminierungen oder *Verdrängungssäume* um die Ellipsoiden herum sind in der dichten Tonmatrix nicht zu erkennen bzw. nicht ausgebildet. Die Toneisensteine sind fest in der Tonmatrix eingebettet und müssen herauspräpariert werden. Im Querschnitt zeigen die Ellipsoide einen konzentrischen Aufbau, sowohl von der mineralogischen Zusammensetzung als auch in der Farbverteilung. In den tonigen Randbereichen sind keine deformierten Laminierungen vorhanden, wie beispielsweise von Raiswell (1971) in Konkretionen in Wales, Großbritannien beschrieben. Auch die häufig beschriebenen Septarien-Strukturen, die beispielsweise von Lippmann (1955) und Raiswell (1971) als Trocknungsrisse gedeutet werden, kommen in den Toneisenstein-Ellipsoiden des Horizontes 7A selten vor.

Die Toneisensteine treten häufig lagenweise bzw. in (semi-kontinuierlichen) Horizonten auf. Diese sich teilweise über mehrere hunderte Meter erstreckenden und mindestens 20 cm mächtigen Toneisenstein-Horizonte werden seit 2007 in dem Lagerstättenmodell dargestellt. In Abbildung 4.24 sind Beispiele zu sehen, die gemäß der Definition des Lagerstättenmodells nach dem Anschnitt vermessen und im Lagerstättenmodell eingepflegt bzw. aktualisiert werden. Sind zwischen Toneisensteinlagen nur cm bis dm-mächtige Tone zwischengeschaltet, werden diese im Lagerstättenmodell als Horizonte dargestellt (z.B. oberster Pfeil in Abb. 4.24).

4 Charakterisierung des Probenmaterials



Abbildung 4.17: Präparierter Bohrkern der Bohrung SHU 435: Kernmeter 92 bis 93 mit Toneisenstein-Nestern bei 76 bis 79 cm und 86 bis 82 cm.

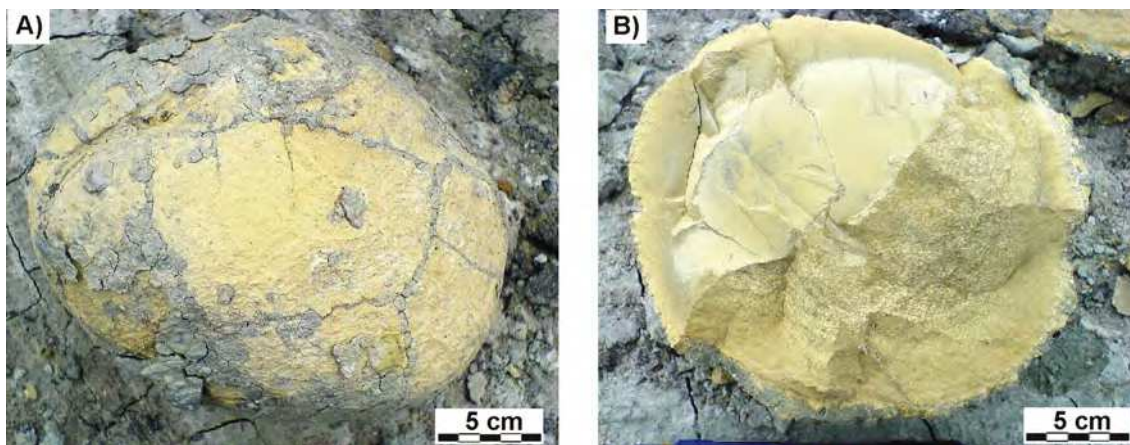


Abbildung 4.18: Toneisenstein-Ellipsoid: **A)** mit Ton gefüllte Trocknungsrisse im Außenbereich. **B)** aufgeschlagen: Der Randbereich ist etwas dunkler, die Bruchflächen sind teils glatt (linke Seite), teils uneben (rechte Seite) und scharfkantig ausgebildet.

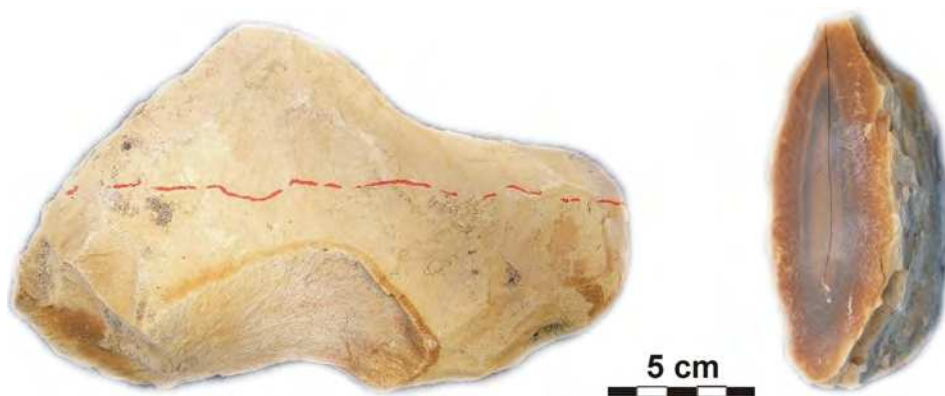


Abbildung 4.19: **Links:** Unregelmäßig geformte Toneisenstein-Linse mit Bruchkanten an der unteren und linken Seite (Probe 88, Profil 3). **Rechts:** Typischer zonierte Aufbau eines Toneisenstein-Ellipsoids im Anschnitt (Probe B des Profils 9).



Abbildung 4.20: Toneisenstein-Knolle, unregelmäßig geformte, *wulstige* Oberfläche und zonierte Aufbau. Untypisch für die Hambacher Toneisensteine sind die Risse/Klüfte im Kern.



Abbildung 4.21: **Links:** Toneisenstein-Block. Massig, homogen ausgebildeter, mehrere dm großer, mehr oder weniger runder Toneisenstein im frischen Anschnitt. **Rechts:** unregelmäßig ausgebildeter, angewitterter Toneisenstein mit teils scharfkantigen Bruchkanten.



Abbildung 4.22: Präparierte Bohrkerne **A)** Bohrung SHU 435, Kernmeter 94 bis 95, Sideritmikrokonkretionen zwischen 26 und 62 cm und Toneisenstein (dichter Sideritzement) ab ca. 65 cm; **B)** Bohrung SHU 435, Kernmeter 95 bis 96 mit Fortsetzung des Toneisensteins als dichter Sideritzement bis 35 cm; **C)** Bohrung SHU 436, Kernmeter 100 bis 101, durch Sideritmikrokonkretionen zementierter Bereich (Toneisenstein) von 38 bis 69 cm.

4 Charakterisierung des Probenmaterials

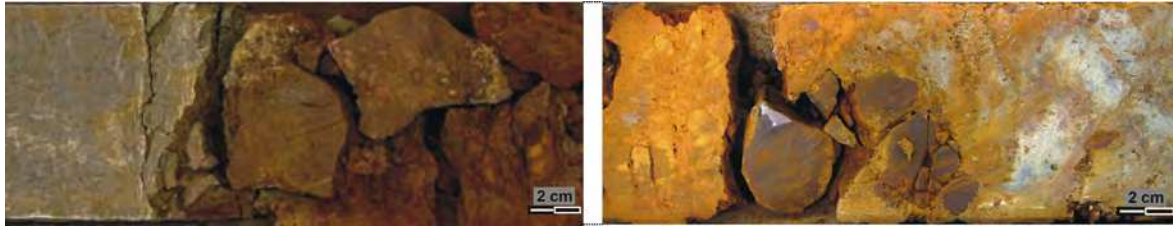


Abbildung 4.23: Bohrung SHU 443 Kernmeter 90 bis 91: Abschnitt 37-60 cm (**links**) und Abschnitt 66-93 cm (**rechts**). Im Liegenden gibt es eine scharfe Grenze; der Übergang zu den hangenden Tonen ist fließend. Der Toneisenstein besteht (von links nach rechts) aus kompaktem Sideritzement übergehend in Toneisensteingerölle, die teils durch kompakten Sideritzement und teils durch Sideritmikrokonkretionen, in toniger Matrix verkittet sind.

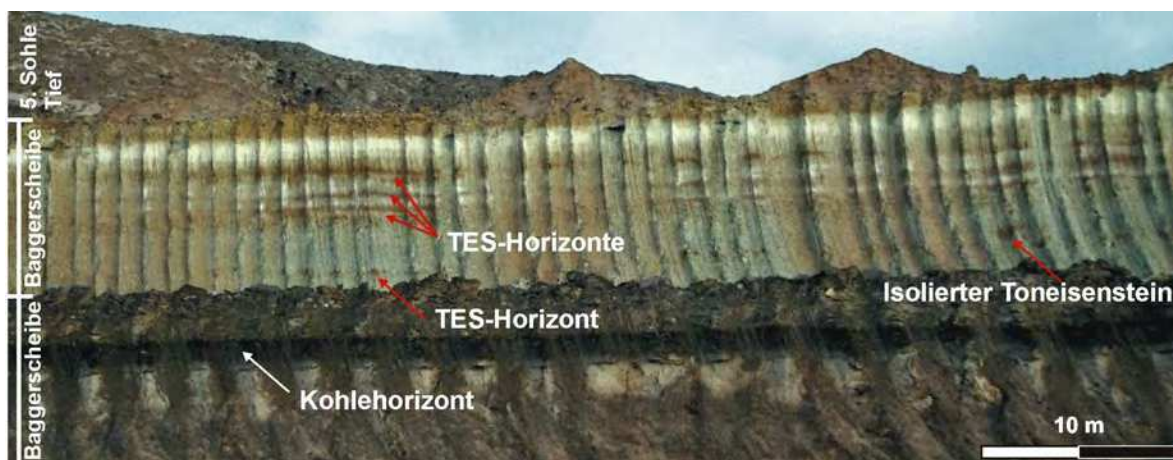


Abbildung 4.24: (Semi-) kontinuierlich ausgebildete Toneisenstein-Horizonte im Hangenden eines geringmächtigen Kohleflözes; 6. Sohle Nord (05.11.2009).

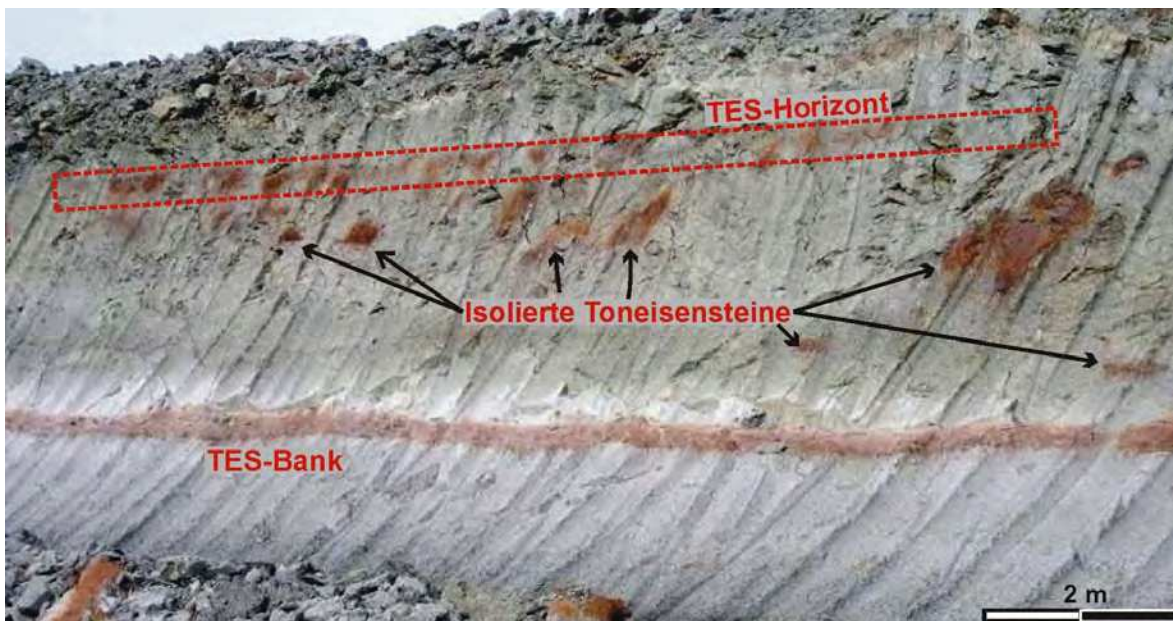


Abbildung 4.25: Bankige Ausbildung von Toneisenstein (ca. 0.20 m mächtig) im unteren Bereich der Baggerscheibe. Darüber sind isoliert vorkommende Toneisensteine und im Hangenden der Baggerscheibe ein semi-kontinuierlicher Toneisenstein-Horizont ausgebildet.

4.4 Einzelproben von Siderit und Toneisenstein



Abbildung 4.26: Parallel verlaufende, angeschnittene linsen-/rinnenförmige Toneisensteinvorkommen, 6. Sohle Nord.



Abbildung 4.27: Plattig ausgebildeter Toneisenstein, Referenzbereich.

In Abbildung 4.28 sind charakteristische Merkmale der Paläoböden bzw. feinkörnigen Sedimente zusammengestellt.

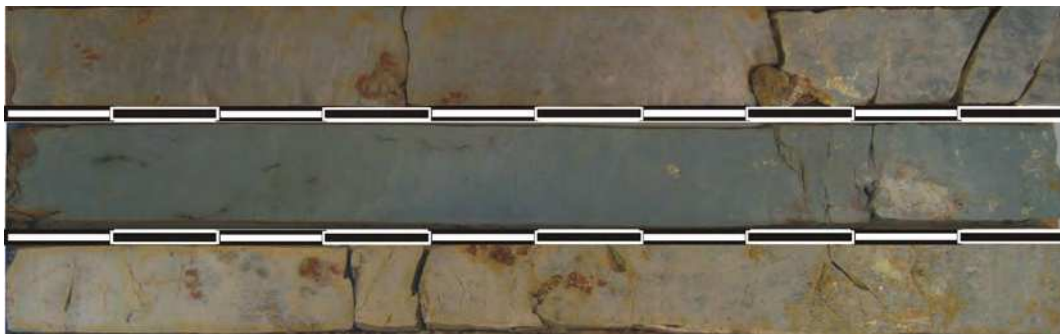


Abbildung 4.28: Merkmale von Paläoböden bzw. Sedimenten am Beispiel von Bohrkernen. **Oben:** Ton, grau, schwach marmoriert, Sideritkonkretionen, im unteren Bereich dunkelgrau marmoriert ohne Sideritkonkretionen (Profil 7, -196.8 bis -197.8 m ggü. NN). **Mitte:** Ton, grau, schwach marmoriert, Wurzelreste und vereinzelte Toneisenstein-Nester, bei -270.7 m ggü. NN Sphärosiderite entlang einer Wurzel (Profil 10, -269.8 bis -270.8 m ggü. NN). **Unten:** hellgrauer Ton, schwach dunkelgrau fleckenhaft marmoriert, Sideritkonkretionen, Trocknungsrisse mit oxidierten Randbereichen (Profil 7, -227.3 bis -228.3 m ggü. NN).

4.5 Proben-Aufbereitung

Die Probenaufbereitung³ wurde gezielt auf die Fragestellung und die Anzahl an Proben angepasst. Typische chemische Vorbehandlungen, die häufig bei der Untersuchung von Tonen und Böden angewendet werden, sind die Entfernung von (1) Karbonaten, (2) Eisenoxiden und (3) organischer Substanz (u.a. Mehra und Jackson, 1960; Tributh und Lagaly, 1986).

Bei der Dissoziation von Calcit freigesetztes Ca^{2+} führt zur Koagulation von Tonmineralen, weswegen Calcit bei einer Korngrößenanalyse stört (Jasmund *et al.*, 1993; Tributh und Lagaly, 1986). Prinzipiell kann auch Fe^{2+} aggregierend wirken. Weil in den aufbereiteten Proben der Profile 1, 2, 3 und des Referenzprofils kein Calcit enthalten war und wegen der sehr geringen Löslichkeit von Siderit, konnte auf die Entfernung von Karbonaten (1. Aufbereitungsschritt) verzichtet werden.

Bei der üblicherweise angewandten Methode zur Entfernung von Eisenoxiden gemäß Mehra und Jackson (1960; 2. Aufbereitungsschritt) war die Entfernung von Eisen nicht auf Oxide beschränkt, sondern löste auch Siderit an (Abschnitt 6.3.6 auf Seite 123). Desweiteren haben die Tonproben mit grauen Farben keine Hinweise auf erhöhte Anteile an Fe-Oxiden bzw. -hydroxiden ergeben.

Von einer Entfernung organischer Substanz (3. Aufbereitungsschritt) wurde in erster Linie verzichtet, weil bei alleinigem Zusatz von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) Siderit mit angelöst/oxidiert wurde. Zudem gaben graue bis hellgrau gefärbte Tone keinen Hinweis auf höhere Gehalte an organischer Substanz. Bei bräunlich gefärbten, offensichtlich organikreichen, bis hin zu kohligten Tonen, wurde von einer chemischen Behandlung mit Wasserstoffperoxid abgesehen, weil die Entfernung einen erheblichen Zeitaufwand und eine abweichende Behandlung zu den anderen Proben bedeutet hätte. Da ein Einfluss nicht entfernter organischer Substanz nicht auszuschließen und möglich ist, wird dies bei der Auswertung berücksichtigt (u.a. bei der Röntgenbeugungsanalyse).

Eine Aufbereitung ohne diese drei Vorbehandlungsschritte bedeutete eine Zeitersparnis von Tagen bis Wochen je Probe.

4.5.1 Zerkleinerung

Generell war eine Zerkleinerung der Tone wegen ihrer hohen *Härte* mit einem Achatmörser nicht möglich. Vor der Bearbeitung wurde für die Zerkleinerung der Tone und Toneisensteine der Profile 1 und 2 eine Scheibenmühle genutzt. Der Mahlvorgang dauerte bei Probenmengen von etwa 100 g zwar nur wenige Sekunden und das Mahlergebnis war zufriedenstellend, aber der Aufwand zur Reinigung der durch die Tone verklebten Scheiben war groß. Die Proben des Referenzprofils und der Profile 3 bis 11 wurden zwar zeitintensiv durch Disaggregation mit Wasser in Suspension gebracht, aber dafür arbeitsextensiv zerkleinert. Die eingetrockneten Tone wurden mit einem Holzspatel ausgeschabt und in einem Achatmörser homogenisiert. Die Dispergierung der Tone hatte den Vorteil, dass im getrockneten Zustand in den Pulverproben Sideritmikrokonkretionen sichtbar wurden.

Bei einigen Proben kristallisierten beim Trocknen weiße und teilweise gelbliche Minerale aus, die röntgenographisch als Gips bzw. Jarosit identifiziert wurden.

Die Zerkleinerung der Toneisensteine erfolgte in der Regel auf Grund ihrer Härte mit einem Hammer in cm-große Stücke, bevor diese in einer Scheibenmühle kleingemahlen wurden.

Sideritkonkretionen konnten teils im Achatmörser gemörsert werden, teils mussten diese in einer Scheibenmühle zerkleinert werden.

³Siehe auch Abschnitt 5 auf Seite 71.

Alle Proben wurden für weitere Untersuchungen (Röntgenbeugungs-, Röntgenfluoreszenzanalysen) in einer McCrone Mühle (15 min Mahlzeit mit Ethanol) aufgemahlen. Bei einigen Toneisensteinen kam es trotz mehrfacher Mahlvorgänge vor, dass die Kornfraktion $\approx 1 - 2$ mm nicht zerkleinert wurde.

4.5.2 Sideritabtrennung

Die Abtrennung von Siderit-(mikro-)konkretionen aus den Tonen konnte nur qualitativ erfolgen. Nach mehrmaliger Ultraschallbehandlung ging nicht nur toniges Material in Suspension, sondern wurden auch die Konkretionen zerstört. Gleiches gilt auch für Versuche, *anhaftende* Tone von Konkretionen zu entfernen. Tonige Randbereiche von Toneisensteinellipsoiden konnten auch nicht mittels Ultraschallbehandlungen entfernt werden. Bei einem Versuch, die *Tonhülle* von einem Toneisensteinellipsoiden zu entfernen, gingen während zwölf Ultraschallbehandlungen geringe Mengen an Ton in Suspension, aber die *Tonhülle* wurde nur geringfügig dünner.

4.5.3 Tongewinnung

Die Partikelgrößentrennung wurde zur Gewinnung der Tonfraktion im Atterbergzylinder durchgeführt, um die Beeinflussung anderer Minerale bei bestimmten Analysen (Identifikation der Tonminerale) zu minimieren.

Bei wenigen Proben wurden bei den Schlämmanalysen Ca^{2+} und SO_4^{2-} durch Auflösung von Gips⁴ freigesetzt. Bei diesen Proben koagulierte die Tone bereits komplett innerhalb weniger Stunden und mussten während wiederholter *Atterbergzyklen* ausgewaschen werden.

⁴ Bestimmung von Ca^{2+} und SO_4^{2-} durch Ionen-Chromatographie-Messungen des klaren Überstandes; Bestimmung von Gips durch Röntgenbeugung

5 Methodik

5.1 Probenaufbereitung

5.1.1 Zerkleinerung

Die Proben der Profile 1 und 2 wurden in einer Scheibenmühle auf eine Teilchengröße ≤ 1 mm vorzerkleinert und anschließend in einer McCrone-Mühle feingemahlen.

Die Proben der anderen Profile wurden mit einem Hammer in Stücke ≤ 2 cm zerkleinert. Bei *harten* Sedimentproben wurden ca. 100 g mit ca. 200 ml VE-Wasser¹ in Keramikschaalen überführt. Nach der Aggregatauflösung durch Dispergierung mit bis zu dreimal zehn minütiger Ultraschallbehandlung² wurde das Probenmaterial in einem Umlufttrockenschrank bei 30°C getrocknet. *Harte* Siderit-/Toneisenstein-Proben wurden analog den Sedimentproben in einer Scheibenmühle auf eine Teilchengröße ≤ 1 mm zerkleinert. Bei *weiche* Sedimentproben wurden Aggregate ≤ 1 mm in einem Achatmörser zerstört: die größeren Aggregate wurden zerdrückt und anschließend gemörsert. *Weiche* Siderit-/Toneisenstein-Proben wurden analog den Sedimentproben in einem Achatmörser zu einem Pulver ≤ 1 mm gemörsert. Die so aufbereiteten Proben wurden für Schlämmanalysen (Abschnitt 5.1.7) verwendet.

Analysenfeines Aufmahlen erfolgte an ca. 8 g der feinkörnigen Proben in einer McCrone-Mühle mit Korundmahlsteinen und Ethanol für 15 Minuten. Die Suspensionen wurden in Keramikschaalen überführt und unter einem Abzug getrocknet. Bei einigen *harten* Siderit- und Toneisenstein-Proben musste die McCrone-Behandlung wiederholt werden. Die getrockneten Proben wurden in einem Achatmörser homogenisiert. Die mit der McCrone-Mühle behandelten Proben haben größtenteils Teilchengrößen zwischen 0.5 und 20 μm (O'Connor und Chang, 1986; Steudel, 2008).

5.1.2 Sideritabtrennung

Mit der Gewinnung der Tonfraktion (Abschnitt 5.1.7) gibt es eine Fraktionierung für Siderit ≤ 2 bzw. ≥ 2 μm . Bei deutlich sichtbaren Sideritanreicherungen in den Tonen wurden Sideritkonkretionen durch Siebung (Maschenweiten 1 mm, 0.5 mm und 0.1 mm) gewonnen. Die Siderite wurden mit VE-Wasser im Ultraschallbad 5 Minuten lang behandelt, um anhaftendes Material zu entfernen. Die trübe Suspension wurde dekantiert. Der Vorgang wurde so oft wiederholt, bis das VE-Wasser nicht mehr getrübt wurde bzw. bis die Konkretionen zerstört wurden. Bei einigen Proben wurden die Sideritmikrokonkretionen, wenn vorhanden, durch Siebung in Größenklassen (≥ 1 mm, 0.5 bis 1 mm und ≈ 2 μm bis 0.1 mm) unterteilt.

5.1.3 Wassergehaltsbestimmung

Die Wassergehaltsbestimmung erfolgte durch Differenzwägung vor und nach Trocknung der Proben bei 105°C. Die Trocknungszeit bis zur Gewichtskonstanz betrug bei den Tonproben bis zu mehreren Tagen. Die Angabe des Wassergehaltes erfolgt in g/g des Trockengewichts.

Die Bestimmung des Wassergehaltes wurden im Geotechnischen Labor der RWE Power AG nach DIN 18121-1 (Wassergehalt Teil 1) durchgeführt.

¹ VE-Wasser = voll entsalztes Wasser

² Sonifier Digital 450 von Branson, 14.000 Hz

5.1.4 Glühverlustbestimmung

Für die Bestimmung des Glühverlustes, *loss on ignition* (L.O.I.), wurden ca. 2 g einer ofentrockenen Probe (Trocknung bei 105 °C) bei 1100 °C über 2 h geglüht. Der Glühverlust wurde durch Differenzwägung vor und nach dem Glühen ermittelt. Zum Abkühlen wurden die Proben in einem Exsikkator gelagert.

Zur Abschätzung des Gehalts organischer Substanz bzw. sideritischer Anteile³ wurden einige Proben auch bei 550 °C über 4 Stunden erhitzt.

5.1.5 pH-Wert

Der pH-Wert wurde in Suspensionen mit VE-Wasser gemessen. Dazu wurden 40 g Probe nach Zugabe von 1000 ml VE-Wasser (Verhältnis Probe zu Lösung 1 : 25) dispergiert. Die Dispergierung erfolgte durch Auflösung von Aggregaten mit zehnmütiger Ultraschallbehandlung⁴. Die Messung erfolgte mit einem pH-Meter (WTW) mit einer Glaselektrode (Schott BlueLine 12 pH). Die Kalibrierung der pH-Elektrode erfolgte über drei Standardpufferlösungen mit pH 4, 7 und 10.

5.1.6 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit ($\mu\text{S}/\text{cm}$) wurde in denselben Suspensionen wie die pH-Werte gemessen. Zum Einsatz kamen die Geräte *InoLab Cond Level 2* und ein *WTW Microprocessor Conductivity Meter LF 300*, je mit einer *WTW TetraCon 325* Leitfähigkeitsmesszelle ausgestattet.

5.1.7 Gewinnung der Tonfraktion

Die Tongewinnung erfolgte nach dem *Atterbergverfahren* (Tributh und Lagaly, 1986):

(1) Dispergierung von 40 g des tonigen Probenmaterials in 900 ml VE-Wasser und 10 Minuten Ultraschallbehandlung⁴. Von den Suspensionen wurden pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit bestimmt. Bei Bildung einer scharfen Grenze zwischen Bodensatz und klarem Überstand (Auflösung u.a. von Calcit und Gips; siehe Kapitel 6) innerhalb weniger Stunden wurde der klare Überstand verworfen und der Bodensatz mit VE-Wasser erneut aufgeschlämmt und für zehn Minuten mit Ultraschall behandelt. Diese Prozedur wurde solange wiederholt, bis eine komplett trübe Suspension ohne Synärese⁵ vorlag.

(2) Nach entsprechenden Absetzzeiten für die Fraktion kleiner 2 μm (ca. 20-22 Stunden, je nach Raumtemperatur) wurde die trübe Suspensionen mit der Tonfraktion abgelassen und aufgefangen. Die Aufschlammung des Bodensatzes mit VE-Wasser wurde so oft wiederholt, bis der Überstand nach der Absetzzeit visuell klar erschien.

(3) Die Tonsuspension der Fraktion kleiner 2 μm wurde mit MgCl_2 im Überschuss versetzt, so dass die Tonminerale koagulierten und sich am Boden absetzten. Der klare Überstand wurde dekantiert, die Tonsuspension in Dialysesschläuchen bis zu einer Leitfähigkeit kleiner 15 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ausgewaschen und anschließend gefriergetrocknet. Die Fraktion größer 2 μm wurde bei Zimmertemperatur getrocknet. Beide Fraktionen wurden zurückgewogen und der Anteil der Tonfraktion bestimmt.

Eine Korngrößenbestimmung nach DIN 18123 wurde an einigen Proben im Geotechnischen Labor der RWE Power AG durchgeführt.

³ Sideritzersetzung siehe Abschnitt 6.3.1, Seite 115

⁴ Sonifier Digital 450 von Branson, 14.000 Hz

⁵ physikalische oder chemische Phasentrennung eines Zweiphasensystems

5.2 Bohrkernpräparation

Die Präparation der Bohrkern erfolgte (1) manuell und (2) durch eine Kombination von manueLLer und maschineller Bearbeitung.

Bei der manuellen Präparation wurden die Bohrkern mit den Kunststoffhalblinern in einer Haltevorrichtung fixiert (siehe Abb. 5.1). Die seitliche Fixierung waren Metallschienen, deren Oberkanten parallel zur Längsrichtung der Bohrkern verlief. Auf diesen Metallschienen aufliegend wurde ein Messer durch die Mitte der Bohrkern gezogen, was zur Gewinnung von zwei Bohrkernhälften führte. Die *Qualität* der Schnittfläche hing (1) vom Durchmesser der Kerne (zwischen 8 und 10 cm), (2) vom Material bzw. von Materialwechseln, insbesondere von Sideritkongkretionen und Toneisensteinen, und (3) vom Zerklüftungsgrad ab. Die so präparierten Oberflächen waren mehr oder weniger eben und verliefen parallel der Längsachse. *Verschmierungen* bzw. Zerstörungen von Sedimentstrukturen waren auf den Oberflächen nicht zu beobachten (Abb. 5.1 und 5.2).

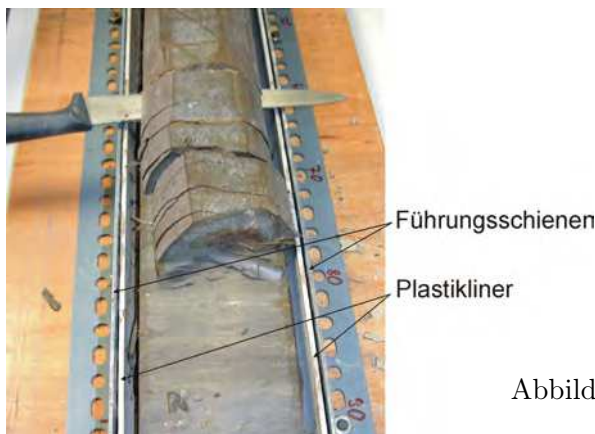


Abbildung 5.1: Manuelle Bohrkernpräparation.

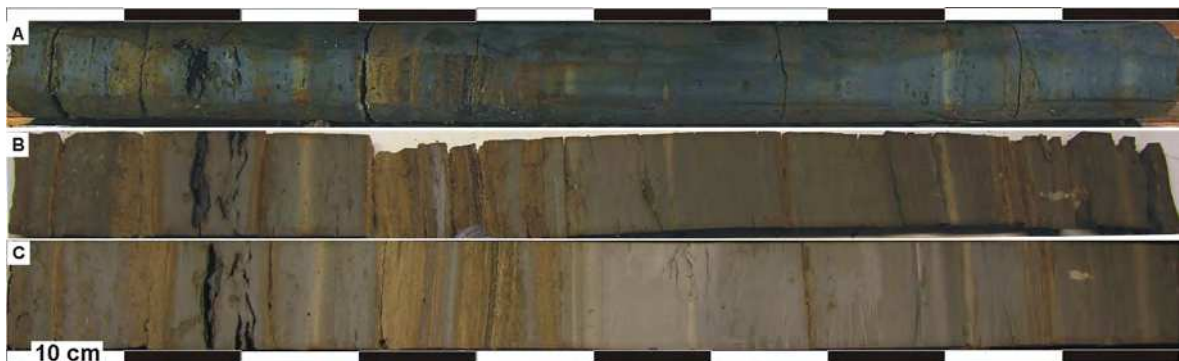


Abbildung 5.2: Präparierte Bohrkernhälften der Bohrung SHU 444, Kernmeter 79 bis 80. A): oberflächliche Präparation; B): frisch präparierte Bohrkernhälfte; C): Bohrkernhälfte nach vier Monaten.

Waren die Bohrkern zu hart für eine manuelle Präparation, sei es durch Sideritkongkretionen, Toneisensteine, mögliche Teiltrocknungen oder einfach zu *harte/schwierig gewinnbare* tonige Bereiche, wurde eine Kombipräparation durch Bearbeitung mit einer Gesteinssäge und der manuellen Präparation durchgeführt. Die einzelnen Segmente der Bohrkern (Abschnitt 4.2, Seite 56) wurden mit einer Gesteinssäge (am IBAC, Institut für Baustoffkunde der RWTH Aachen) entlang der Längsachse trocken durchgesägt. Anschließend wurden bei den Sedimentabschnitten mit einem Messer die obersten 1-2 mm der Kernhälften abgeschält, um die Abdrücke des rotierenden Sägeblattes zu entfernen.

Eine Bohrkernhälfte verblieb in den Linern als Referenzbohrkernhälfte und wurde für zerstörungsfreie Untersuchungen verwendet. Die präparierten Bohrkernhälften wurden geologisch angesprochen. Von der zweiten Bohrkernhälfte wurden Proben zu je ca. 50 g genommen, wobei der oxidierte bzw. durch die Bohrspülung verschmutzte Randbereich vorher entfernt wurde.

In Abbildung 5.3 ist ein Beispiel eines präparierten Bohrkernes mit unterschiedlichen Siderit- und Toneisensteinvorkommen dargestellt. Beide Bohrkernhälften, bei denen je ca. 2 mm der Oberfläche zur Gewinnung einer glatten Oberfläche abgeschält wurden, werden nebeneinander gezeigt. Nach der Halbierung und Oberflächenpräparation zeigt sich deutlich, wie variabel die Verteilung von Siderit und Toneisenstein auch in Bohrkernen sein kann.



Abbildung 5.3: Bohrung SHU 435, Kernmeter 94 bis 95 mit beiden Bohrkernhälften, Sideritkonkretionen zwischen 20 und 62 cm und Toneisenstein (dichter Sideritzement) ab ca. 65 cm.

5.3 Mikroskopie

Angefertigt wurden die Dünnschliffe in der Abteilung für Präparation des Instituts für Planetologie der Universität Münster. Die Proben wurden in Epoxyd Harz (Epoxyd Resin der Firma Bühler) gebettet und auf 28 x 48 mm bzw. auf 50 x 75 mm große Objektträger geklebt. Die Untersuchung der Anschliffe erfolgte mit einem Abdeckglas, das mit einem Tropfen Wasser zum Haften gebracht wurde, im Labor der Abteilung Mineralogie (RWE Power AG) an einem Leica DMLP Mikroskop, das mit einer Digitalkamera Leica DFC320 ausgestattet war.

5.4 Sedimentfarben

Mit Verwendung hochauflösender Spektrophotometrie wurden die sedimentoptischen Eigenschaften analysiert. Die Farben wurden an Oberflächen präparierter Bohrkernhälften, an glatten Flächen von Einzelproben bzw. an aufgemahlenem Pulver im $L^*a^*b^*$ -Farbsystem gemessen. L^* gibt die Helligkeit an (0 = schwarz, +100 = weiß), a^* und b^* sind Farbkoordinaten, die sowohl den Farbton als auch die Buntheit angeben (Carter *et al.*, 2004). Die Vorzeichen geben die Variation der einzelnen Achsen an: $+a^*$ deutet auf eine zunehmende Rotfärbung hin, $-a^*$ auf einen ansteigenden Grünanteil (-150 = grün, +100 = rot), $+b^*$ zeigt in Richtung Gelb, $-b^*$ zeigt in Richtung Blau (-100 = blau +150 = gelb). E_{ab}^* gibt gemäß Gleichung 5.1 den Farbabstand im $L^*a^*b^*$ -Farbraum, ohne Berücksichtigung der Richtung, wieder (Carter *et al.*, 2004; Torrent und Barron, 1993).

$$E_{ab}^* = \sqrt{(L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (5.1)$$

Für die spektrophotometrischen Messungen wurden die portablen Handmessgeräte CM 700d (Uni Köln; Brede, 2010) und CM 400 von Konica Minolta verwendet. Zu Beginn einer Messung wurde eine Weiß-Kalibrierung durchgeführt.

Zum Schutz des Messkopfes wurde auf die Oberfläche der Pulverprobe eine Klarsichtfolie gelegt. Der Abstand zwischen den Messpunkten betrug bei den Bohrkernen ca. 1 cm.

5.5 Bodenmechanische Kennwerte

Zur Bestimmung bodenmechanischer Kennwerte wurden folgende Versuche im Geotechnischen Labor der RWE Power AG durchgeführt:

1. Die Korndichten wurden nach einem intern angewandten Verfahren (HV 3 SOP-2018) mit einem Heliumpyknometer in Anlehnung an die DIN 18124 bestimmt.
2. Die Konsistenzgrenzen wurden nach DIN 18122 (Zustandsgrenzen Teil 1) bestimmt.
3. Die einaxialen Druckfestigkeiten wurden nach DIN 18136 bestimmt. Aus den *ungestörten* Probenblöcken wurden jeweils drei zylindrische Prüfkörper mit einem Höhen/Durchmesser-Verhältnis von 2:1 (Höhe ca. 14cm; Durchmesser ca. 7cm) präpariert.
4. Die Bestimmung der Scherfestigkeit erfolgte mittels Rahmenscherversuchen nach DIN 18137-3 (Teil 3). Aus den *ungestörten* Probenblöcken wurden jeweils drei Prüfkörper mit einer quadratischen Grundfläche von 6 cm Kantenlänge und einer Höhe von 2 cm präpariert. Der direkte Scherversuch wurde mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0.005 mm/min durchgeführt.

Am Steinmann-Institut für Geologie und Mineralogie (Bereich Endogene Prozesse) der Universität Bonn wurden nach DIN 52105 uniaxiale Druckfestigkeiten bestimmt. Präpariert wurden aus einem *ungestörten* Probenblock sieben Prüfkörper mit einer quadratischen Grundfläche von 2 cm Kantenlänge und einer Höhe von 4 cm (Verhältnis Höhe:Grundfläche = 2:1).

5.5.1 Lösetechnik spanend

Die gerätespezifische Ermittlung der Schneidfestigkeit, Methode der spanenden Lösetechnik (Spanversuch), erfolgte an einem Versuchsstand des Institutes für Maschinentechnik der Rohstoffindustrie (IMR) an der RWTH Aachen.

Spanen ist die Gesteins-/Sedimentabtrennung, die durch eine stetige bis schwelende Krafteinleitung mittels eines Meißels mit einer definierten Schneide auf einer vorgegebenen Bahn mit vorgegebener Geschwindigkeit verursacht wird. Ein charakteristisches Merkmal für den Spanvorgang ist im Gegensatz zum allgemeinen Zerkleinerungsvorgang, dass die Krafteinleitung durch ein Werkzeug erfolgt, bei dem Belastungsgröße, -richtung und -geschwindigkeit vorgegeben sind. Bei der Spangeometrie gibt es drei Bewegungsachsen, die die Eingriffsebene (y-z), die Spanebene (x-y) und die Schnittebene (x-z) definieren (Abb. 5.4). Bei dem Versuchsstand wird der Meißel in einer vorgegeben Höhe (Eindringtiefe) entlang der Schnitttrichtung durch die Spanebene geführt. Zum Einsatz kam ein Schneidkantenmeißel mit einer Schneidkantenlänge von 10 mm.

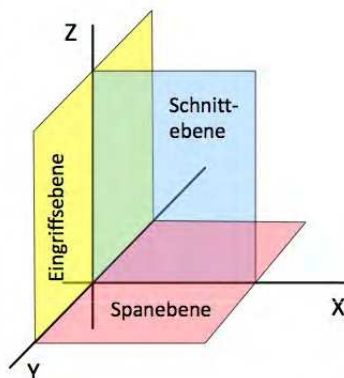


Abbildung 5.4: Bewegungsachsen beim Spanvorgang bzw. die von ihnen aufgespannten Ebenen. Hauptrichtung ist die Bewegungsrichtung des Meißels, die als Schnittlinie (x-Achse) bezeichnet wird.

Das Eindringen des Werkzeuges erzeugte in den Tonblöcken Spannungen, die zur Rissbildung und bei ausreichender Energiezufuhr letztlich zum Trennbruch führten. Jeder Span-

zyklus, der zur Bildung von Bruchspänen führt, besteht aus drei Teilvorgängen (Abb. 5.5):

1. Eindringen des Werkzeuges und Erzeugung eines Spannungsfeldes (Schaben des Meißels auf der Spanebene),
2. Rissbildung und Risserweiterung (Eindringen, Entwicklung der Aufbauschneide) und
3. bis zur Überwindung des Trennwiderstandes (Aufbau des Spannungsfeldes mit Trennbruch).

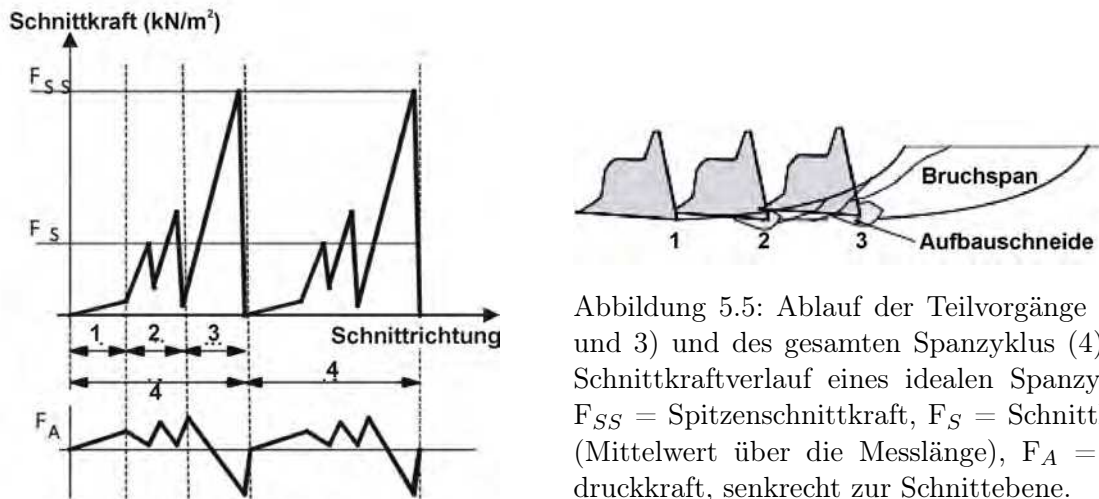


Abbildung 5.5: Ablauf der Teilvorgänge (1, 2 und 3) und des gesamten Spanzyklus (4) mit Schnittkraftverlauf eines idealen Spanzyklus, F_{SS} = Spitzenschnittkraft, F_S = Schnittkraft (Mittelwert über die Messlänge), F_A = Andruckkraft, senkrecht zur Schnittebene.

Gemessen wird die Spankraft üblicherweise in ihren Komponenten (1) als Schnittkraft (F_S) in der Bewegungsrichtung des Meißels, (2) als Andruckkraft (F_A) senkrecht zur Bewegungsrichtung in der Schnittebene und (3) als Querkraft (F_Q) senkrecht zur Bewegungsrichtung in der Spanebene.

5.6 Röntgenbeugungsanalyse

Die Bestimmung des qualitativen und quantitativen Mineralphasenbestandes erfolgte mittels Röntgenbeugungsanalyse, *X-Ray Diffraction* (XRD). Für die Röntgenbeugungsanalysen wurden Pulver- und Texturpräparate verwendet. Die Messungen wurden an drei Diffraktometern durchgeführt: (1) Bruker AXS D8 Advance mit einem sekundärem Graphitmonochromator und einem Mehrfachprobenwechsler, (2) Huber MC 423 und (3) Bruker D4 Endeavor mit einem Mehrfachprobenwechsler (Mineralogie, RWE Power AG). In Tabelle 5.1 sind Messparameter und Röhrenart der verwendeten Geräte wiedergegeben.

Die qualitative Phasenanalyse, bei den Pulverpräparaten auch die Quantifizierung, erfolgte mit der Rietveld Software *BGMN* (Version 4.2.21 für Mac; Kleeberg und Bergmann, 2002).

Tabelle 5.1: Geräteparameter der Röntgendiffraktometer.

	Advance D8	Huber	D4 Endeavor
Stromstärke [mA]	40	40	40
Spannung [kV]	40	40	40
Geometrie	$\theta - \theta$	$\theta - 2\theta$	$\theta - \theta$
Anodenmaterial	Cu	Co	Cu
Strahlung	$\text{CuK}\alpha$	$\text{CoK}\alpha$	$\text{CuK}\alpha$
Divergenzblende	2mm/variabel	2 mm	2 mm/variabel
Probenrotation	ja	nein	ja
Detektor	Energiedispersiver SolX-Detektor	Szintillations- detektor	Ortsempfindlicher Lynxeye-Detektor ¹

1) Erfassungswinkel 4°

5.6.1 Gesamtmineralbestand

Die Messungen der Pulverproben erfolgte im Winkelbereich von $2 - 92^\circ$. Die einzelnen Messparameter sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Tabelle 5.2: Messparameter für Pulver- und Texturpräparate.

Messgröße	Präparat	Advance D8	Huber	D4 Endeavor
Winkelbereich [$^\circ$]	Pulver	2 - 92	2 - 92	2 - 92
	Textur	2 - 46 (92)	2 - 46	2 - 46 (92)
Schrittweite [$^\circ$]	Pulver	0.02	0.02	0.02
	Textur	0.02	0.18	0.02
Divergenzblende	Pulver	variabel	2 mm	variabel
	Textur	variabel	2 mm	2 mm
Messzeit pro Schritt [s]	Pulver	7	10	1
	Textur	3	10	1

5.6.2 Tonmineralanalysen

Für die Texturpräparate wurden zu Beginn der Arbeiten Glasträgerpräparate verwendet. Dies hat sich bei der Präparation als teilweise schwierig herausgestellt, weil (1) oft mehr als ein Glasträger pro Probe mit der Suspension ($8,5 \text{ mg Probe/cm}^2$) präpariert werden musste, (2) die Trocknung der Wassersuspensionen bei Raumtemperatur bis zu zwei Tagen dauerte, (3) die Trocknung der glycerinbehandelten Proben z.T. mehrere Wochen dauerte und (4) einige Proben sich bereits beim Trocknen bei Raumtemperatur vom Glasträger ablösten.

Bei Verwendung von porösen Glas- und Keramikträgern konnten diese Probleme vermieden werden. Zusätzlich wurde ein differenziertes Absetzen von Tonmineralen und Quarz vermieden, da das Wasser der Suspensionen bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten von den Poren aufgenommen wurde. Bei glycerinbehandelten Suspensionen dauerte der Trocknungsprozess mehrere Stunden bis zu wenigen Tagen. Ein weiterer großer Vorteil war, dass ein Präparationsversuch pro Präparat ausreichte. Auch bei Temperaturbehandlungen erwiesen sich die porösen Glas- und Keramikträger als unkomplizierter, da die Texturpräparate nicht mehr vom Träger abplatzten.

Die Messparameter für die Texturpräparate sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.

5.7 Kationenaustauschkapazität

Die Kationenaustauschkapazität (KAK), *cation exchange capacity* (CEC), wurde modifiziert nach der Methode von Meier und Kahr (1999) durchgeführt. Die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität wurde in *Doppelbestimmung* an 0.3 g bzw. 0.5 g fein gemahlener Probe durchgeführt. Zu der Probe wurde 50 mL VE-Wasser und 1 mL Cu-Trienlösung (0.1 mol/L) gegeben, dreimal im Abstand von 20 Minuten geschüttelt und nach einer Stunde abfiltriert ($45 \mu\text{m}$ Filter). Die Absorption der filtrierten Lösung wurde mit einer Durchlaufküvette bei 577 nm mit einem UV/VIS-Spektrometer *Specord 210 Plus BU* (Analytik Jena) gemessen. Eine Blindlösung aus 50 mL VE- H_2O + 1 mL (0.1 mol/L) CuTrien wurde vor jeder Serie mitgemessen.

5.8 Differenzthermoanalyse

Die Differenzthermoanalyse (DTA), *Simultaneous Thermal Analysis* (STA), wurde am Institut für Gesteinshüttenkunde (GHI) der RWTH Aachen durchgeführt.

Die simultane thermische Analyse ist eine Kombination von Thermogravimetrie (TG) mit der Differenzthermoanalyse (DTA). Für die Untersuchungen des thermischen Verhaltens wurden eine *Netzsch STA 409 C/CD* und eine *Setsys TG/DTA 16* verwendet.

Es wurden jeweils ca. 100 mg mit der McCrone Mühle gemahlene Proben in Platin-Tiegel eingewogen. Gemessen wurde unter synthetischer Luft. Die Messparameter waren eine Aufheizrate ausgehend von Raumtemperatur bis 40°C mit 2 K/min (Sequenz 1), eine Haltezeit von 10 min (Sequenz 2) und folgend von 5 K/min auf 1100°C (Sequenz 3).

5.9 Chemische Untersuchungen

Zur Bestimmung von Eisen wurden zwei Extraktionsmethoden angewendet, die im Folgenden beschrieben werden: bei der Natriumdithionitbehandlung wird Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduziert. Bei der Oxalatbehandlung wird im wesentlichen Eisen aus schlecht kristallinen Phasen (Ferrihydrit, untergeordnet auch Lepidokrokit) extrahiert und als Eisenkomplex in Lösung gehalten.

5.9.1 Natriumdithionitbehandlung

Für die Natriumdithionitbehandlung (Dithionit-Citrat-Bikarbonat-Methode/DCB-Methode nach Mehra und Jackson, 1960) wurden 2 g der Probe eingewogen und in einen Zentrifugenbecher überführt. Die Probe wurde mit 10 mL Hydrogencarbonat (NaHCO_3 ; 1.0 M) und 40 mL Natriumcitrat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$; 0.3 M) versetzt. Die Zentrifugenbecher wurden für 1 Stunde in ein auf 90°C temperiertes Wasserbad gestellt. Nach 15 Minuten wurden 0.5 g Natriumdithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) dazugegeben. Unter regelmäßigem Umrühren wurde nach 45 Minuten erneut 0.5 g Natriumdithionit hinzugegeben. Nach 1 Stunde wurden die Becher aus dem Wasserbad genommen und zum Abkühlen für 5 Minuten stehen gelassen. Von diesen Lösungen wurden etwa 5 mL Lösung entnommen und mit einem hydrophilen Spritzenfilter (45 μm) gefiltert. Von den gefilterten Lösungen wurden in Abhängigkeit vom Fe-Gehalt Verdünnungen von 1 : 100 (1 mL in 100 mL Messkolben) oder 1 : 1000 (100 μL in 100 mL Messkolben) hergestellt. Zu 1 mL der Probenlösungen wurden 2.5 mL Sulfosalicylsäure ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; 25 Gew.-%) und 3 mL 33-%iger Ammoniaklösung (NH_4OH) versetzt und mit VE-Wasser auf 100 mL aufgefüllt.

5.9.2 Oxalatbehandlung

Bei der Oxalatbehandlung wurde jeweils 1 g Probenmaterial in ein 100 mL Gefäß eingewogen. Dazu wurden 50 mL eines Gemisches aus 0.1134 M NH_4 -Oxalat ($(\text{COONH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und 0.0866 M Oxalsäure ($(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) gegeben und die Gefäße aufgrund der Sensitivität der Proben gegenüber Licht sofort in Aluminiumfolie eingewickelt (Knippertz *et al.*, 2008). Die Lösungen wurden für 2 Stunden in einem Überkopfschüttler geschüttelt, 5 Minuten stehen gelassen und anschließend wurden ca. 5 mL mit hydrophilen Spritzenfiltern (45 μm) gefiltert.

5.9.3 Eisen-Bestimmung

Die Bestimmung der Eisengehalte, die durch die Natriumdithionit- bzw. Oxalatbehandlung aus den Proben extrahiert wurden, erfolgte spektrophotometrisch. Verwendet wurde ein UV/VIS-Spektrometer *Specord 210 Plus BU* der Firma Analytik Jena. 1 mL oder 100 μL , je nach benötigter Verdünnung, der zu messenden Lösung wurden in einen 100 mL Messkolben überführt, mit 2.5 mL Sulfosalicylsäure (25 Gew.-%) und 3 mL 33-%ige Ammoniaklösung versetzt und bis zur 100 mL Eichmarke mit VE-Wasser aufgefüllt. Gemessen wurde die Absorption bei 424.5 nm. Dazu wurde die Lösung 25 s lang durch eine Durchlaufküvette (Hellma Präzisions Küvette Typ 176.000-QS; Schichtdicke 10 mm; Zentrum 15 mm) gespült. Zu jeder

Messreihe wurde eine Blindprobe aus 2.5 mL Sulfosalicylsäure (25 Gew. – %), 3 mL Ammoniaklösung (33 Vol. – %) hergestellt, die mit VE-Wasser auf 100 mL aufgefüllt wurde. Eine Standardprobe wurde täglich zur Kalibration des Gerätes vor den Probenreihen gemessen.

5.9.4 Hochtemperaturveraschung zur Bestimmung der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel

Die Bestimmung der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel erfolgte mittels Hochtemperaturveraschung mit einem *CNS-Analysator Vario EL cube* von Elementar an der Universität Bonn (Steinmann-Institut für Geologie und Mineralogie, Bereich Exogene Prozesse). 30 mg der Probe wurde mit Wolfram(WO₃)-Pulver im Verhältnis 1:1 in Zinnschiffchen eingewogen. Zur Überprüfung der Bestimmung der Schwefelgehalte wurden bei den einzelnen Probenreihen Kontrollmessungen an 10 mg Sulfanilsäure durchgeführt.

5.9.5 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die chemische Zusammensetzung wurde mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), *X-Ray Fluorescence* (*XRF*) bestimmt. Neben Einzelproben (Sedimente, Kohle und Toneisenstein) wurden hochauflösende Untersuchungen an ganzen Bohrkernen durchgeführt.

Korrigierte Fe₂O₃-Gehalte (Fe₂O₃ *korrr*) sind Fe₂O₃-Anteile nach Abzug der Fe₂O₃-Gehalte der *Fe-Minerales*.

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (korrr)} = \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (RFA)} - \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (Fe-Minerales)}$$

Die Umrechnung der *Fe-Minerales* erfolgt zuerst in Fe und dann in Fe₂O₃:

Siderit	* 0.482033	* 1.429734085
Goethit, Lepidokrokit, Feroxyhit	* 0.628525	* 1.429734085
Jarosit	* 0.268472	* 1.429734085
Pyrit, Markasit	* 0.465472	* 1.429734085

Röntgenfluoreszenzanalyse an Bohrkernen

Im Rahmen einer Diplomarbeit Brede (2010) wurden Bohrkern der Profile 4 und 5 an einem *ITRAX XRF-Corescanner* der Firma Cox Analytical Systems am Institut für Geologie und Mineralogie der Universität Köln auf die chemische Zusammensetzung untersucht. Mit dem Scanner wurden zerstörungsfrei hochauflösende Messungen der achsialen Elementverteilung an Bohrkernen durchgeführt. Die bestrahlte Probenoberfläche hatte die Abmessungen von 0.2 x 4 mm. Untersucht wurden die kompletten Bohrkern mit bis zu 100 cm Länge und einem Durchmesser von ca. 10 cm. Die Nachweisgrenze der einzelnen Elemente liegt ungefähr bei einem µg/g⁶. Insgesamt wurde der relative Gehalt von 60 Elementen innerhalb der Probe mittels XRF bestimmt.

Für leichte Elemente (Aluminium bis Vanadium) wurde eine Chromröhre und für schwerere Elemente (Eisen bis Uran) eine Molybdänröhre eingesetzt (Croudace *et al.*, 2006). Folgende Messparameter wurden angewendet: 30 kV Spannung, 30 mA Stromstärke, eine Messzeit von 10 Sekunden und ein Messabstand von 1 cm. Damit der Messkopf nicht an den Kanten einzelner Bohrkernsegmente hängen blieb, wurden diese mit Gewebe-Klebeband abgeklebt.

Röntgenfluoreszenzanalyse an Einzelproben

Die Methodik und Durchführung der Elementbestimmung von Sediment- und Toneisenstein-Proben erfolgte durch den Verfasser am Steinmann-Institut für Geologie und Mineralogie

⁶ 1 µg/g = 1 ppm

(Bereich Exogene Prozesse) der Universität Bonn mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse. Gemessen wurde an einem *Axios* von PANalytical. Die Spurenelementbestimmung (Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Th, U) erfolgte an Pulverpresstabletten und die jeweiligen Gehalte werden in $\mu\text{g/g}$ angegeben. Die Hauptelemente (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti, P, S) wurden an Schmelz- bzw. Pulvertabletten als Oxide gemessen und die jeweiligen Gehalte werden in g/g angegeben. Die Hauptelemente der Profile 1, 2 und des Referenzprofils wurden an Schmelztabletten und an Pulverpresstabletten bestimmt. Die Bestimmung der Elemente des Profils 3 erfolgte ausschließlich an Pulverpresstabletten. Die angewendeten Messprogramme waren: (1) *Pro Trace* für die Spurenelemente, (2) *IQ+* für silikatische Proben und (3) *Pulver neu 1* für eisenreiche/karbonatische Proben.

Die Kohleproben wurden im Zentrallabor der RWE Power AG auf die Hauptelemente (Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, S, Ti als Oxide) untersucht.

Herstellung von Pulverpresstabletten

Von bei 105°C *getrockneten* Proben wurden 5 g plus 1 g Wachs (Firma Höchst) eingewogen, fünf Minuten lang in einer Rüttelmaschine geschüttelt und anschließend in einem Achatmörser homogenisiert. Das Pulvergemisch wurde in eine Pressform gefüllt und mit einem Stempel bei einem Druck von 15 Tonnen für eine Minute zusammengepresst. Die fertige Pulverpresstablette wurde aus ungefähr 5 cm Höhe fallen gelassen, um ihre Formbeständigkeit zu überprüfen.

Herstellung von Schmelztabletten

Je nach Eisengehalt, der bei einem *Eisenscreening* an den Pulverpresstabletten ermittelt wurde, kamen unterschiedliche Mischungsverhältnisse zwischen Probe und Flussmittel (66 % Lithium-Tetraborat und 34 % Lithium-Metaborat der Firma Fluxana) zur Anwendung: 0.6 g Probe plus 3.6 g Flussmittel (1:6) für Proben mit geringen Eisengehalten ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0.06 \text{ g/g}$); 0.4 g Probe plus 4.0 g Flussmittel (1:10) für erhöhte Eisengehalte ($0.06 \text{ g/g} \leq \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0.2 \text{ g/g}$) und 0.2 g Probe plus 4.0 g Flussmittel (1:20) für hohe Eisengehalte ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 0.2 \text{ g/g}$). Die Mischungen wurden in Platintiegeln auf fünf hintereinandergeschalteten Brennern bei bis zu 1100°C aufgeschmolzen und in eine temperierte Kukille gegossen.

Die Elementbestimmung der Kohleproben wurde an Schmelztabletten nach DIN 51729, Teil 10 durchgeführt.

5.9.6 Elementverteilung ausgewählter Mikrobereiche an Dünnschliffen

Die Bestimmung der Elementverteilung ausgewählter Mikrobereiche erfolgte an Dünnschliffen im Rasterelektronenmikroskop mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX). Die Proben wurden mit Kohlenstoff bedampft und die Aufnahmen bzw. Analysen mit einem LEO 440 mit Sekundärelektronen-, Rückstreuelektronen- und Siliziumdrift-detektor (SDD mit 10 mm² aktiver Fläche), bei einer Anregungsspannung von 20 keV und einem Strahlstrom von 20 mA durchgeführt.

5.10 Geophysikalische Messungen

Messung der magnetischen Suszeptibilität und der Dichte an Bohrkernen

Die magnetische Suszeptibilität ist der Grad an Magnetisierung eines Materials als Reaktion auf ein aktives Magnetfeld. Sie basiert auf der richtungsabhängigen Magnetisierbarkeit para- und ferromagnetischer Minerale. Die Messung erfolgte mit einem Punktsensor *MS2E* (des

Herstellers Bartington), der mit einem niedrigen Magnetfeld arbeitet (Geotek, 2009). Die erfasste Probenoberfläche hat einen Durchmesser von einem Zentimeter. Die Messwerte werden in m^3/kg angegeben. Die Dichtemessungen (g/cm^3) erfolgten mit einer ^{137}Cs -Quelle und einem NaI-Szintillationszähler.

Die Messungen wurden an einem *multi sensor core logger* (MSCL) am Institut für Applied Geophysics and Geothermal Energy (GGE) der RWTH Aachen durchgeführt.

5.10.1 Bohrlochmessungen

In abgeteufte Erkundungs- und Brunnenbohrungen wurden geophysikalische Messungen durch die Firma Schlumberger niedergebracht. Mit verschiedenen Sensoren werden unmittelbar nach Fertigstellung der Bohrlöcher routinemäßig Messungen der natürlichen Radioaktivität, des elektrischen Widerstandes, der Dichte und ein Bohrlochkaliber im *Wireline-Logging* gefahren. Die geophysikalischen Messungen werden im Bohrloch mit einem Abstand von ungefähr 15 cm durchgeführt.

Die natürliche Radioaktivität des Gebirges wird durch die *Hostile Natural Gamma Ray Sonde* (HNGS) gemessen. Die natürliche Gammastrahlung von Gesteinen basiert größtenteils auf dem radioaktiven Zerfall der instabilen Isotope Kalium (^{40}K), Thorium (^{232}Th) und Uran (^{238}U) und wird mittels zweier Detektoren bestimmt. Die gemessene Einheit ist gAPI, eine vom American Petroleum Institute festgelegte Maßeinheit.

Das *Array Induction Tool* (AIT) misst den elektrischen Widerstand des Gebirges. Der elektrische Widerstand reagiert empfindlich auf Veränderungen des Wassergehaltes und des Porenraumes. Der Widerstand wird in Ohmmeter (Ωm) angegeben. Die verwendete Sonde misst mit drei Eindringtiefen, 10, 30 und 60 Zoll. Die geringste Eindringtiefe dient der Identifizierung von geringmächtigen Schichten.

Die Dichtemessung wird mit dem *Litho-Density-Tool* (LDT) abgeteuft. Die Differenz zwischen einer ins Gebirge ausgesendeten Strahlung und der vom Gebirge zurückgeworfenen Strahlung gibt Aufschluss über die Dichte des Gebirges. Die Sonde muss dezentral gefahren werden, um direkten Kontakt zum Gestein zu haben. Daher drückt ein Arm die Sonde an eine Seite des Bohrlochs. Dieser Arm misst gleichzeitig das 1-Arm-Kaliber, welches Auskesselungen und Verengungen im Bohrloch anzeigt. Die Dichte wird mit der Maßeinheit g/cm^3 angegeben.

5.10.2 Geoelektrik/(S)IP-Messungen

4-Pol-Messanordnung der spektral induzierten Polarisation-SIP

Die Messeinrichtung besteht aus einer Teilsättigungszelle, einer Messeinheit und einem Frequenzgenerator und konnte am GGE der RWTH Aachen genutzt werden (Brunner, 2012). Für die Messung wurden Probenkörper mit einem vorgegebenen Volumen (Länge = 2.9 cm, Durchmesser = 2.5 cm) hergestellt. Tone konnten mit Plastikzylindern aus den Bohrkernen ausgestochen werden. Die Toneisensteinprobe wurde ausgebohrt und in den Plastikzylinder gefüllt. Waren weder Ausstechen noch Ausbohren möglich, wurden die Proben gemörsert und gemäß Halisch und Weller (2006) im Plastikzylinder verdichtet. Die Probe wurde zwischen beide Messzellenbehälter gespannt, die jeweils mit Elektrolytlösungen gefüllt waren. Als Mess-elektrolyt wurde eine Salzlösung mit der Leitfähigkeit des im Tagebau Hambach befindlichen Grundwassers verwendet ($\kappa = 500 \mu\text{S}/\text{cm}$, RWE Power AG, 2010). Damit die Tone nicht *zerfließen*, wurden zwischen den Stirnflächen der Probenkörper und der Messzelle eine Membran gespannt. Die Messeinheit ist in 4-Punktanordnung mit der Messzelle verbunden. Ein Wechselstrom wurde computergesteuert über einen Frequenzgenerator (*Agilent Technologies*) eingespeist. Gemessen wurde über einen Frequenzbereich von 1 mHz bis 45 kHz.

Feldmessungen der (spektral) induzierten Polarisation-(S)IP

Im Tagebau wurden Profilaufnahmen durch Messung der (spektral) induzierten Polarisation durchgeführt (Houben, 2012). Eingesetzt wurde die *SIP256C-Feldapparatur* GGE der RWTH Aachen. Diese besteht aus einer Grundeinheit (Base Unit mit eingebauten 50 Watt Transmitter), die den frequenzabhängigen, komplexen elektrischen Widerstand misst. An diese Einheit werden 20 Remote Units angeschlossen, welche durch Metallspieße an den Boden angekoppelt wurden. Diese konnten parallel Spannung und Strom messen.

Mit einer Software (*SIP256C-View*) wurden jeweils drei Datensätze mit Frequenzen bei 2.5 Hz, 10 Hz und 1000 Hz pro Messung gesteuert, Daten in Echtzeit aufgenommen, visualisiert und prozessiert. Eine Übergangswiderstandsmessung zu Beginn der Messung zeigte, dass jede Remote Unit richtig arbeitete. Bei der Dipol-Dipol Anordnung befinden sich alle 20 Elektroden in gleichen Abständen zueinander. Die Einspeisung des Stroms findet bei einem einfachen Dipolabstand bei zwei benachbarten Elektroden statt, bei doppeltem Dipolabstand wird jeweils eine Elektrode übersprungen. An den anderen Elektroden wird in dieser Zeit je Frequenz der komplexe elektrische Widerstand gemessen.

Die Rohdaten⁷ zeigen kein direktes Bild der Verteilung der physikalischen Parameter im Untergrund. Bei Messungen mit verschiedenen Dipol- und Elektrodenabständen wird bei jeder Messung einem Wert ein bestimmtes Volumen im Untergrund zugeordnet. Wandern die Messelektroden weiter auseinander, wächst das gemessene Volumen aufgrund des größeren Abstandes, sodass erfasste Bereiche sich überlagern. Die Ermittlung tatsächlicher Werte erfolgt durch inverse Modellierung mit Hilfe eines mathematischen Algorithmus zur Minimierung der kleinsten Fehlerquadrate (Loke und Barker, 1996). Im ersten Schritt des Inversionsprozesses werden für ein Startmodell, z.B. eine homogene Widerstandsverteilung für die gemessenen Elektrodenanordnungen, synthetische Messdaten berechnet. Diese werden anschließend mit den Rohdaten verglichen. Entsprechend der Abweichung dieser beiden Datensätze wird das Widerstandsmodell verändert. Dieser Prozess wird solange wiederholt, bis die Abweichung zwischen synthetischen und gemessenen Daten eine vorgegebene Grenze unterschreitet.

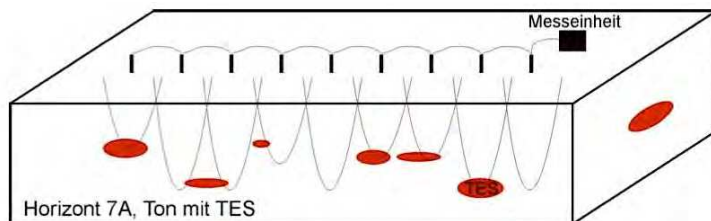


Abbildung 5.6: Skizze der Messanordnung für SIP-Profilmessungen.

5.11 Isotopenanalyse

Die C- und O-Isotopenanalyse erfolgte am Naturkundlichen Museum in Berlin. Die Proben wurden mit Phosphorsäure bei 50°C in einer Gasbench II für mindestens 1.5 Stunden zur Reaktion gebracht. Das entstandene CO₂ wurde an einem Massenspektrometer DELTA V Advantage auf die C- und O-isotopische Zusammensetzung analysiert. Die Isotopen-Daten sind in δ -Notation als Differenz in ‰ für C-Isotope relativ zum internationalen *PDB* Standard (Formel 5.2) und vergleichbar für O-Isotope relativ zum internationalen *SMOW* Standard aufgeführt:

$$\delta^{13}C = \frac{{}^{13}C/{}^{12}C_{\text{sample}} - {}^{13}C/{}^{12}C_{\text{standard}}}{{}^{13}C/{}^{12}C_{\text{standard}}} \times 1000 \quad (5.2)$$

⁷ nach Kopplungskorrektur der Messdaten gemäß (Pawlik, 2008)

6 Ergebnisse

Im Nachfolgenden werden die Ergebnisse der Laboruntersuchungen dargestellt. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Methoden wie im Abschnitt 5 verwendet.

6.1 Mineralogische Analysen

Röntgenographisch wurden als Hauptminerale Quarz, Feldspäte, Tonminerale und Siderit nachgewiesen. Untergeordnet treten Anatas, Rutil, Gips, Eisenoxide bzw. -hydroxide sowie Pyrit und Markasit auf (Tab. 6.1). Vereinzelt kommen auch seltenere Minerale wie Jarosit und Alunit vor. Korund wird als Verunreinigung beim Aufmahlen mit den Korundeinsätzen in der McCrone Mühle in die Proben gelangt sein. Es wurden damit im wesentlichen die gleichen Minerale identifiziert, wie sie aus der Literatur bereits beschrieben wurden (Tab. 6.1; siehe auch Tab. 3.14 auf Seite 45).

In den Diffraktogrammen (Abb. 6.1) dominieren immer die scharfen, symmetrischen Quarz-reflexe. Scharfe Reflexe haben auch Anatas, Rutil, Pyrit, Markasit und Gips, die trotz geringer Gehalte an den bis zu drei stärksten Hauptreflexen aber eindeutig zu identifizieren sind. Quarzreiche (siltig-sandige) Proben (u.a. Profil 3, Probe 11) haben einen geringeren Untergrund als Tone (u.a. Profil 2, Probe 1D). Der erhöhte Untergrund wird durch humose Anteile (u.a. Profil 3, Probe 11) sowie durch Tonminerale bedingt (u.a. Profil 3, Probe 24). Bei den Tonmineralen gibt es charakteristische Reflexe einer 7 Å-Phase (Kaolinit, d -Werte ≈ 7.1 bis 7.2 Å), einer 10 Å-Phase (Illit-Muskovit, d -Werte ≈ 10.0 bis 10.05 Å) und einer 14 Å-Phase (Smektit, d -Werte ≈ 14 bis 14.2 Å). Wechsellagerungsminerale (d -Werte zwischen 11 und 14 Å) sind teilweise vorhanden, konnten aber mit der Rietveld-Analyse wegen fehlender Strukturmodelle nicht quantifiziert werden (Abschnitte 3.1 auf Seite 27 und 6.1.1).

In manchen Proben wurde Alunit bzw. Jarosit identifiziert. Alunit und Jarosit gehören zu den Al- bzw. Fe-Hydroxosulfaten (Abschnitt 8.3 auf Seite 235), die bei hoher Sulfataktivität (z.B. bei Pyritverwitterung in Al-reichen Sedimenten) begleitet von Kaolinitisierungs- und Silifizierungsprozessen, gebildet werden. Typische Begleitminerale sind daher u.a. Kaolinit, Pyrit und Gips.

Im Folgenden wird die Summe von Mineralen, die als Hauptkation Eisen enthalten, als *Fe-Minerale* zusammengefasst. Als *Fe-Minerale* wurden Hämatit, Goethit, Lepidokrokit, Feroxyhit, Pyrit, Markasit, Siderit und Jarosit identifiziert (Tab. 6.1).

Tabelle 6.1: Identifizierte Mineralphasen.

Silikate	Tonminerale	Karbonate	Fe-(Hydr)Oxide	Sulfate	Sulfide	Sonstige
Quarz	Kaolinit	Siderit	Hämatit	Gips	Pyrit,	Anatas
Feldspat	Smektit	Calcit	Goethit	Jarosit	Markasit	Rutil
	Illit,	Ankerit	Feroxyhit	Alunit		Korund ^a
	I/S-WL ^b	Rhodochrosit	Lepidokrokit			Opal

a) Abrieb aus dem Mahlvorgang; b) Illit/Smektit-Wechsellagerungen

6 Ergebnisse

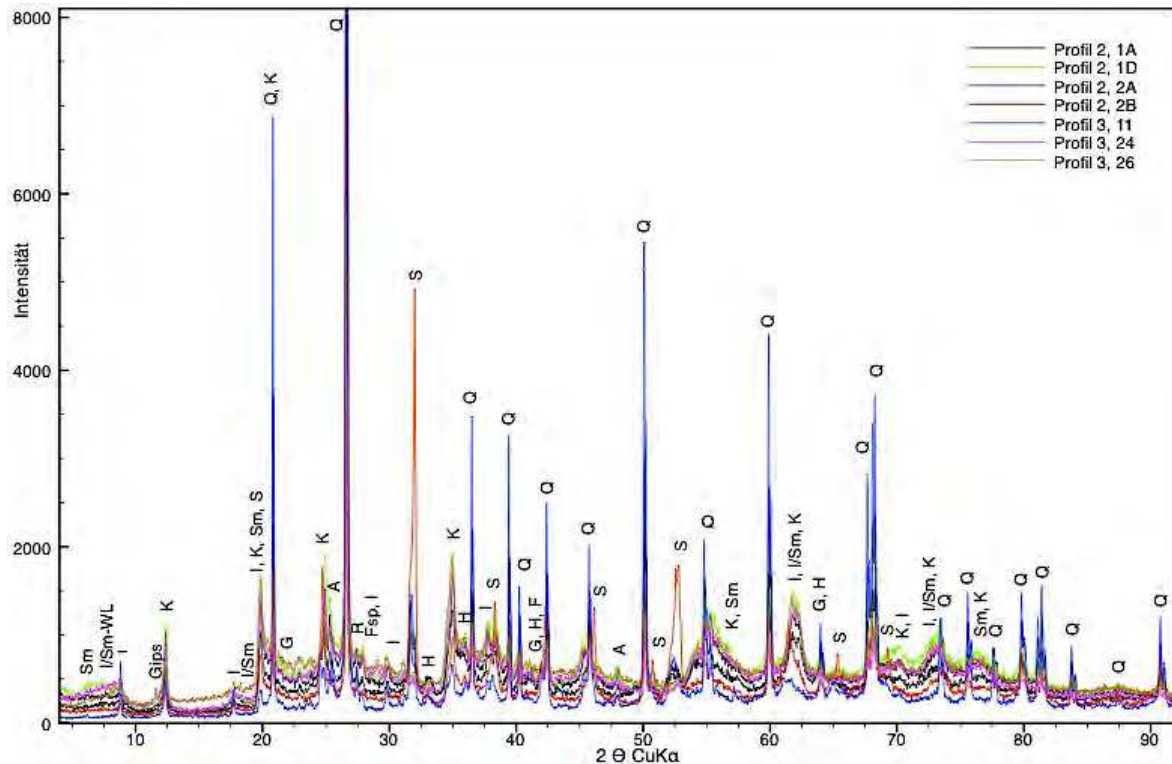


Abbildung 6.1: Diffraktogramme ausgewählter Proben; A=Anatas, F=Feroxyhit, G=Goethit, H=Hämatit, I=Illit, K=Kaolinit, L=Lepidokrokit, Q=Quarz, Rh=Rhodochrosit, R=Rutil, S=Siderit, Sm=Smektit, I/S-WL=Illit/Smektit-Wechselagerung.

Die Darstellung der mineralogischen Zusammensetzung im Dreistoffdiagramm (Abb. 6.2) zeigt Gruppierungen für (1) Tone (sideritfreie Tone und Tone mit bis zu 0.45 g/g Siderit), (2) Silte und Sande mit Quarz und Feldspat als Hauptkomponenten und (3) Toneisensteine mit *Fe-Mineralen* als Hauptkomponente.

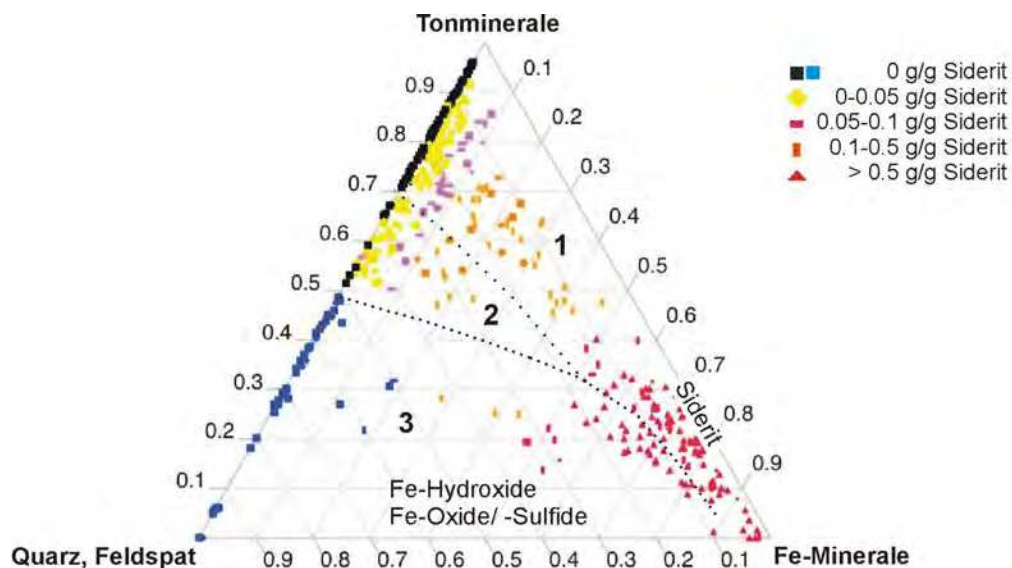


Abbildung 6.2: Ternäre Darstellung der mineralogischen Zusammensetzung der Komponenten **Quarz und Feldspäte**, **Tonminerale** und **Fe-Mineralen**; Bereich 1 enthält nur Siderit, Bereiche 2 und 3 enthalten Siderit und Fe-Oxide und -Hydroxide (446 Proben).

Scheinbare Trends, wie aus der Auftragung der Verhältnisse Tonminerale zu Quarz versus der Sideritgehalte bzw. der Summe an *Fe-Mineralen* ersichtlich wird (Abb. 6.3), sind auf *Verdünnungseffekte* in einem homogenen Mineralbestand durch unterschiedliche Anteile an Siderit zurückzuführen. Die größte Varianz wird bei den Tonen durch die Sideritgehalte verursacht. Der Mineralbestand ergibt deshalb keine Anzeichen bzw. Zeigerminerale, die auf das Auftreten von Toneisenstein hinweisen.

Es besteht eine signifikante Korrelation zwischen den Fe_2O_3 -Gehalten und der Summe von Siderit, Eisen(hydr)oxiden, -Sulfaten und -Sulfiden (*Fe-Mineralen*; Abb. 6.3). Das Interzept a der Regressionsgeraden unterscheidet sich mit $a = 0.05544 \pm 0.00321$ statistisch nicht von Null. Dies bedeutet, dass Anteile von Fe_2O_3 auch in anderen Mineralphasen vorkommen. Als mögliche eisenhaltige Minerale kommen in den vorliegenden Proben Illit und Smektit bzw. Illit/Smektit-Wechselagerungen in Frage.

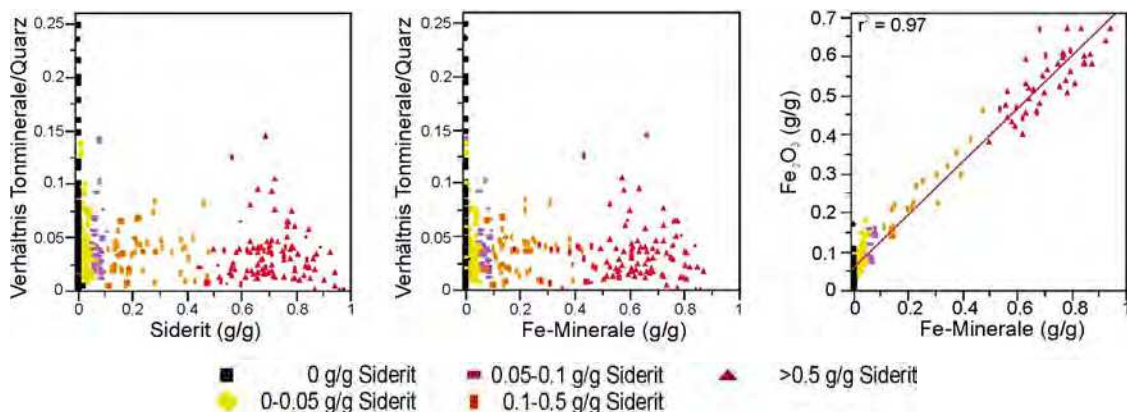


Abbildung 6.3: Links und Mitte: Binäre Plots der Tonmineral/Quarz-Verhältnisse versus Siderit bzw. Fe-Mineralen; 446 Proben; rechts: Korrelation der Fe_2O_3 -Anteile versus die Summe an *Fe-Mineralen*, 189 Proben.

6.1.1 Tonminerale

Die Identifikation der Tonminerale erfolgte an Texturpräparaten der Tonfraktion, während die Quantifizierung an Pulverpräparaten der Gesamtprobe durchgeführt wurde. Weitere Eigenschaften wurden mit Messungen der Kationenaustauschkapazität und des thermischen Verhaltens (Abschnitt 6.1.5 auf Seite 100) bestimmt. Die Differenzierung in di- und trioktaedrische Phasen erfolgte anhand des 060-Reflexes im Pulverpräparat.

Identifikation und diagnostische Merkmale

Diffraktogramme ausgewählter Texturpräparate sind in Abbildung 6.4 zusammengestellt. Ein Vergleich der Intensitäten zwischen allen Texturpräparaten ist nicht gegeben, da an mehreren Diffraktometern unterschiedlicher Konfigurationen (Cu-/Co-Strahlung, Punkt-/Ortsdetektor; Abschnitt 5.6 auf Seite 76) gemessen wurde. Das D4 erfasst mit seinem ortsempfindlichen Detektor prinzipbedingt keine Werte für $2\Theta < 4.2^\circ$ ($d > 21 \text{ \AA}$), weswegen für d -Werte $> 14 \text{ \AA}$ (z.B. glycerinaufgeweitete Smektite) eine Identifizierung nur bedingt möglich ist.

Die Auswertung der Texturpräparate ergab folgendes Tonmineralspektrum:

1. $7 \text{ \AA}$ -Phase = Kaolinit,
2. $10 \text{ \AA}$ -Phase = diskreter Illit, der sich aus ungeordnetem Illit ($1M_d$) und geordnetem Illit/Muskovit ($2M_1$) zusammensetzt,
3. $14 \text{ \AA}$ -Phase = Smektit und
4. $14\text{-}10 \text{ \AA}$ -Phasen = Illit/Smektit-Wechselagerungen.

6 Ergebnisse

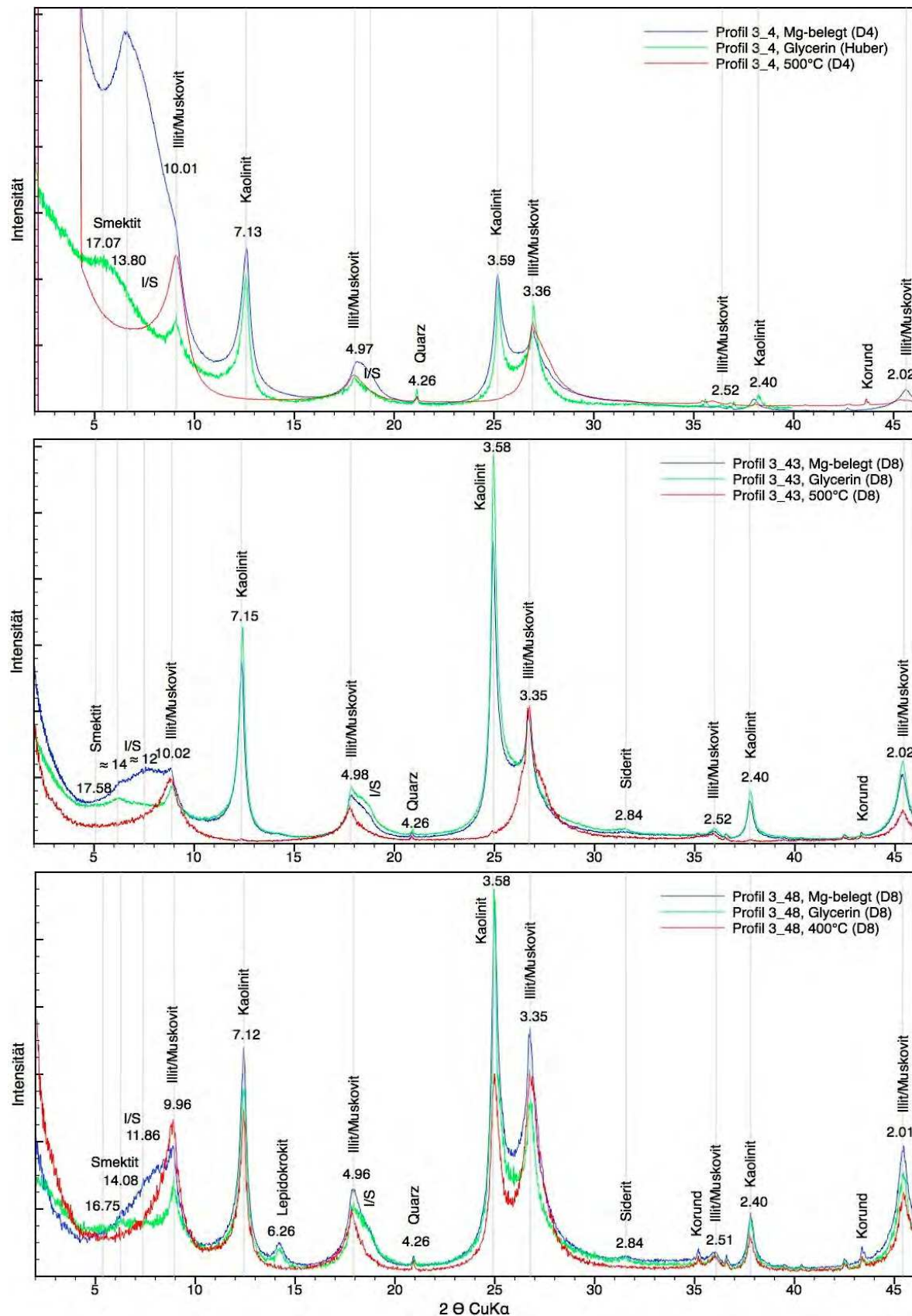


Abbildung 6.4: Diffraktogramme der Texturpräparate des Profils 3, Proben 4, 43 und 48; charakteristische d -Werte sind angegeben. Probe 4 enthält diskrete Phasen von Smektit und Illit. In Probe 43 setzt sich die Wechsellagerung zu ca. 50/50 aus Illit und Smektit zusammen. In Probe 48 ist der Anteil von Smektit an der Illit/Smektit-Wechsellagerung gering.

Als 7 Å-Phase wurde **Kaolinit** anhand des 001-Reflexes bei 7.09 bis 7.18 Å identifiziert. Chlorit¹ kann auch nach der thermischen Behandlung des Texturpräparates für eine Stunde bei 500 °C eindeutig bzw. bei einigen Proben für zwei Stunden bei 400 °C mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Die thermische Behandlung bei 400 °C hat nicht ausgereicht, den Kaolinit zu zerstören, aber eine beginnende Umwandlung zu Metakaolin ist durch geringere Intensitäten der 00l-Reflexe bei 7 und 3.5 Å wahrscheinlich.

Bei der 10 Å-Phase wurde **Illit** mit einer Mischung aus einer geordneten $2M_1$ -Phase und einer ungeordneteren $1M_d$ -Phase identifiziert. Die Illitmischungen sind in XRD-Messungen an der charakteristischen Asymmetrie des 001-Reflexes zu erkennen. Auch ein erhöhter Untergrund im 2θ -Bereich zwischen ≈ 3.87 - 2.80 Å ist typisch für mehrere Illitphasen (u.a. Grathoff und Moore, 2002). Reflexe mit d_{060} bei ≈ 1.50 Å zeigen den dioktaedrischen Charakter an (u.a. Moore und Reynolds, 1997) und eine Schulter zu höheren d -Werten zeigen die Polytype $1M$ und $2M_1$ an (Środoń *et al.*, 2001; Abb. 6.5).

Ein breiter 001-Reflex im 2θ -Bereich zwischen 13.4 und 14.9 Å, der nach dem Erhitzen zu ≈ 15.2 Å und in glyceringesättigten Proben auf ≈ 18 Å aufweitet, ist charakteristisch für **Smektit** als 14 Å-Phase. Sowohl der Reflex bei ≈ 4.47 Å, der zu dem (02l)- bzw. dem (11l)-Band gehört, als auch 060-Reflexe zwischen 1.496 und 1.505 Å zeigen an, dass der Smektit dioktaedrisch ist (Abb. 6.5; u.a. Brindley, 1980; Chamley, 1989c; Moore und Reynolds, 1997). Gemäß Środoń *et al.* (2001) entspricht der 060-Reflex einem Al- bzw. Mg-Smektit. Hinweise auf eine Fe-reiche Smektitphase mit d_{060} zwischen 1.51 und 1.52 Å sind durch Reflexüberlagerungen nicht erkennbar. In einigen glyceringesättigten Texturpräparaten ist ein Reflex bei 8.9 Å ausgebildet, der gemäß Chamley (1989b) auf wenigen Illit-ähnlichen Schichten in der Smektitstruktur beruht. In regelmäßigen Illit/Smektit-Wechselagerungen beobachteten Sakharov *et al.* (1999) einen solchen Reflex bei 8.9 Å.

Die Probe 2B des Referenzprofils ist sideritfrei und hat die geringsten Anteile an Fe_2O_3 und Illit/Smektit-Wechselagerungen (Abb. 6.5) und die 060-Reflexe der 2:1-Tonminerale und des Kaolinit sind schärfer und symmetrischer ausgebildet als in den sideritischen Proben.

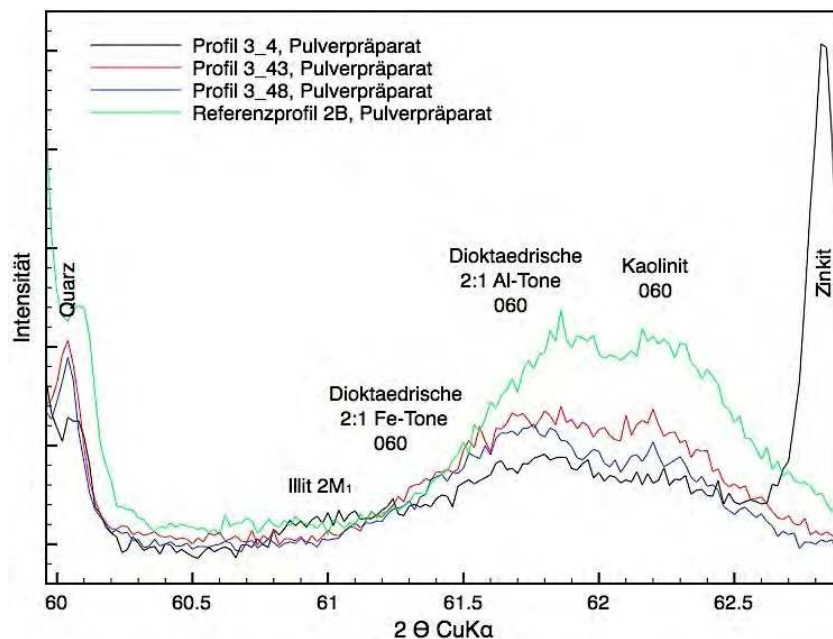


Abbildung 6.5: Röntgenbeugungsdiagramm um den 060-Reflex von Illit, Smektit und Illit/Smektit-Wechselagerungen.

¹ $d(001)_{\text{Kaolinit}} > 7.00$ Å; $d(001)_{\text{Chlorit}} < 7.00$ Å

Auffälligstes Merkmal der **Illit/Smektit-Wechselagerungen** ist ein variabel ausgebildeter Reflexbereich zwischen ≈ 10 und $14 \text{ \AA}$ (Abb. 6.6). Oft ist auch ein Reflex bei $\approx 12 \text{ \AA}$ ausgebildet. Eine breiter Reflex zwischen ≈ 4.6 und $5 \text{ \AA}$, der sich aus der Überlagerung des 002-Reflexes des Illits und des 003-Reflexes des Smektit ergibt, ist ein weiteres typisches Merkmal der Illit/Smektit-Wechselagerungen.

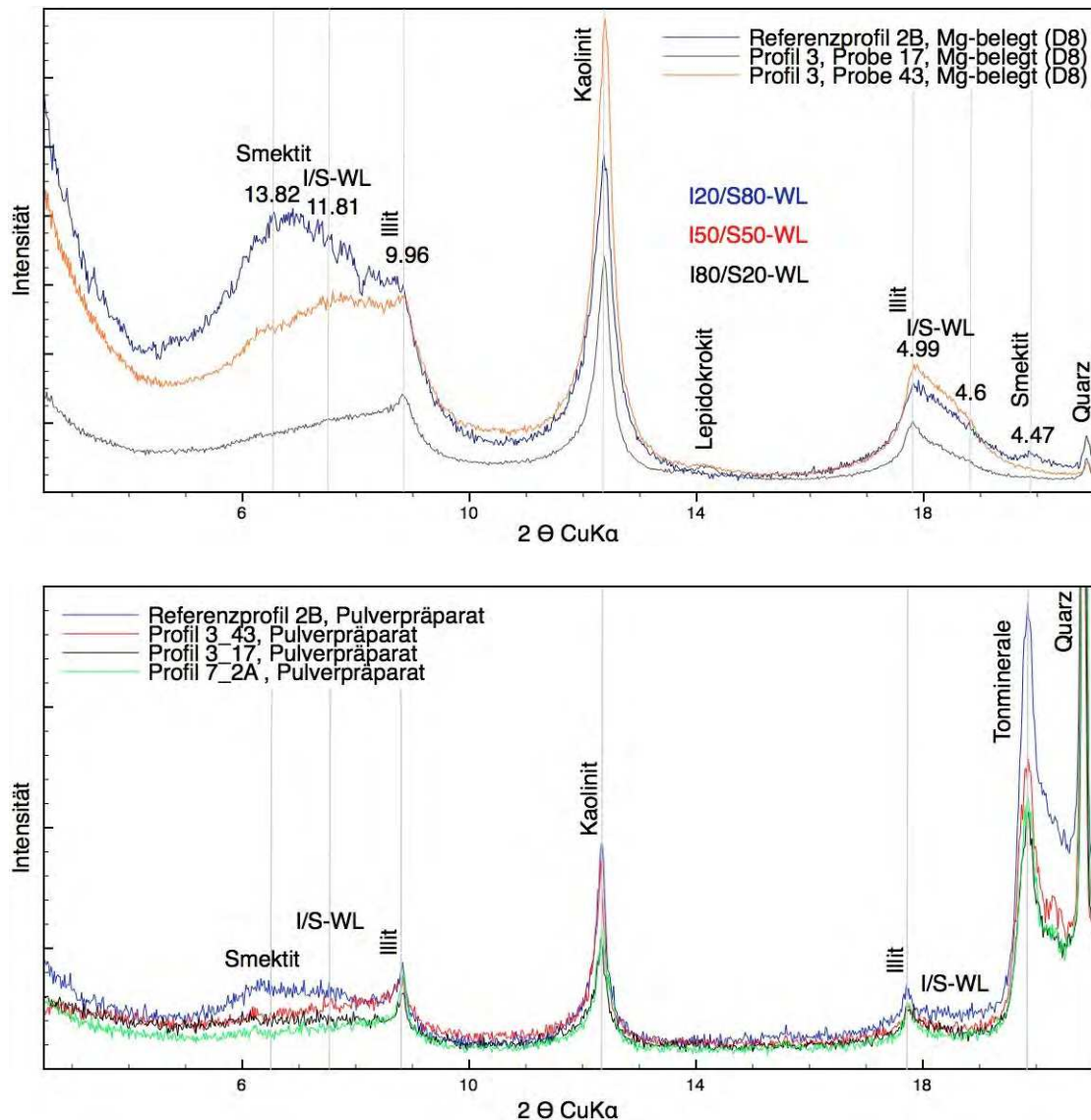


Abbildung 6.6: Charakterische Ausbildung der 00L-Reflexe der Illit/Smektit-Wechselagerungen in Mg-belegten Texturpräparaten (**oben**) und im Pulverpräparat (**unten**).

Es gibt Methoden, mit denen die einzelnen Komponenten von Illit/Smektit-Wechselagerungen quantifiziert und der Ordnungsgrad bestimmt werden können (Moore und Reynolds, 1997; Środoń, 1980; Thorez, 1976). Liegt allerdings eine diskrete Illit- bzw. Smektit-Phase in dem Tonmineralgemenge vor, sind diese Methoden unbrauchbar, da es Überlagerungen von Reflexlagen zwischen $d \approx 3.4 - 3.3 \text{ \AA}$ und zwischen $d \approx 2.2 - 1.9 \text{ \AA}$ gibt (u.a. Cuadros, 2012; Moore und Reynolds, 1997; Środoń, 1980; Thorez, 1976).

Nach Abschätzung der Illitanteile an der Wechselagerung an Hand der Intensitäten der 001-Reflexe von Smektit und Illit ergeben sich Illitanteile zwischen $\approx 0.30 \text{ g/g}$ (u.a. Referenzprofil, Probe 2B) und $\approx 0.80 \text{ g/g}$ (u.a. Profil 3, Probe 17; Abb. 6.6).

Quantifizierung und chemische Merkmale

Die am Pulverpräparat der Gesamtprobe quantifizierten Tonanteile beruhen auf Tonmineralstrukturen, die aufgrund charakteristischer Merkmale der 001-Reflexe ausgewählt wurden. Für Reflexe bei $\approx 7 \text{ \AA}$ wurde eine Kaolinitstruktur, bei $d \approx 10 \text{ \AA}$ wurden in der Regel je eine Struktur für einen fehlgeordneten Illit ($1M_d$) und einen geordneten Illit/Muskovit ($2M_1$) und bei $d \approx 12-14 \text{ \AA}$ eine Smektitstruktur gefittet. Separate Strukturmodelle für Illit/Smektit-Wechselagerungen mit Reflexen bei d -Werten zwischen 10 und $14 \text{ \AA}$, meist ein sehr breiter, unterschiedlich ausgebildeter Reflex bei $d \approx 12-14 \text{ \AA}$, gab es nicht.

Mit der Quantifizierung ab $2\Theta = 10^\circ$ wurden gute Fits erreicht, die auch die Wechsellagerungsminerale mit abdecken. Bei der Quantifizierung kann nur zwischen Kaolinit und der Summe aus Illit, Smektit und Illit/Smektit-Wechselagerungen differenziert werden. Für die Richtigkeit der Quantifizierung der Tonminerale sprechen die signifikanten Korrelationen der Tonmineralgehalte versus der Tonfraktion (Abb. 6.7) und der Al_2O_3 -Gehalte (Abb. 6.8).

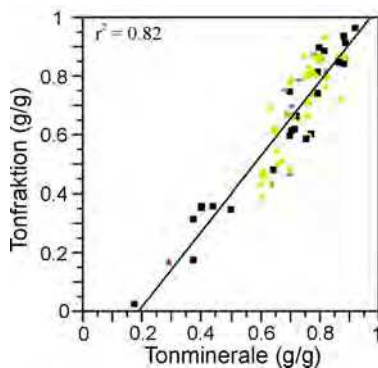


Abbildung 6.7: Korrelation der Anteile der Tonfraktion versus der Tonmineralgehalte in sideritfreien (schwarz) und sideritischen (gelb-lila) Proben des Profils 3, 73 Proben. Mögliche Verluste beim Atterbergverfahren führen zu einem Intercept von -0.25 .

Es besteht eine signifikante Korrelation zwischen den Anteilen an Tonmineralen und den Al_2O_3 -Gehalten (Abb. 6.8). Das Intercept a der Regressionsgeraden unterscheidet sich mit $a = 1.078 \pm 0.335$ statistisch nicht von Null. Letzteres belegt, dass Tonminerale die dominierenden Al-haltigen Phasen in den Proben sind und andere Al-haltige Phasen wie Feldspäte nur eine untergeordnete Rolle spielen. Der Al_2O_3 -Gehalt kann daher als Indikator für die Tonmineralgehalte verwendet werden.

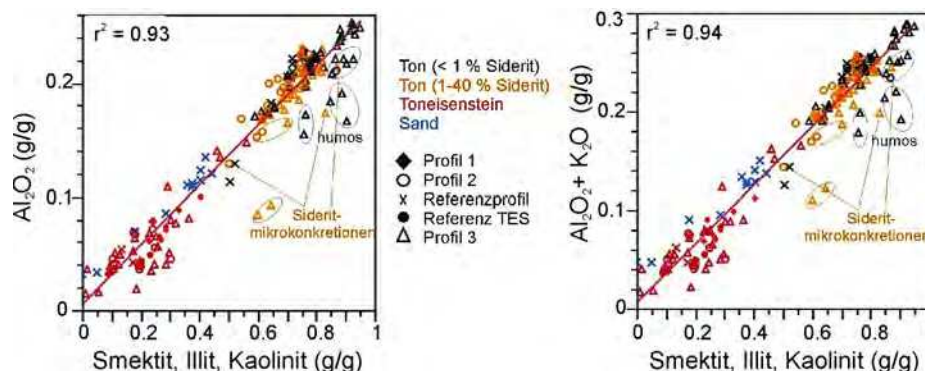


Abbildung 6.8: Korrelation von Tonmineralanteilen versus Al_2O_3 - bzw. $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$ -Gehalte, 189 Proben.

Die Einbeziehung von K_2O in die Korrelation erhöht das r^2 geringfügig auf 0.94, was an der Illitdominanz des Tonmineralbestandes liegt (Abb. 6.8). Die Auftragung der Illitgehalte versus K_2O bzw. MgO zeigt unter Ausschluss feldspathaltiger Proben eine signifikant posi-

6 Ergebnisse

tive Korrelation (Abb. 6.9). Hieraus und aus der pauschalchemischen Zusammensetzung von Tonmineralen (Tab. 3.6 auf Seite 34) kann K_2O als Indikator für Illit abgeleitet werden.

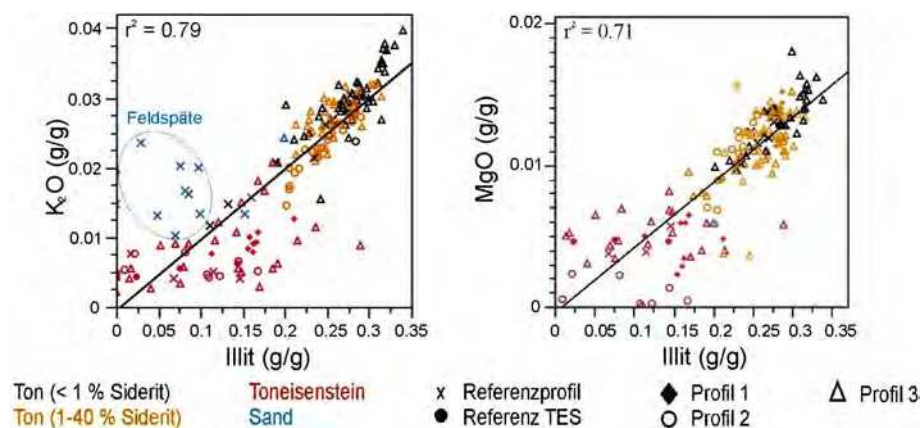


Abbildung 6.9: Korrelation von Illitanteilen versus K_2O - bzw. MgO -Gehalte. Die eingekreisten Sande mit Feldspatanteilen größer 0.04 g/g wurden bei der Berechnung der Regressionsgraden nicht berücksichtigt, 189 Proben.

Zwischen den Fe_2O_3 (*gesamt*)-Gehalten und den Fe_2O_3 (*korrigiert*)²-Gehalten der Tone und Sande besteht eine signifikante Korrelation (Abb. 6.10). Sofern die Quantifizierung der Mineralphasen und die Elementoxidbestimmung richtig sind, enthalten die sideritischen Tone Fe_2O_3 -Anteile, die röntgenamorphen Phasen zuzuordnen wären bzw. kommen diese als Bestandteile der Tonminerale vor. Die meisten dieser eisenreichen Tone sind Proben, die auch Sideritkongregationen enthalten.

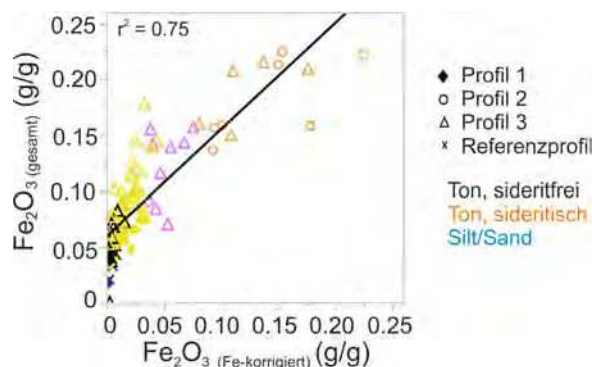


Abbildung 6.10: Fe_2O_3 (*gesamt*) versus Fe_2O_3 (*korrigiert*) für Tone und Sande; Intercept bei 0.06 ; 96 Proben.

Zu den kristallchemischen Eigenschaften dioktaedrischer 2:1 Minerale zählt die Korrelation des Gitterparameters b mit dem Fe-Gehalt (Brigatti, 1983; Köster *et al.*, 1999). Anhand der Beziehungen zwischen beiden Parametern können die Fe-Gehalte gemäß Brigatti (1983), Środoń und Kawiak (2012) bzw. Heuser *et al.* (2013) berechnet werden (Tab. 6.2). Gemäß Heuser *et al.* (2013) können die b -Werte aus den Rietveld-Analysen verwendet werden, auch wenn $d_{060} \times 6$ nicht mit dem Parameter b aus Rietveld-Analysen identisch ist. Da aus den Gesamtelementanalysen keine Strukturformeln für die einzelnen Tonminerale bestimmt werden können, werden die Fe-Gehalte, zumindest näherungsweise, mit Hilfe der b -Werte der Smektite aus den Rietveld-Analysen und den genannten Formeln ermittelt (Tab. 6.2).

$$^2Fe_2O_3(\text{korrigiert}) = Fe_2O_3(\text{gesamt}) - Fe_2O_3(Fe\text{-Minerale})$$

Tabelle 6.2: Berechnete strukturelle Fe-Gehalte eisenhaltiger Smektit; 55 Proben.

Formel	Quelle	$Fe_{\varnothing}$	Fe_{min}	Fe_{max}	Fe_{Median}
$Fe_{Smektit} = \frac{b-8.893}{0.125}$	Brigatti (1983)	1.00	0.84	1.23	0.99
$Fe_{Smektit} = \frac{b-8.9826}{0.0786}$	Środoń und Kawiak (2012)	0.46	0.19	0.82	0.43
$Fe_{Smektit} = \frac{b-8.9977}{0.1117}$	Heuser <i>et al.</i> (2013)	0.19	0	0.44	0.17

Hieraus ergeben sich unter der Annahme, dass die kompletten Fe_2O_3 (*korrigiert*)-Gehalte ausschließlich im Smektit vorkommen, mittlere Fe_2O_3 -Gehalte der Smektite von 0.27 g/g (min. 0.0 g/g, max. 0.63 g/g, Median 0.24 g/g).

In Abbildung 6.11 sind die Illitgehalte versus korrigierter Fe_2O_3 -Gehalte aufgetragen. Die Umrechnungsfaktoren für die einzelnen *Fe-Mineral*e sind im Abschnitt 5.9.5 auf Seite 79 aufgeführt. Es sind Bereiche gekennzeichnet, die Fe_2O_3 -Anteilen von 0–0.05 g/g, 0.05–0.10 g/g, 0.1–0.15 g/g bzw. > 0.15 g/g entsprechen.

Die für *Fe-Mineral*e korrigierten Fe_2O_3 -Gehalte korrelieren überwiegend mit Fe_2O_3 -Gehalten die gewöhnlich in Smektiten (≈ 0.05 –0.15 g/g) und teilweise in Illiten (≈ 0.5 g/g) vorkommen (Abb. 6.11).

Entsprechend der typischen Elementzusammensetzung von Illit/Smektit-Wechselagerungen, deren Fe_2O_3 -Gehalte < 0.05 g/g sind (Środoń *et al.*, 1986), kann ein großer Anteil der Fe_2O_3 -Gehalte der Summe an Illit, Smektit und Illit/Smektit-Wechselagerungen zugeordnet werden.

Abweichungen können mehrere Gründe haben: (1) die Fe_2O_3 -Gehalte sind nicht präzise genug, (2) die Quantifizierung der *Fe-Mineral*e ist nicht ausreichend genau oder (3) eine eventuell vorhandene röntgenamorphe Fe-Phase (u.a. Ferrihydrit) konnte nicht identifiziert werden.

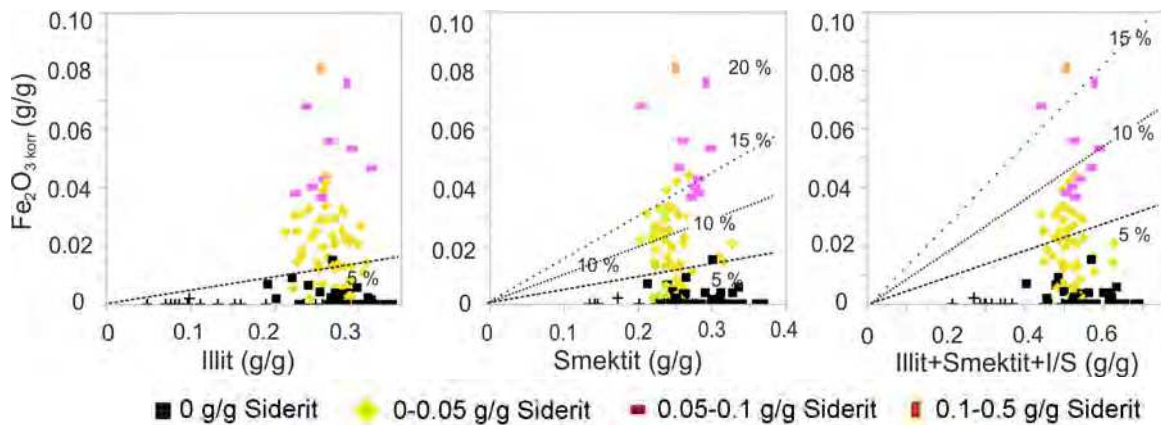


Abbildung 6.11: Korrelation korrigierter Fe_2O_3 -Anteile versus Illit-, Smektit- und Anteile an Illit/Smektit-Wechselagerungen bzw. der Summe der Illit- und Smektitanteile. Geraden für Fe_2O_3 -Gehalte von 0.05 g/g, 0.10 g/g und 0.15 g/g sind dargestellt, 123 Proben.

Kationenaustauschkapazität

Die Kationenaustauschkapazität (KAK) wurde an je 0.3 und 0.5 g Probe, aufgemahlen mit der McCrone Mühle, mit der Cu-Trien-Methode bestimmt (Abb. 6.12). Abweichend von der Methode nach Meier und Kahr (1999) wurde auf den Zusatz der Pufferlösung verzichtet, da die meisten Probenlösungen neutrale pH-Werte hatten.

Proben mit pH-Werten < 6.5 weichen zu niedrigeren KAK-Werten ab, wobei auffällig ist, dass diese Proben meist humose Anteile bzw. Sideritkonkretionen enthalten. Gelöste organische Substanz würde die KAK-Werte durch Erhöhung der Absorption, bei der der blaue Farbkomplex des Cu-Triens gemessen wird, rechnerisch erniedrigen. Inwieweit Siderit die Analyse beeinträchtigen könnte, ist nicht bekannt.

Von beiden Werten wurde jeweils der Mittelwert berechnet und gegenüber den Tonmineralen aufgetragen. In Abbildung 6.12 ist die multiple Korrelation der KAK-Werte versus die Anteile von Kaolinit, Illit und Smektit dargestellt. Die Varianzanalysen der (1) KAK-Werte versus Kaolinit; (2) KAK-Werte versus Illit und (3) KAK-Werte versus Smektit geben den Einfluss³ der jeweiligen Tonminerale an der KAK wieder (Abb. 6.12c). In Abbildung 6.12b sind die vorhergesagten KAK-Werte aus den drei Varianzanalysen gegen die gemessenen KAK-Werte aufgetragen und ergeben eine vergleichbare signifikante Beziehung wie die Korrelation der KAK-Werte versus die Summe an Tonmineralen.

Wie aus den Eigenschaften der Smektite und Illite zu erwarten ist (Abschnitt 3.1.4 auf Seite 36), tragen die Anteile an Illit bzw. Smektit signifikant zur KAK bei (Abb. 6.12c). Der Einfluss von Illit auf die KAK erscheint jedoch zu hoch, kann aber durch die nicht ausgewiesenen Anteile der Illit/Smektit-Wechselagerungen erklärt werden.

Aus der signifikanten Korrelation der KAK mit den Tonmineralgehalten kann abgeleitet werden, dass sowohl die Quantifizierung der Tonminerale, zumindest in der Summe, als auch die ermittelten KAK-Werte plausibel sind.

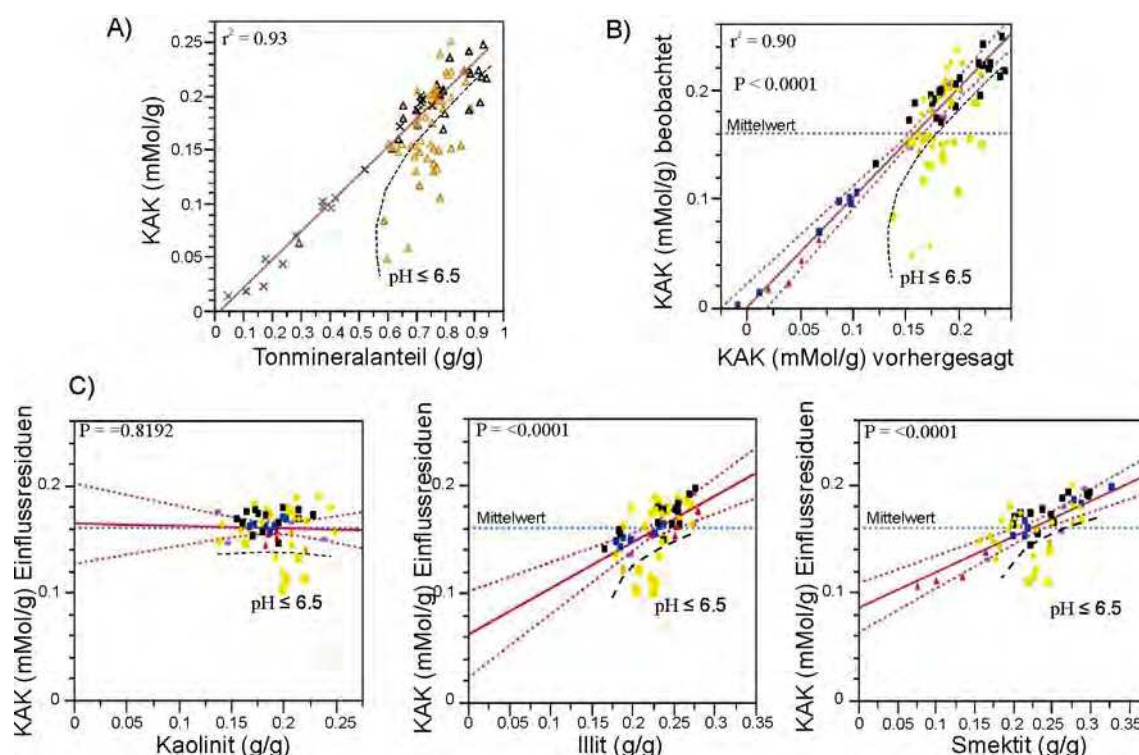


Abbildung 6.12: A) Korrelation der Kationenaustauschkapazität versus Gesamtanteil der Tonminerale, B) und C) kombinierte Korrelation-Varianzanalyse der KAK-Werte versus Kaolinit, Illit und Smektit; Proben mit $pH \leq 6.5$ wurden nicht berücksichtigt.

³ Der p -Wert ist die Irrtums-Wahrscheinlichkeit einer Korrelation. Ist z.B. $p = 0.05$ beträgt die Wahrscheinlichkeit, dass die Korrelation reiner Zufall ist, nur 5%.

6.1.2 Siderite und Toneisensteine

In den Toneisensteinen bildet in der Regel Siderit den Hauptbestandteil. Gewöhnlich kommen auch Quarz und Tonminerale in unterschiedlichen Anteilen vor. Teilweise sind Fe-Oxide, Fe-Hydroxide und Fe-Sulfate Bestandteile der Toneisensteine. Seltener können Feldspat, Anatas, Rutil und Fe-Sulfide enthalten sein. In Abbildung 6.13 sind Diffraktogramme einiger Toneisensteine und Sideritkonkretionen mit charakteristischen Mineralen zusammengestellt.

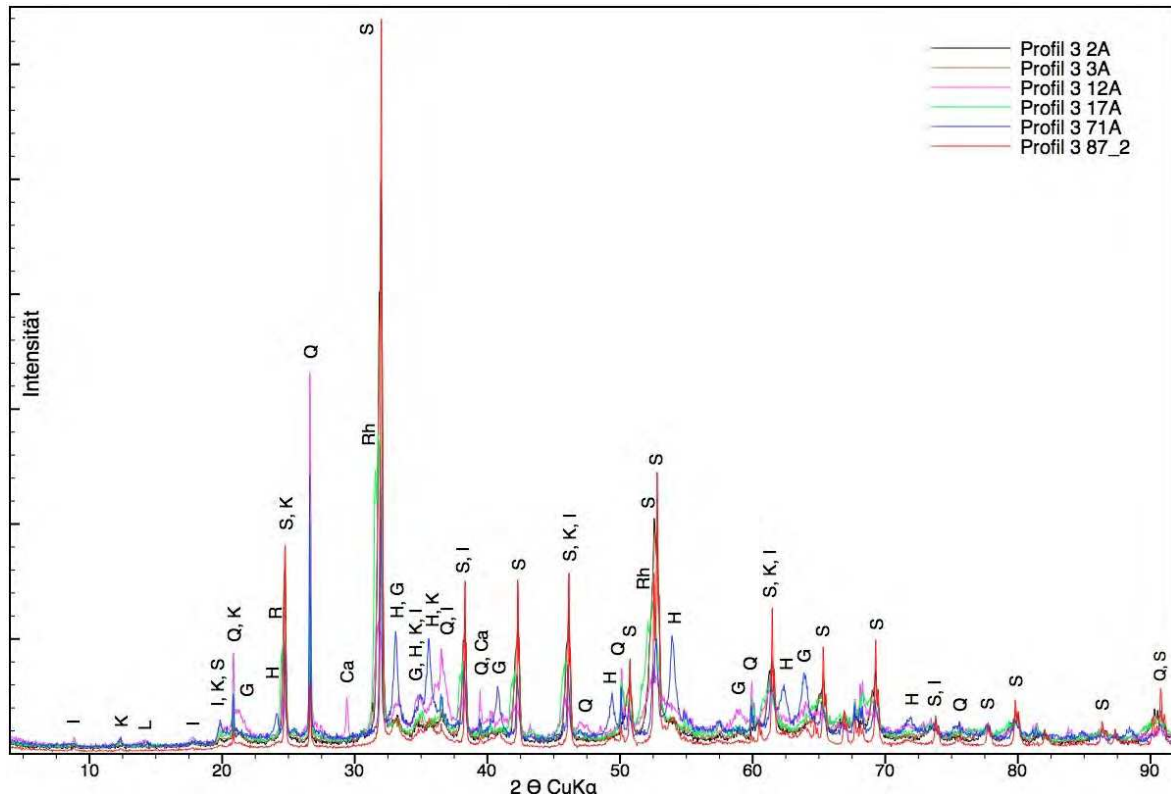


Abbildung 6.13: Auswahl an Diffraktogrammen von Pulveraufnahmen für Sideritkonkretionen und Toneisensteine; A=Anatas, Ca=Calcit, F=Feroxyhit, G=Goethit, H=Hämatit, I=Illit, K=Kaolinit, L=Lepidokrokit, Q=Quarz, Rh=Rhodochrosit, R=Rutil, S=Siderit.

Für die Quantifizierung der Siderit- und Rhodochrositgehalte wurde bei der Rietveld-Analyse die Rhodochrositstruktur (ICDD-Karte Nr. 3960) ausgewählt, wenn ein Reflex bei d -Werten $= 2.84 \pm 0.015 \text{ \AA}$ vorhanden war. Bei Reflexen mit d -Werten $= 2.79 \pm 0.015 \text{ \AA}$ wurde die Sideritstruktur (ICDD-Karte Nr. 4206) und bei Reflexen mit d -Werten $= 2.82 \pm 0.015 \text{ \AA}$ eine modifizierte Sideritstruktur nach der ICDD-Karte Nr. 4206⁴ verwendet. War ein Siderit-Doppelreflex vorhanden, wurden beide Sideritstrukturen ausgewählt. Die 104-Reflexe der Siderite haben eine große Vielfalt bezüglich der Lage (d -Werte), der Symmetrie und der teilweisen Überlagerung von Reflexen verschiedener Siderite (Abb. 6.14):

1. ein asymmetrischer, breiter Reflex (u.a. Profil 3, Probe 71A),
2. ein stark asymmetrischer, stark verbreiteter Reflex mit einer kaum erkennbaren zweiten Reflexspitze zu höheren d -Werten hin (u.a. Profil 3, Probe 3A),
3. zwei sich überlagernde Reflexe, von denen der Teilreflex mit dem höheren d -Wert asymmetrisch ausgebildet ist (u.a. Profil 3, Probe 2A),

⁴ die Gitterkonstante c wurde auf 15.6 Å (15.226-15.65Å) festgelegt

4. ein sehr breiter, abgeflachter *Hügel* mit mindestens zwei Sideritreflexen, die zu höheren d -Werten hin versetzt sind und mit dem 104-Reflex des Rhodochrosits zusammenfallen (u.a. Profil 3, Probe 17A) und
5. ein sehr breiter und sehr flacher *Hügel*, bei dem einzelne Reflexlagen mehrerer Minerale mit sideritischer bis rhodochrositischer Zusammensetzung kaum voneinander zu unterscheiden sind (u.a. Profil 3, Probe 12A).

Die für Sideritkonkretionen typische Aufspaltung des 104-Reflexes zeigt sich auch in den 102-, 110-, 113-, 202-, 108- und 116-Reflexen.

Röntgenographisch wurden bei Ausbildung eines Hauptreflexes eine Sideritstruktur bzw. eines Doppelreflexes zwei Sideritstrukturen bestimmt. Wie in Tabelle 6.3 zusammengetragen, können die Siderite in insgesamt vier Klassen unterteilt werden. Die Einteilung erfolgt an Hand der Gitterkonstante c , da diese stärker von der Kationensubstitution beeinflusst wird als die Gitterkonstante a ; **Siderit 1**: c 15.055 bis 15.386 Å, **Siderit 2**: c = 15.386 bis 15.430 Å, **Siderit 3**: c = 15.430 bis 15.500 Å und **Siderit 4**: c 15.500 bis 15.610 Å.

Tabelle 6.3: Gitterparameter untersuchter Rhodochrosite und Siderite (in Å).

	Siderit 2		Siderit 3		Siderit 4	
Anzahl	27		30		10	
Gitterkonstante	a	c	a	c	a	c
Minimum	4.6924	15.3938	4.6893	15.4312	4.7139	15.5071
Maximum	4.7047	15.4283	4.7212	15.4990	4.7370	15.6043
Mittelwert	4.6994	15.4131	4.7072	15.4685	4.7227	15.5503
Variation	0.0123	0.0345	0.0319	0.0678	0.0231	0.0972
Siderit 1 : $a=4.7151$, $c=15.3730$;			Rhodochrosit : $a=4.744$, $c=15.679$			

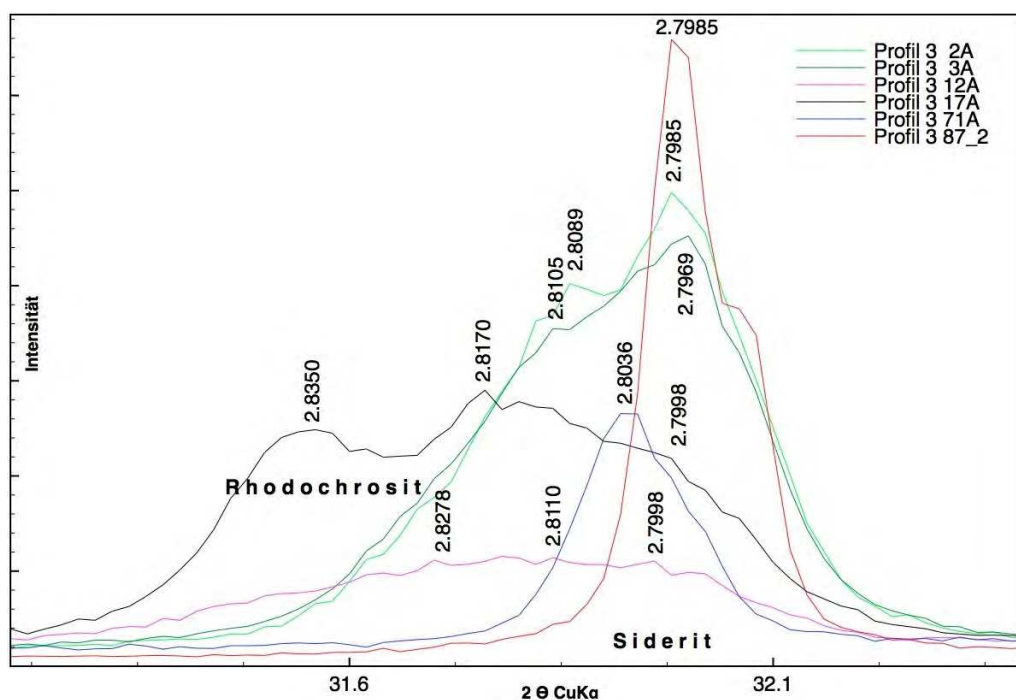


Abbildung 6.14: Variationen des 104-Hauptreflexes von Rhodochrosit und Sideriten.

Für Rhodochrosit entspricht c dem Literaturwert und a ist geringfügig kleiner (um $0.033 \text{ \AA}$). Die Gitterkonstante a der Siderite ist generell größer als der Literaturwert. Bei der Gitterkonstante c entspricht nur der Wert von Siderit 1 den Literaturwerten, während die Werte für die Siderite 2, 3 und 4 generell größer sind (Tab. 6.3).

Die d_{104} -Werte der Siderite liegen zwischen $2\theta = 32.01$ und 31.22° (2.796 und $2.864 \text{ \AA}$). Ist der charakteristische Hauptreflex des Siderits in Richtung des Rhodochrosit-Hauptreflexes verschoben, so spricht dies für eine Mn^{2+} -Substitution. Gemäß Haney *et al.* (2006) sind Reflexe bei ca. $2\theta = 31.8^\circ$ ($d_{104} = 2.813 \text{ \AA}$) ein eindeutiges Merkmal für Siderit und Reflexe bei ca. $2\theta = 31.58^\circ$ ($d_{104} = 2.833 \text{ \AA}$) sind indikativ für manganreiche Siderite (Krylov *et al.*, 2008).

Moore *et al.* (1992) führen 104-Reflexe bei $2\theta = 31.74^\circ$ ($d_{104} = 2.82 \text{ \AA}$) auf eine erweiterte Zellausdehnung zurück. Breite 104-Reflexe und teilweise mehrfach ausgeprägte Reflexe, die auf variierende chemische Zusammensetzungen hinweisen, beobachteten auch Bohrmann und Thiede (1989) in manganreichen Karbonaten ($\text{Mn}_{0.72-0.78}\text{Ca}_{0.20-0.23}\text{Mg}_{0.03-0.04}\text{CO}_3$).

Eine Umrechnung der Gehalte von Mn^{2+} , Mg^{2+} und Ca^{2+} aus den RFA-Analysen der Gesamtproben in entsprechende Gehalte in den Sideriten zeigt, dass nur für Mg^{2+} und teils für Mn^{2+} , aber auch nur für Toneisensteine, signifikante Beziehungen existieren (Abb. 6.15).

Die Korrelationen sind für Siderite in Toneisensteinen deshalb besser, da die Anteile und die Einflüsse anderer Minerale geringer sind. Tone mit Sideritgehalten $< 0.1 \text{ g/g}$ zeigen gegenüber Toneisensteinen zudem wesentlich geringere Variationen bzgl. der betrachteten Kationen.

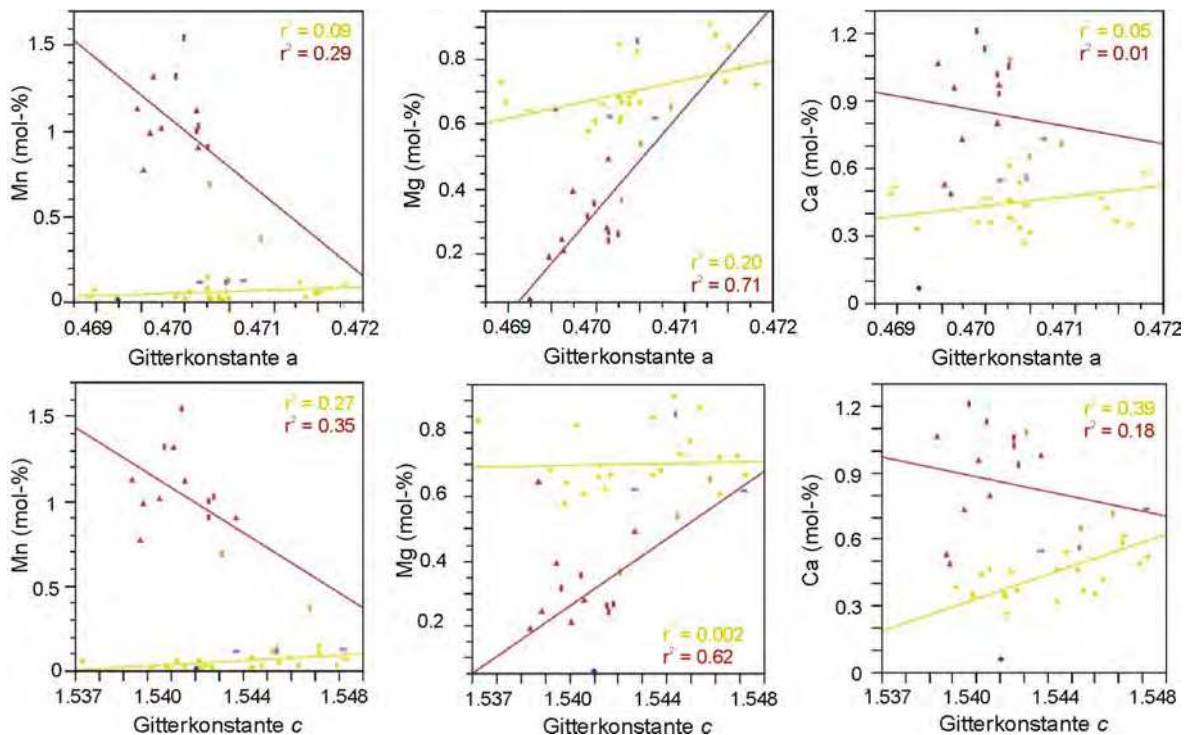


Abbildung 6.15: Korrelationen der Gitterkonstanten a und c untersuchter Siderite versus Ca^{2+} -, Mg^{2+} - und Mn^{2+} -Gehalte; rote Regressionsgerade/rote Symbole = Toneisensteine; gelbe Regressionsgerade/gelbe Symbole = siderithaltige Tone ($\leq 0.05 \text{ g/g}$ Siderit).

Der mineralogische Aufbau der Toneisensteine der Profile 1 und 2 ist in Abbildung 6.16 dargestellt. Entsprechend der *klassischen* Definition von Toneisensteinen besteht der hellgraue, massige und makroskopisch homogen ausgebildete Toneisenstein des Profils 1 (Detailaufnahme im Anhang in Abb. 8.3 auf Seite 227) aus Siderit, Quarz und Tonmineralen. Bei beiden

Probenserien variieren die Anteile an Tonmineralen und Siderit geringfügig. Lediglich in einer Probe im Randbereich sind Tonminerale gegenüber Siderit angereichert.

Der ebenfalls hellgraue, massige und makroskopisch homogen ausgebildete Toneisenstein des Profils 2 (Detailaufnahme im Anhang in Abb. 8.4) enthält teilweise auch Hämatit als *Fe-Mineral*. Die untere Probenserie entlang der längeren Achse der Toneisensteinlinse weist bis auf einen Randbereich kaum Variationen auf. Bei der oberen Probenserie gibt es Variationen entlang der längeren Achse.

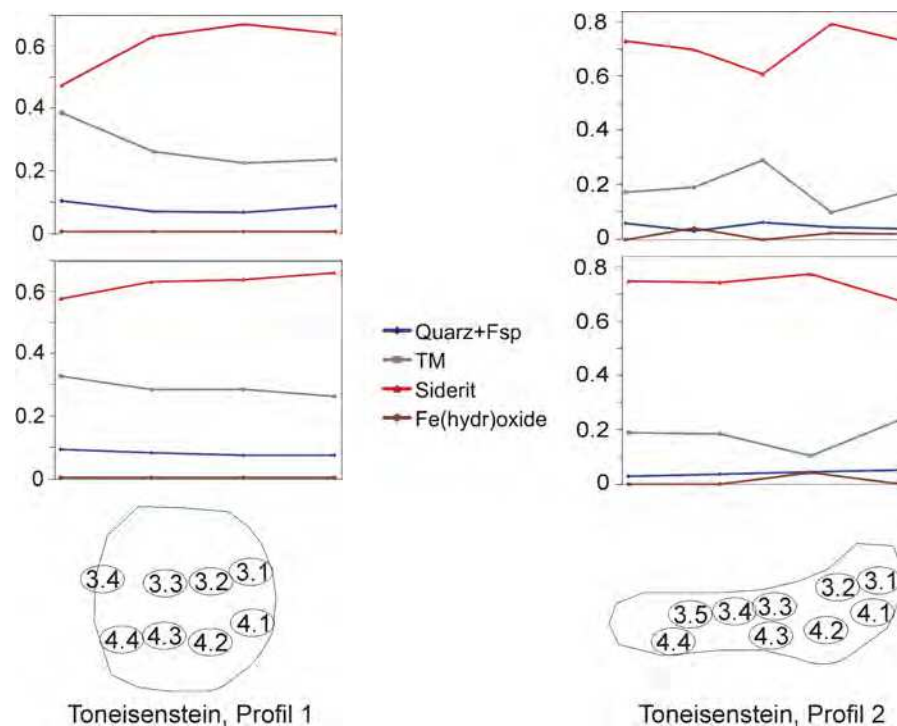


Abbildung 6.16: Mineralogische Variation der Toneisensteine der Profile 1 und 2.

Bei Toneisensteinellipsoiden gibt es eine große Vielfalt bezüglich der Zusammensetzung insbesondere der *Fe-Mineral*e (reiner Siderit oder mit Eisen(hydr)oxiden), der Anteile an Tonmineralen (Menge und Spezies), den Formen (flach, kugelig, unsymmetrisch) und dem Zonarbau (konzentrisch/unregelmäßig, einfach/mehrfach). Die meisten Toneisensteinellipsoide haben einen konzentrischen Aufbau mit einem sideritreichen Kern, einem tonmineralreicheren Bereich und nach außen einen sideritischeren Rand, der in der Regel scharf von der umgebenden Tonmatrix abgegrenzt ist. In Abbildung 6.17 sind Beispiele für den Aufbau von Toneisensteinellipsoiden skizziert.

Profil 3, 86: Der Kern hat die höchsten Anteile an Siderit, die im mittleren Bereich um die Hälfte abnehmen und zu Rand wieder zunehmen. Der Kern ist fast tonmineral- und quarzfrei. Die Anteile nehmen zur Mitte hin zu und bleiben zum Rand hin in etwa gleich. Die größten Anteile an Eisen(hydr)oxiden gibt es im mittleren Bereich. Der Ellipsoid ist auf der Unterseite abgeflacht.

Profil 3, 87 und 90: Der Sideritanteil nimmt vom Kern zur Mitte hin ab und zum Randbereich, der nur auf der oberen Hälfte des Ellipsoiden ausgebildet ist, mit dem Tonanteil zu. Der Eisen(hydr)oxidanteil ist im mittleren Bereich am größten.

Profil 3, 88: Der Kern hat die höchsten Anteile an Siderit und Eisen(hydr)oxiden. Nach außen nehmen die Anteile an Tonmineralen zu und die Anteile an Eisen(hydr)oxiden nehmen ab. Bei diesem Beispiel sind die Übergänge zwischen den einzelnen Bereichen fließend ausge-

bildet, was auf sich langsam verändernde Bildungsbedingungen hindeutet. Auffallend ist trotz der Anteile an Eisen(hydr)oxiden eine geringe Färbung der *Tonhülle*.

Profil 9, B: Beprobte wurden fünf Bereiche eines mehrfach konzentrisch zonierten, abgeflachten Ellipsoiden. Der Kern ist sideritfrei und besteht nur aus Quarz, der im nächsten fast gänzlich fehlt und zum Rand hin nimmt der Quarzanteil wieder zu. Die Sideritanteile sind um den Kern am höchsten und variieren nach außen. Der Anteil an Eisen(hydr)oxiden ist um den Kern am größten und geht zum Randbereich auf Null zurück. Tonmineralanteile sind im Kern nicht vorhanden, variieren nach außen hin um einen Anteil von ungefähr einem Drittel.

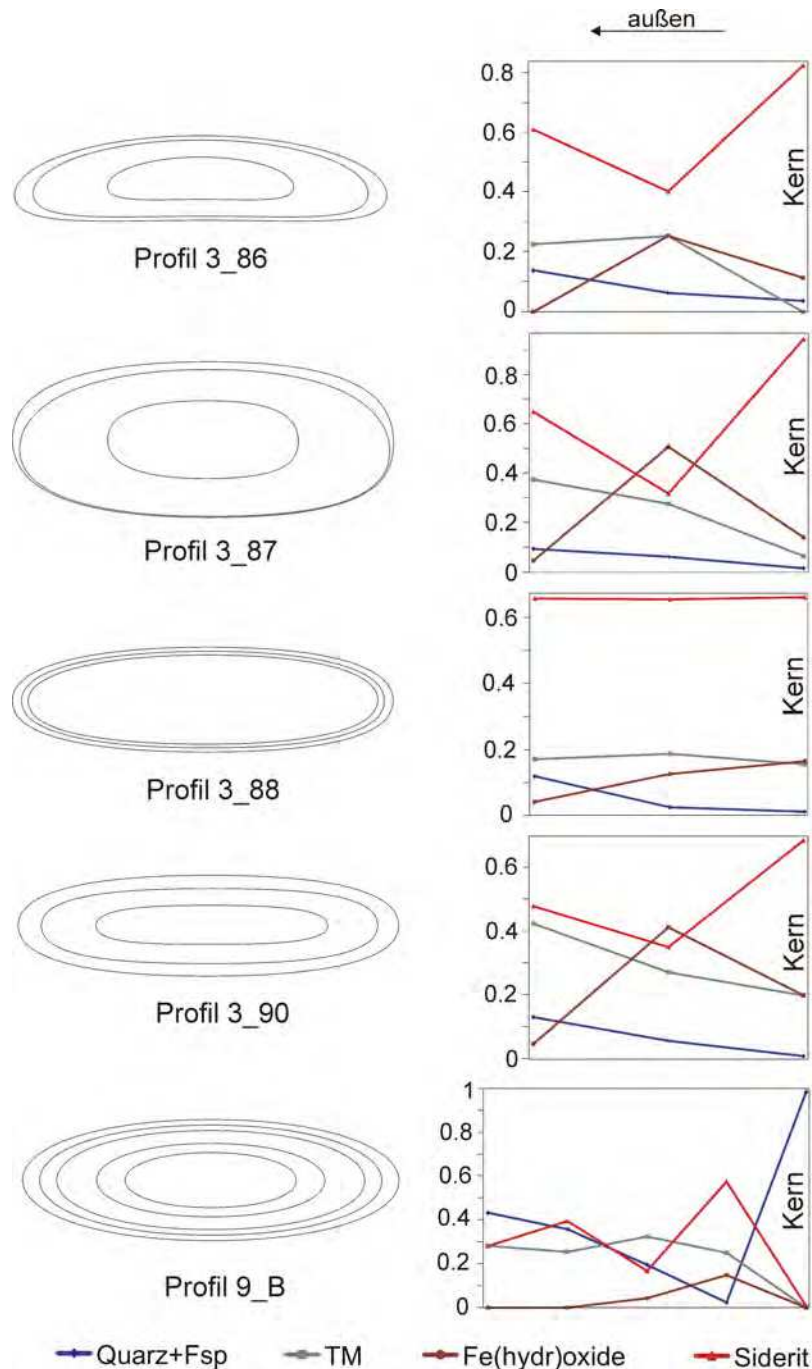


Abbildung 6.17: Mineralogische Variationen zonierter Toneisensteinellipsoide.

6.1.3 Silte und Sande

Die Diffraktogramme ausgewählter siltig-sandiger⁵ Proben sind in Abbildung 6.18 mit charakteristischen Mineralen zusammengestellt. Neben dem Hauptbestandteil Quarz kommen unterschiedliche Anteile an Feldspäten, Tonmineralen und, in teilweise geringeren Mengen als in den Tonen, Anatas und Rutil sowie vereinzelt *Fe-Mineralen* vor.

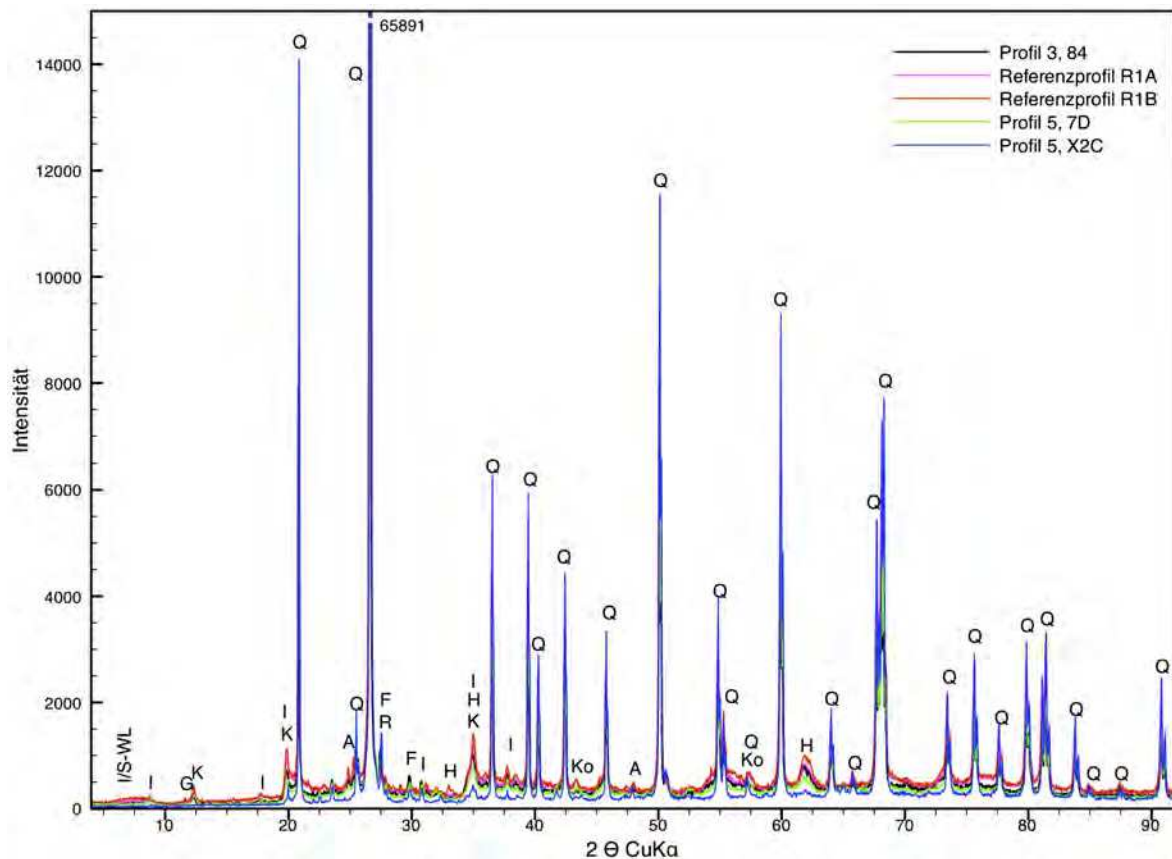


Abbildung 6.18: Diffraktogramme des charakteristischen Mineralbestandes am Beispiel ausgewählter Sande.

6.1.4 Eisen(hydr)oxide

Charakteristisch für Eisenoxide aus einem tropisch-lateritischen Verwitterungsmilieu ist eine Al-Substitution bis zu 0.33 mol Al^{3+} pro mol Fe^{3+} (Cornell und Schwertmann, 1996; Mancaeu und Gates, 2013; Schulze und Schwertmann, 1984; Wang, 2013), die röntgenographisch anhand verkleinerter Gitterkonstanten quantifiziert werden kann (u.a. Stanjek und Schwertmann, 1992).

Mit durchschnittlichen Goethitgehalten von 0.06 g/g und Hämatitgehalten von 0.08 g/g waren diese jedoch für eine Verfeinerung der Gitterkonstanten zu gering, zumal die Reflexe von Reflexen anderer Phasen überlagert werden (Abb. 6.19). Tendenziell liegen für Goethit mit den Werten der Gitterkonstante c (4.62 Å gemäß ICDD-Karte Nr.1774) teilweise und mit den Werten der Gitterkonstante a (9.95 Å gemäß ICDD-Karte Nr.1774) keine Al-Substitutionen vor (Abb. 6.20). In der Hämatitstrukturdatei wurde bei den meisten Rietveld-Analysen für die Gitterkonstante c ein maximaler Wert von 13.778 Å festgelegt.

⁵unabhängig von der Korngrößenverteilung werden Proben mit Quarzgehalten größer als 0.5 g/g als Sande angesprochen

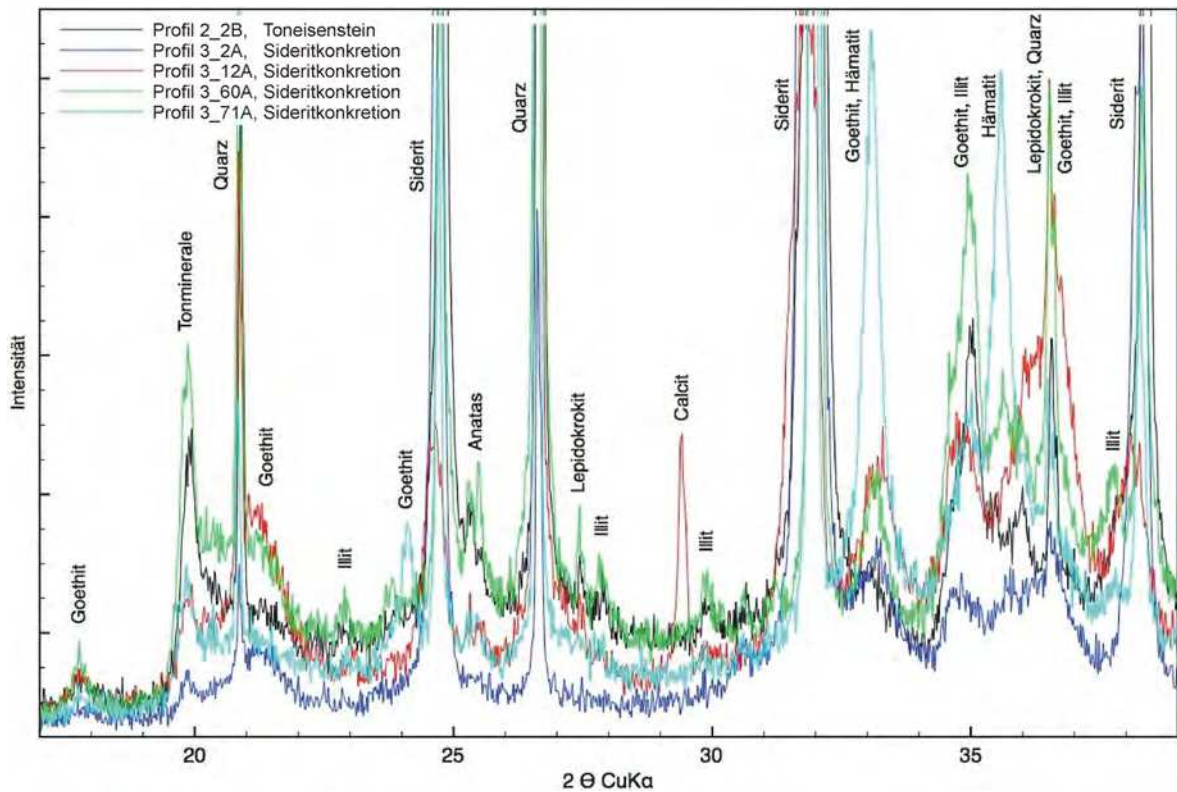


Abbildung 6.19: Diffraktogramme hämatit- und goethithaltiger Sideritkonkretionen und Toneisenstein.

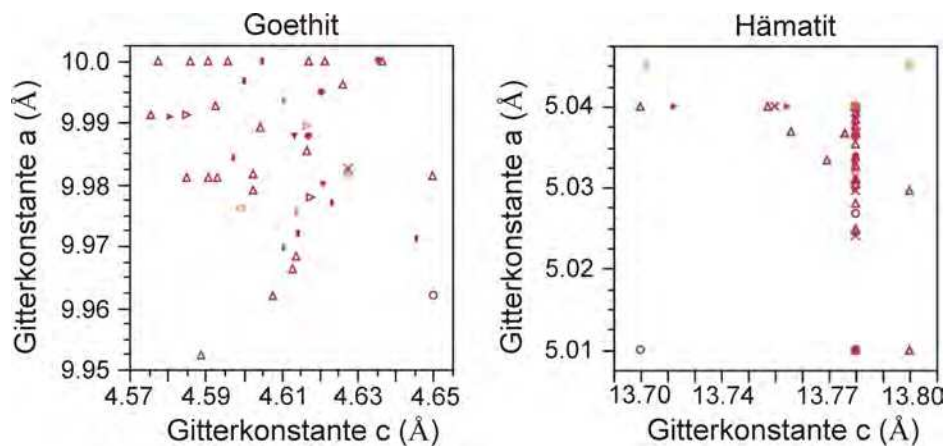


Abbildung 6.20: Gitterkonstante a versus c von Hämatit und Goethit; rote Symbole = Toneisenstein, orange Symbole = Sideritkonkretion, blaues Symbol = Sand.

Gemäß Schwertmann und Taylor (1989) führen Variationen der Partikelgröße von Goethit zu einer Spannweite der Halbwertsbreiten bei den Röntgenbeugungsreflexen. Relativ scharfe 101-Reflexe im Bereich von $2\theta = 0.3$ bis 0.7° sind typisch für intensiv verwitterte tropische Böden. Im Gegensatz hierzu liegen für Goethit, der unter reduzierenden Bedingungen in organischen kohlenstoffreichen Milieus gemäßigter Klimazonen gebildet wurde, die Werte oft über $2\theta = 0.7^\circ$ (Schwertmann und Taylor, 1989). Wie in Abbildung 6.19 zu sehen ist, sind sowohl die Goethit- als auch Hämatitreflexe nicht scharf ausgebildet. Die Bestimmung der Halbwertsbreiten ist durch die Überlagerung der Reflexe von Goethit bzw. Hämatit mit Reflexen von Hämatit bzw. Goethit, Quarz und Tonmineralen nicht möglich.

6.1.5 Differenzthermoanalyse

Die thermischen Eigenschaften wurden exemplarisch an einem Ton, einem humosen Ton, einem sideritischen Ton und einem Toneisenstein untersucht (Tab. 6.4). Charakteristische Temperaturen, Peakmaxima und physikalisch-chemische Reaktionen sind im Anhang 8.18 auf Seite 259 in den DTA-Diagrammen der vier untersuchten Proben dargestellt.

Tabelle 6.4: DTA-Merkmale charakteristischer Proben; Werte der Maxima in °C.

Probe	Minerale/Bestandteile
Ton Profil 2 Probe 1.4	Haftwasser: 79, endotherm; Tonminerale: 136, endotherm; organisches Material: 265, exotherm; Tonminerale: 480, endotherm; Tonminerale, Quarz: 573, exotherm; Tonminerale: 979, exotherm
humoser Ton Referenzprofil Probe R6C	Haftwasser: 79, endotherm; organisches Material: 296 und 330, exotherm; Illit/I/S-WL: 365, endotherm; Kaolinit/Illit: 538, endotherm; Kaolinit/Illit: 946, exotherm
sideritischer Ton Profil 2 Probe 2.2	Haftwasser: 79, endotherm; Tonminerale: 136, endotherm; organisches Material: 243, exotherm; Fe-Oxide: 423, exotherm; Tonminerale, Siderit: 483, endotherm; Tonminerale: 982, exotherm
Toneisenstein Profil 1 Probe 3.2	Haftwasser: 81, endotherm; Fe-Hydroxide: 225, exotherm; Fe-(Hydr-) Oxide 437, exotherm; Siderit: 506, endotherm; (Tonminerale) Siderit: 560, exotherm

Alle Proben zeigen bei etwa 80 °C eine endotherme Reaktion, welche auf oberflächengebundenes Wasser zurückzuführen ist. Bei etwa 140 °C sind Dehydratationsreaktionen in dem Ton und dem sideritischen Ton sichtbar. Die Oxidation von organischem Material findet zwischen 200 °C und 330 °C in dem humosen Ton und dem sideritischen Ton statt. Zwischen 365 und 506 °C folgt ein Maximum der Dehydroxilation von Tonmineralen und bei ungefähr 560 bis 580 °C ein zweites, schwach ausgeprägtes Maximum der Dehydroxilation von Tonmineralen. In den drei Tonproben gibt es oberhalb von 500 °C einen ansteigenden exothermen Effekt, der mit der Abgabe des konstitutionell eingelagerten Zwischenschichtwassers der Tonminerale mit der Ausbildung einer neuen aber vermutlich immer noch amorphen Metastruktur einhergeht. Die Zerstörung des Kristallgitters von Kaolinit bzw. Illit bei 946 °C konnte nur in dem humosen Ton beobachtet werden. Ausgeprägte Rekristallisations- bzw. Sinterungsprozesse (exotherme DTA-Effekte oberhalb von 940 °C) kommen nur in dem Ton und dem sideritischen Ton vor.

Die Identifizierung einzelner Tonminerale (Abschnitt 3.1.2 auf Seite 32) ist durch die Überlagerung der DTA-Effekte schwierig bis unmöglich. So kann der röntgenographisch nachgewiesene Kaolinit anhand der Dehydroxylationsmaxima gemäß Steudel (2008) nicht einer ungeordneten Phase bzw. einer geordneten Phase zugeordnet werden. Die Dehydroxilationstemperaturen sprechen bei dem röntgenographisch nachgewiesenen Smektit für eine Fe-reiche Phase (Drits *et al.*, 1995; Lippmann, 1952; Smykatz-Kloss, 1964). Vergleichbare Dehydroxylationsmaxima sind auch typisch für röntgenographisch nachgewiesene Illite und Illit/Smektit-Wechselagerungen (Alietti *et al.*, 1979; Lippmann, 1952; Schultze, 1969). Gemäß Drits *et al.* (1995) haben Beidellite und Illite, die eine größere strukturelle Perfektion als Montmorillonite haben, ein Dehydroxilationsmaximum bei rund 550 °C.

Die thermische Dissoziation von Siderit findet zwischen 423 °C im sideritischen Ton und 506 °C im Toneisenstein statt. Die nachfolgende exotherme Reaktion, die Oxidation von FeO zu Hämatit, läuft bei beiden Proben bei 560 bzw. 573 °C ab. Eine anschließende Aufoxidation von Hämatit zu Magnetit ist nicht zu beobachten.

Bei Quarzanteilen von mehr als 0.05 g/g ist bei 573°C ein markanter endothermer Peak ausgebildet (u.a. Schultze, 1969). Gemäß Lippmann (1952) kann die Quarzumwandlung jedoch durch die DTA-Effekte von Tonmineralen verdeckt werden.

Beispielsweise wurde die Dehydroxylation von Goethit zu Hämatit zwischen 200 und 400°C beobachtet (Hanesch *et al.*, 2006; Özdemir und Dunlop, 1996; Przepiera und Przepiera, 2003; Stanjek, 1987). Die Strukturänderungen von Lepidokrokit zu Hämatit verläuft zwischen 200 und ungefähr 600°C (Gehring und Hofmeister, 1994; Gendler *et al.*, 2005; Mitov *et al.*, 2002; Przepiera und Przepiera, 2001). Diese Reaktionen konnten wegen geringer Eisen(hydr)oxidgehalte und Überlagerungen der Effekte durch die Tonminerale, organischen Materials und Siderit nicht erkannt werden.

6.1.6 Mikroskopische Untersuchungen

Zur Charakterisierung der makroskopisch meist homogen ausgebildeten Tone des Horizontes 7A im nordöstlichen Abbaubereich wurden Dünnschliffe angefertigt. Ziel war es, im mikroskopischen Maßstab Sedimentstrukturen zu finden, die Hinweise auf

1. das Gefüge der Tone,
2. die Verteilung der Siderite/Sphärosiderite,
3. den Aufbau von Sideriten/Sphärosideriten und
4. die Entstehung der Toneisensteine liefern.

Innerhalb der Tonmatrix sind eingelagerte organische Partikel erkennbar. Interessant ist hierbei das Auftreten von konservierten mm-großen Haarwurzelresten. Die Erhaltung organischer Substanz weist auf eine Bildung im anaeroben Milieu hin, welches bereits seit Beginn der Sedimentakkumulation vorherrschte. Kleine Rissstrukturen sind meist mit Tonmineralen (*Tonzementen*) gefüllt oder silifiziert. Eine Anhäufung der Silifizierung kann zur Verhärtung der abgelagerten Tone führen.

Bei Sideritkristallen überwiegt die rundliche Ausbildung. Diese Sphärosiderite haben das für frühdiagenetische Bildungen typische, radialstrahlige Wachstum und bestehen hauptsächlich aus Siderit mit unterschiedlichen Anteilen an Quarz und Tonmineralen. Die Verteilung dieser Einschlüsse ist sehr unregelmäßig und meist auf Mikrobereiche kleiner als 1 µm beschränkt. Die eingeschlossenen Minerale sind ein Anzeichen für ein Sphärosideritwachstum in porösem Sediment. Es gibt keine sichtbaren Anhaltspunkte für Pseudomorphienbildung und nur in seltenen Fällen für eine Verdrängung der Tonmatrix (vergleiche Abb. 6.22 D und E). Sehr auffällig sind Sideritvorkommen entlang von Haarwurzelresten (Abb. 6.23 A bis D). Die Sphärosiderite sind nicht nur an Wurzelreste gebunden, sondern kommen auch unregelmäßig verteilt in der Tonmatrix vor. Typische nierenförmige Sideritkongregationen werden meist aus zusammengewachsenen Sphärosideriten einer Generation aufgebaut. Toneisensteine werden in der Regel aus kryptokristallinen Sideritkristallen aufgebaut. Die Ränder sind meist von oxidierten Sphärosideriten umsäumt. Die Häufigkeit der Oxidationsränder nimmt mit zunehmender Entfernung in der Tonmatrix ab.

In den folgenden Abbildungen ist eine Auswahl an Dünnschliffaufnahmen zusammengestellt, die charakteristische Merkmale untersuchter Tone, Siderite und Toneisensteine zeigen. Die Sphärosiderite zeigen in Dünnschliffen bei gekreuzten Polarisatoren optische Auslöschungsmuster (schwarz), die charakteristisch für längliche, radialstrahlig angeordnete Sideritkristallite⁶ sind (Ludvigson *et al.*, 1998; Mücke, 2008).

⁶ und generell für Sphärolithe

Legende zu Abbildung 6.21 (Seite 103):

a) Tonmineralklast, der durch eine scharfe Grenze von einer eisenoxidhaltigen, bräunlich gefärbten Tonmatrix abgegrenzt ist; Profil 8, Probe 2; **b)** Tonmatrix mit Eisenoxidanreicherungen in einem Tonmineralklast und in Teilbereichen der Tonmatrix. Häufig bilden Tonminerale bänderartige Anordnungen, die in Winkeln von ≈ 60 und 120° zueinander verlaufen; Profil 4, Probe 27A; **c)** konzentriert in einem Wurzelquerschnitt vorkommende Sphärosiderite zusammen mit einem *Eisenoxid-Halo* entlang der Zellwand in Tonmatrix; Profil 8, Probe 1A; **d)** Bodengefüge aus bräunlichen Tonaggregaten. Die Schrumpfrisse sind mit Tonmineralen (graue Interferenzfarben) gefüllt (teilweise bei der Präparation aufgeweitet und mit Harz, dunkelgraue Interferenzfarben, gefüllt). Ein stark oxidiertes Sphärosiderit sowie Eisenoxide sind unregelmäßig in der Tonmatrix verteilt; Profil 4, Probe 18C; **e)** Randlich oxidierte Sphärosiderite in Tonmatrix mit dunkler Interferenzfarbe und schwach ausgeprägten Schrumpfrissen, die mit Tonmineralen (graue Interferenzfarben) gefüllt sind; Profil 8, Probe 3; **f)** Sphärosiderite mit dunklem Kern und Auslöschungskreuz in den Randbereichen mit orangefarbenen Interferenzfarben. Die Tonmatrix ist dicht (graue Interferenzfarben), weist aber stellenweise Kartenhausstrukturen (hellgraue Interferenzfarben) auf; Profil 8, Probe 3; **g)** Verschiedene Generationen von Sphärosideriten, die sich durch Größe und Zonarbau voneinander unterscheiden; Profil 4, Probe 27B; **h)** Mehrfach zonierte Sphärosiderite in dichter Tonmatrix, die im Bildausschnitt unten links als Parallelgefüge ausgebildet ist; Profil 4, Probe 34.

Legende zu Abbildung 6.22 (Seite 104):

a) Sphärosiderite in Tonmatrix. Die Individuen zeigen das charakteristische Auslöschungskreuz und sind randlich teils scharf, teils unscharf abgegrenzt oxidiert; Profil 4, Probe 31G; **b)** Sphärosiderite sind in dichter Tonmatrix zu einer Mikrokonkretion zusammengewachsen. Die einzelnen Individuen sind randlich oxidiert; Profil 3, Probe 47; **c)** Sphärosiderite kommen als einzelne Individuen, als Ansammlungen/Cluster unterschiedlicher Größe und als Mikrokonkretionen vor. Die Mikrokonkretionen und die meisten Individuen sind randlich oxidiert, während die Cluster fast vollständig oxidiert sind; Profil 3, Probe 47; **d)** Detailaufnahme einer Mikrokonkretion. Die Individuen haben dünne Oxidationsränder, während die Mikrokonkretion randlich stärker oxidiert ist; Profil 8, Probe 2; **e)** Tonmatrix mit einer randlich oxidierten Mikrokonkretion, stark oxidierten Sphärosideriten und unregelmäßig verteilten Eisenoxidmineralen. Die Tonmatrix zeigt Verdrängungsstrukturen um die Mikrokonkretion herum. Die Mikrokonkretion besteht aus vielen Sphärosideriten und vereinzelt Einschlüssen von Tonen; Profil 4, Probe 34; **f)** Randbereich eines Toneisensteins und angrenzender Tonmatrix. Der Toneisenstein hat eine mikritische Struktur, in der einzelne Sphärosiderite zu erkennen sind. Unregelmäßig verteilt kommen kleine Einschlüsse von Tonen vor. Der Toneisenstein ist randlich oxidiert und wird großflächig von stark oxidierten, wenige μm großen Sphärosideriten umsäumt. Die sind komplett oxidiert und kommen auch unregelmäßig verteilt im Ton, der durch mit Harz gefüllten Rissen durchzogen ist, vor; Profil 8, Probe 3; **g)** Detailaufnahme vom Randbereich eines Toneisensteins. Dieser ist mikritisch, enthält unregelmäßige Einschlüsse von Ton sowie dunkle *Schlieren*, die möglicherweise Reste von organischem Material sind. Der Rand des Toneisensteins hat einen schmalen Oxidationssaum, auf den *perlschnurartig* aufgereiht, wenige μm große, komplett oxidierte Sphärosiderite folgen. Auf die Toneisenstein-Front folgen Individuen und Cluster von Sphärosideriten, die teilweise mit dem Toneisenstein zusammengewachsen sind. Mit zunehmender Entfernung vom Toneisenstein nimmt die Anzahl an Sphärosideriten ab; Profil 8, Probe 3; **h)** Sphärosiderite mit Kernen aus stark oxidierten Sideritrhomben, einer Zone mit den für Siderit typischen Interferenzfarben und einer oxidierten Randzone. Einige Individuen sind komplett oxidiert; Profil 8, Probe 3.

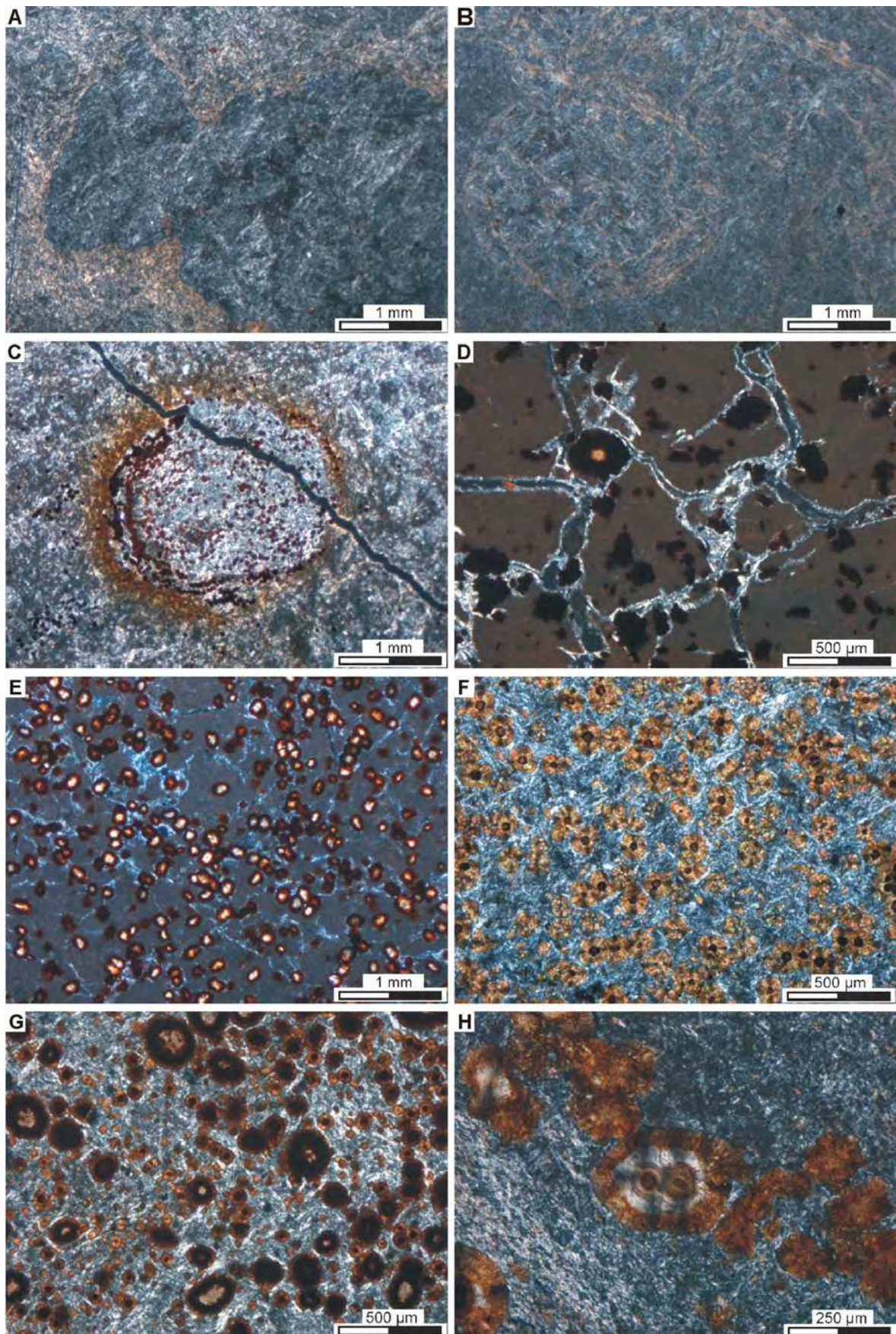


Abbildung 6.21: Dünnschliffaufnahmen von Tonmatrix, Pedoklasten und Sphärosideriten. Gekreuzte Polarisatoren; weitere Erläuterungen auf Seite 102.

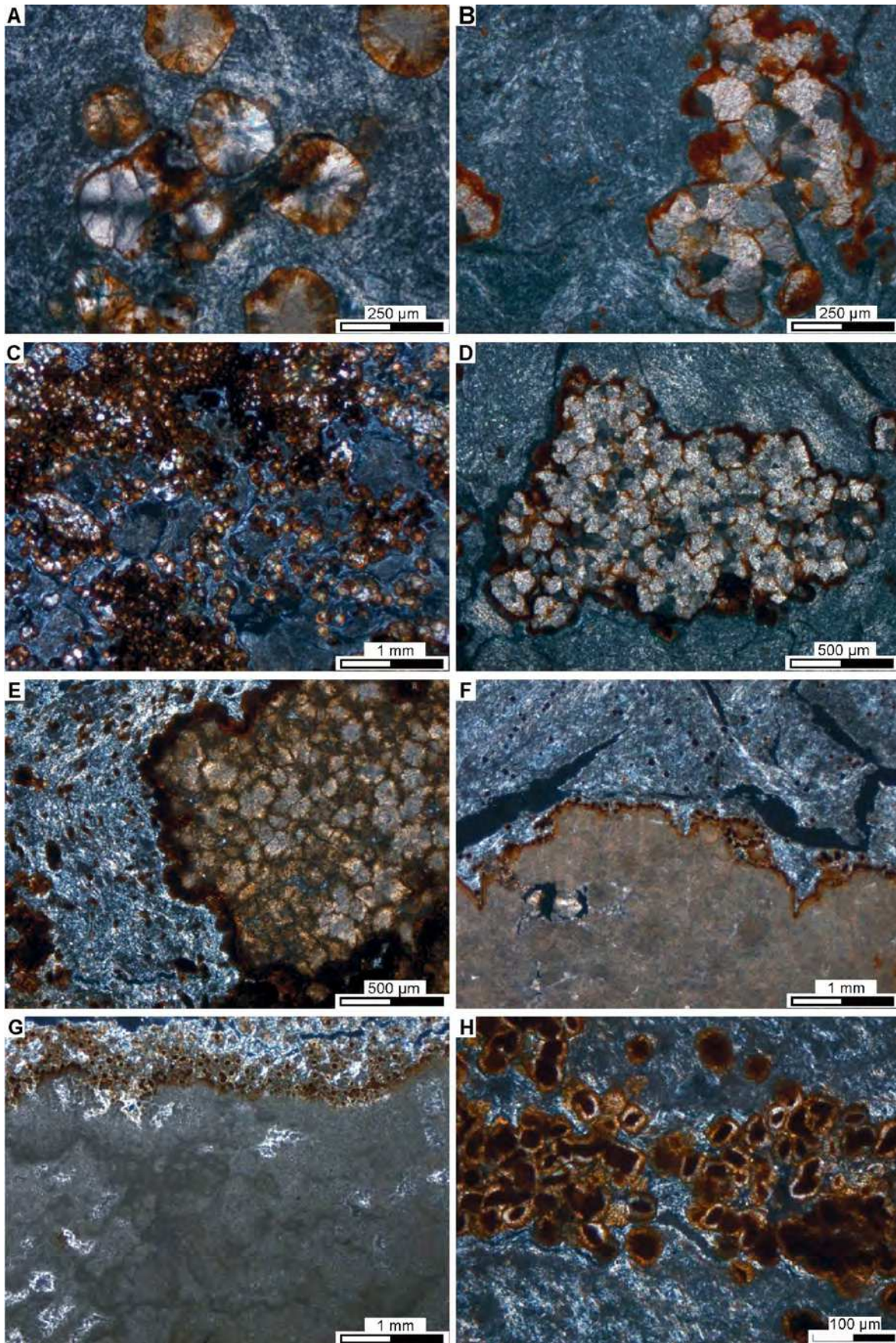


Abbildung 6.22: Dünnschliffaufnahmen von Sphärosideriten, Sideritmikrokonkretionen und Toneisensteinen. Gekreuzte Polarisatoren; weitere Erläuterungen auf Seite 102.

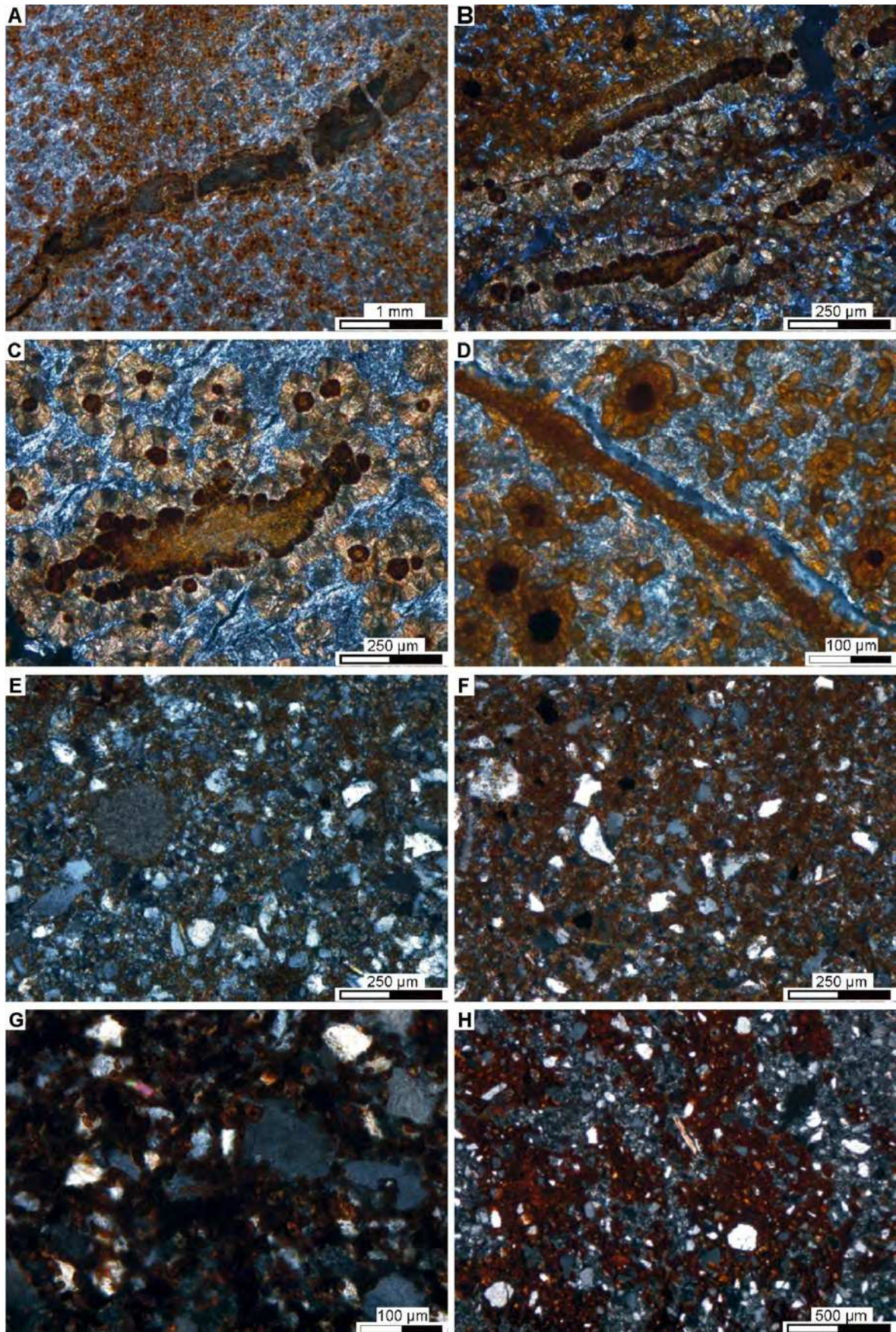


Abbildung 6.23: Dünnschliffaufnahmen sideritisierter Wurzeln, Sphärosideriten und mit Sphärosideriten bzw. Fe-Hydroxiden verkitteter Tonmatrix. Weitere Erläuterungen auf Seite 106.

Legende zu Abbildung 6.23 auf der vorherigen Seite; Fotos bei gekreuzten Polarisatoren:

a) Mit Sphärosideriten umsäumtes, fossiles Wurzelfragment in sphärosideritischer Tonmatrix; Profil 8, Probe 3; **b)** Sideritischer Ton mit sideritisierten Wurzeln; Profil 8, Probe 3; **c)** Sideritisiertes organisches Material mit mehrfach zonierte Sphärosideriten in sideritischer Tonmatrix; Profil 8, Probe 3; **d)** Sphärosiderite mit oxidierten Kernen sowie Eisenoxiden in dichter Tonmatrix mit silifiziertem Riss und parallel verlaufender Anhäufung von Eisenoxiden; Profil 8, Probe 3; **e)** Quarzkörner in Tonmatrix mit Sideritzement. Der Sideritzement besteht aus μm -großen Sphärosideriten, die in der Tonmatrix, entlang von Quarzkörnern sowie Tonklasten vorkommen; Profil 7, Probe 3E; **f)** Quarzkörner in einer Tonmatrix, die zusätzlich durch Sideritzement verkittet sind; Profil 7, Probe 3E; **g)** Detailaufnahme des Sideritzementes, der aus μm großen, untereinander verwachsenen Sphärosideriten besteht; Profil 7, Probe 3E; **h)** Quarzkörner in Tonmatrix die zusätzlich durch Eisen(hydr)oxide verkittet sind; Profil 8, Probe 3.

6.1.7 Profiluntersuchungen

Im Folgenden werden die mineralogischen Zusammensetzungen der untersuchten Profile zusammengefasst. Bei den Profilen 4 bis 11 werden die Hauptbestandteile, generelle Trends sowie Besonderheiten der einzelnen Profile aufgeführt.

Referenzprofil

Der mineralogische Aufbau des Referenzprofils zeigt, dass die hangenden und liegenden Abschnitte siltig ausgeprägt sind und durch die stetige Zunahme der Quarzanteile fließende Übergänge zu den angrenzenden Sanden bestehen. Die Referenztone sind etwas siltiger ausgeprägt als die Tone im *Toneisenstein-Problembereich* (Abb. 6.24).

Hauptbestandteile im Referenzprofil sind die Tonminerale Illit, Smektit und Kaolinit sowie Quarz. In den siltigen Abschnitten dominiert Quarz gegenüber den Tonmineralen. Der Anteil an Smektit ist in den siltigen Abschnitten größer als in den Tonen. Nebenbestandteile sind K-Feldspat, Anatas und Rutil. Der tonig-siltige Horizont im hangenden Sand ist quarz- und feldspatreicher als im *eigentlichen Tonhorizont* ausgebildet. Bei den Tonmineralen dominiert Smektit, während in den Toneisensteinen in diesem tonig-siltigen Horizont kein Smektit nachgewiesen wurde. Auch fehlen in den Toneisensteinen Feldspat, Anatas und Rutil. Dafür kommen in geringen Anteilen Hämatit und Goethit vor.

Die Auswertung der Texturpräparate ergab ein Tonmineralspektrum, das aus diskreten Phasen von Smektit und Illit (ungeordnet mit geringem Anteil an geordnetem Illit/Muskovit) besteht. In der Probe R1B konnte eine Illit/Smektit-Wechselagerung nachgewiesen werden.

Profil 1

Bei Profil 1 erfolgte die Beprobung eines Toneisensteinblockes und der angrenzenden Tone. Dieser Toneisenstein gehört zu einem im Lagerstättenmodell ausgewiesenen Toneisenstein-Horizont. Der Hauptbestandteil des Toneisensteins ist Siderit mit Anteilen von Kaolinit, Illit und Quarz. Die Abgrenzung zu den umgebenden Tonen ist scharf. Die Tone bestehen aus Illit/Smektit-Wechselagerungen sowie Kaolinit und Quarz. Nebenbestandteile sind Anatas und Rutil sowie teilweise Siderit. Die Verteilung der Minerale in der Tonmatrix lassen keine Rückschlüsse zu, die auf die Nähe des Toneisensteins schließen lassen (Abb. 6.25).

Profil 2

Analog zu Profil 1 erfolgte die Beprobung einer Toneisensteinlinse und umgebender Tone. Die Abgrenzung zwischen dem Toneisenstein und den Tonen ist genauso scharf ausgebildet wie bei Profil 1. Die Tone haben bis auf größere Sideritanteile eine vergleichbare Zusammensetzung. Zusätzlich kommt Hämatit in einer Tonprobe und in dem Toneisenstein vor (Abb. 6.25).

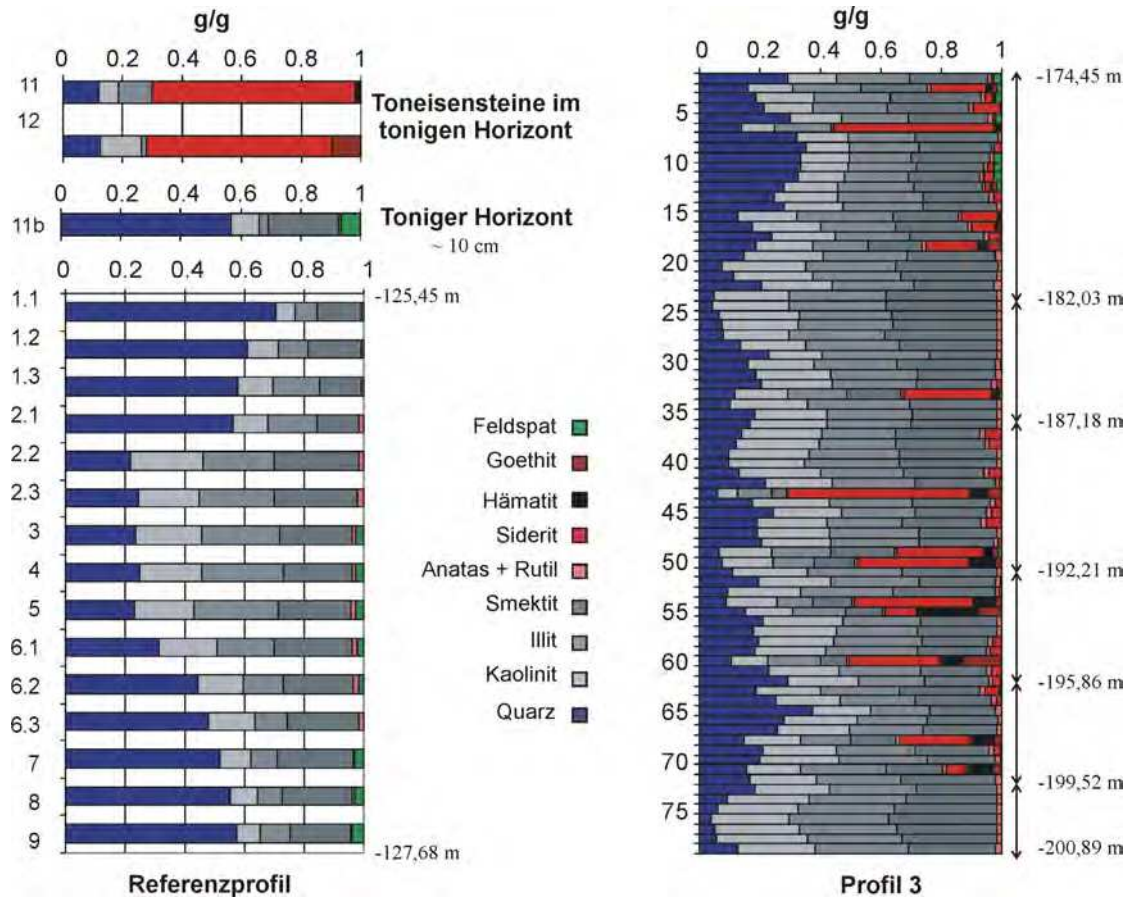


Abbildung 6.24: Teufenabhängige Darstellung der mineralogischen Bestandteile des Referenzprofils und des Profils 3; Teufe in m NN; linke Skala = Probennr.; nicht maßstabsgetreu.

Profil 3

Mit Profil 3 wurde das komplette basale Tonpaket des Horizontes 7A beprobt (Abb. 6.24). Dieses ist ungefähr 27 m mächtig und liegt direkt dem Flöz Garzweiler auf. Im Hangenden folgen sandige Sedimente. Die Böschung wurde in mehreren Teilprofilen, die horizontal versetzt waren, beprobt. Zusammengesetzt ergibt sich eine lückenlose vertikale Abfolge, die im Hangenden einen im Lagerstättenmodell ausgewiesenen Toneisenstein-Horizont umfasst. Dieser ist an der beprobten Stelle semikontinuierlich ausgebildet. Von diesem Toneisenstein-Horizont wurde ein Toneisensteinellipsoid gewonnen (Probe 6).

Die Hauptbestandteile der Tone bilden Illit, Smektit, Illit/Smektit-Wechselagerungen, Kaolinit und Quarz. Nebenbestandteile sind geringe Mengen an Titanit, Rutil und im hangenden Bereich K-Feldspat. Die Anteile an Siderit variieren teilweise sehr stark. Siderit konnte fast durchgehend nachgewiesen werden. Die Sideritanteile sind in der unteren Profilhälfte durch Mikrokonkretionen lokal stark angereichert. Charakteristisch für die Sideritkonkretionen sind gegenüber den Tönen Vorkommen von Hämatit und Goethit sowie geringere Anteile an Smektit bzw. Smektit und Illit.

Die Auswertung der Texturpräparate ergab für die Sedimente folgendes Tonmineralspektrum: in allen Proben gibt es eine 7 Å-Phase, die Kaolinit ist. Als 10 Å-Phase liegt ein Mix aus fehlgeordnetem Illit mit geringen Anteilen an geordnetem Illit/Muskovit vor. Die 14 Å-Phase ist ein Smektit und die 14-10 Å-Phasen sind Illit/Smektit-Wechselagerungen mit sehr unterschiedlichen Mengenanteilen an Illit bzw. Smektit. In einigen Tönen, vor allem direkt im Hangenden des Flözes Garzweiler, konnte kein diskreter Smektit identifiziert werden, während im oberen Profilschnitt vereinzelt keine Wechselagerungen nachweisbar waren.

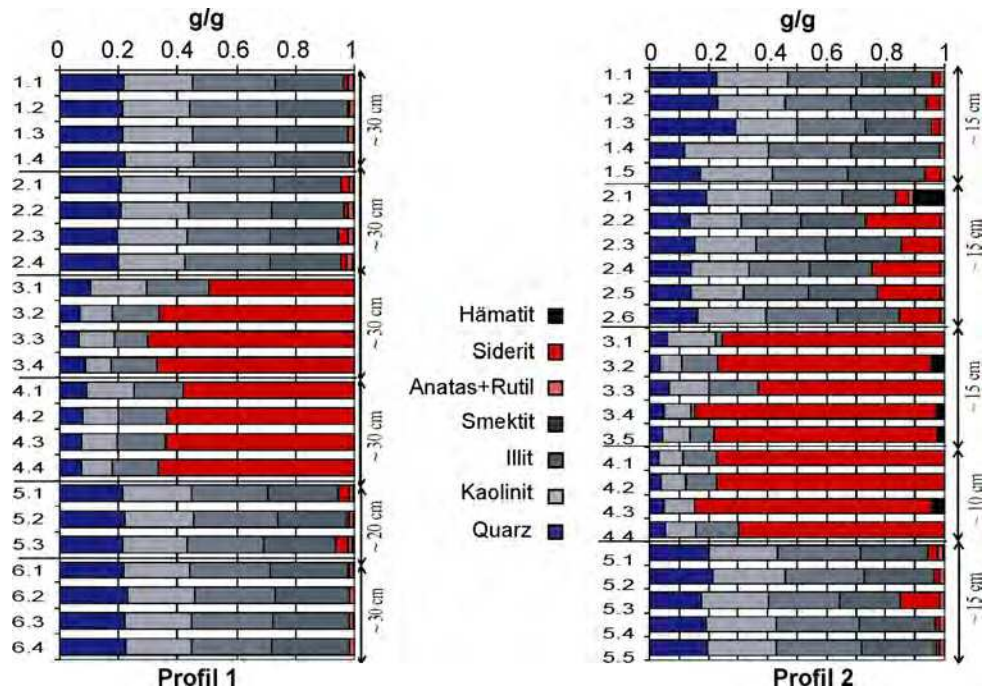


Abbildung 6.25: Teufenabhängige Darstellung der mineralogischen Bestandteile der Profile 1 und 2; linke Skala = Probennummer; nicht maßstabsgetreu.

Profil 4

Die Bohrkerne des Profils 4 stammen aus dem *Toneisenstein-Problembereich*. Die Bohrung lag östlich der Profile 1, 2 und 3. In den tonigen Bereichen dominieren die Tonminerale Smektit, Illit und Kaolinit (Abb. 6.26). Vereinzelt gibt es Pyrit und Markasit, die oft zusammen mit Gips ausgebildet sind. Eisen(hydr)oxide kommen meist zusammen mit Siderit vor. Siderit ist mit variierenden Anteilen fast durchgehend vorhanden. Lokal kommt es durch unregelmäßig verteilte Mikrokonkretionen zu starken Sideritanreicherungen. Die Tone werden am Top durch eine scharfe Grenze von einem 40 cm mächtigem Toneisenstein-Horizont überlagert. Im Hangenden gibt es eine scharf ausgebildete Grenze zu Sanden mit variierenden Tonmineralanteilen und höheren Feldspatanteilen gegenüber den Tönen. Eine Sandprobe enthält neben Siderit auch Goethit.

Profil 5

Die Bohrkerne des Profils 5 stammen aus dem Referenzbereich. Die Bohrung war weiter östlich gelegen als das Referenzprofil. Der obere Profilabschnitt hat eine vergleichbare Zusammensetzung wie die Tone des Referenzprofils (Abb. 6.26). In dem sechs Meter mächtige Abschnitt gibt es eine Sandeinschaltung. Der untere Abschnitt ist generell quarz- und feldspatreicher ausgebildet. Die Quarzanteile variieren in unregelmäßigen Abständen, so dass eine Wechsellagerung von siltigen Tönen und sandigen Tönen vorliegt. Siderit kommt meist in nur geringen Gehalten, fast durchgehend im unteren Abschnitt und oft mit Goethit vergesellschaftet vor. Zwei wenige cm-mächtige Toneisenstein-Horizonte sind hier ausgebildet.

Profil 6

Die Bohrkerne des Profils 6 stammen aus einem Gebiet zwischen dem *Toneisenstein-Problembereich* und dem Referenzbereich. Die Zusammensetzung variiert von Tönen im Liegenden zu einem siltigen Ton, jeweils mit vergleichbar hohen Feldspatanteilen wie im unteren Abschnitt des Profils 5 (Abb. 6.26). Siderit ist durchgehend mit variierenden Anteilen vertreten und meist mit Goethit vergesellschaftet. Im unteren Kernmeter ist ein fast 40 cm

mächtiger Toneisenstein-Horizont erbohrt worden. Charakteristisch ist, wie bei den anderen untersuchten Toneisenstein-Horizonten, eine scharfe Abgrenzung zu den umgebenden Tonen.

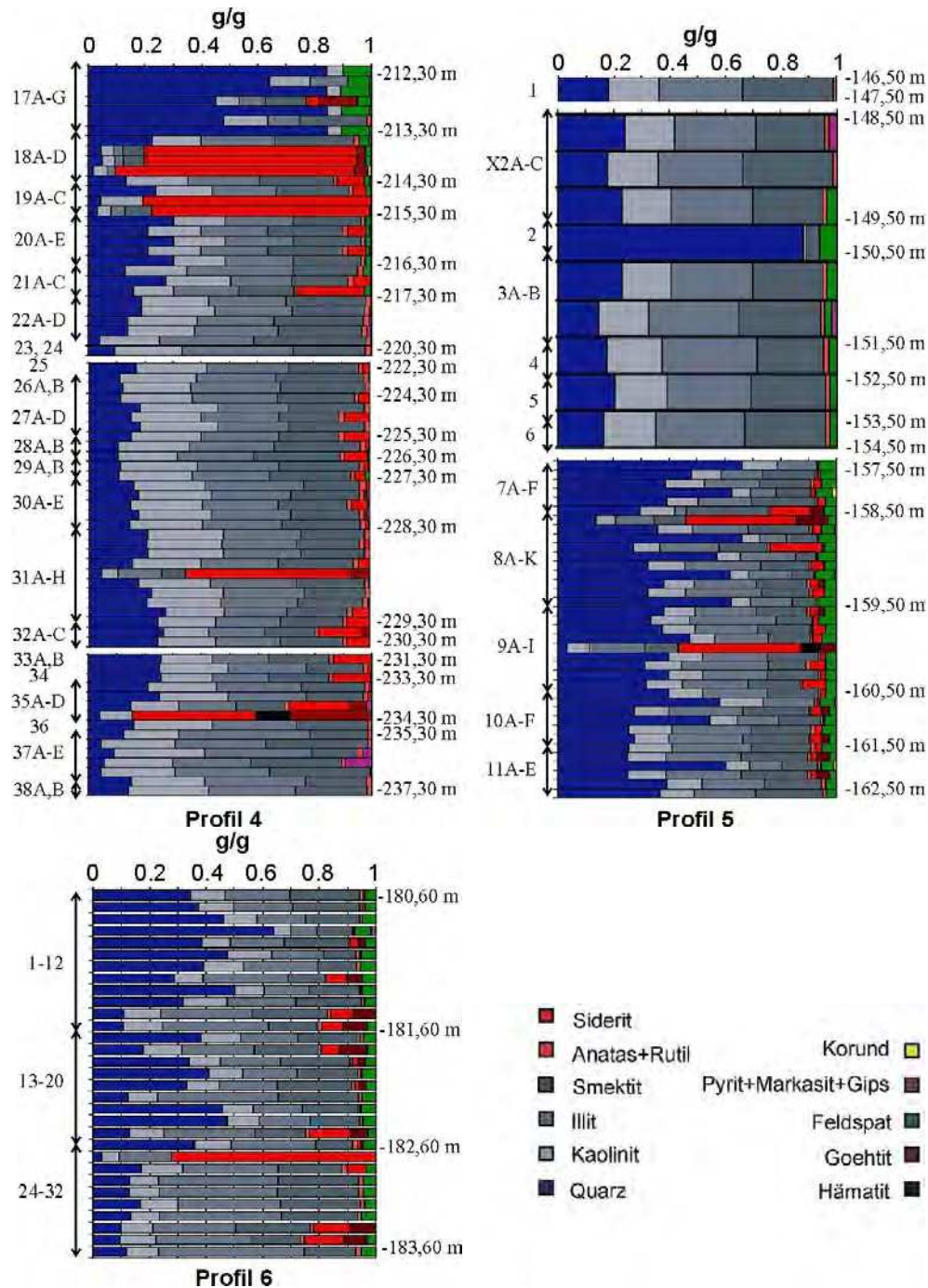


Abbildung 6.26: Teufenabhängige Darstellung der mineralogischen Bestandteile der Profile 4, 5 und 6; Teufe in m NN; linke Skala = Probennummer; nicht maßstabsgetreu.

Profil 7

Die Bohrkernmeter des Profils 7 stammen aus dem *Toneisenstein-Problembereich*. Die vier Bohrkernmeter setzen sich aus einem tonigen Silt im Liegenden und Tonen im Hangenden zusammen (Abb. 6.27). Der Übergang zwischen den beiden Lithologien ist fließend. Die ton-mineralogische Zusammensetzung ist vergleichbar mit denen der anderen Profile. Je höher

der Quarzanteil ist, umso höher sind auch die Feldspatgehalte. Siderit kommt sowohl in Form unregelmäßig verteilter Sideritkonkretionen sowie als ein 20 cm mächtig ausgebildeter Toneisenstein-Horizont vor. Diese Konkretionen haben scharfe Abgrenzungen zu den umgebenden Tonen und Silten und sind meist mit Goethit und Lepidokrokit vergesellschaftet. Der 20 cm mächtige Toneisenstein-Horizont enthält auch Hämatit. Vereinzelt gibt es geringe Anteile an Pyrit und Markasit, die oft zusammen mit Gips ausgebildet sind.

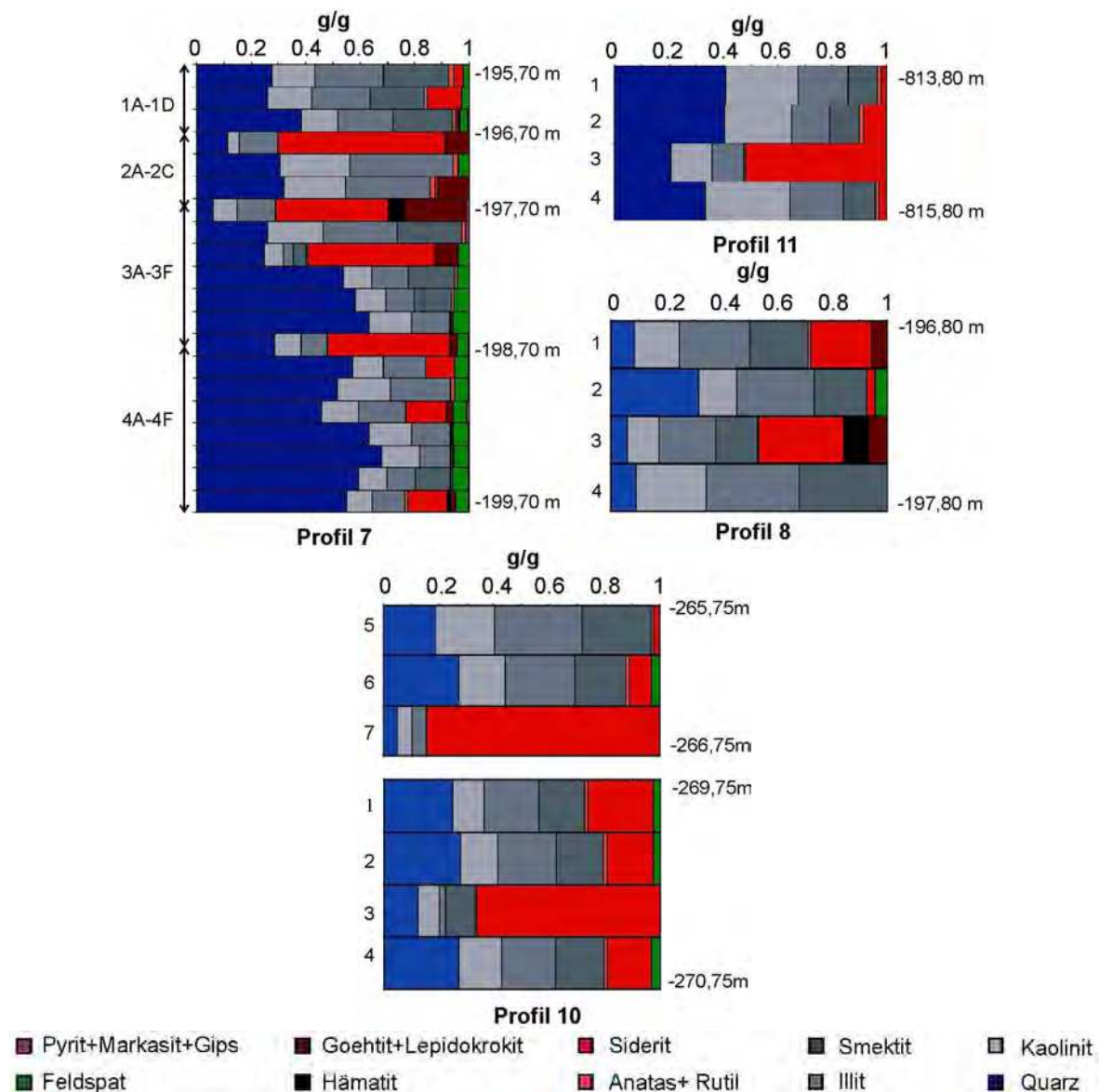


Abbildung 6.27: Teufenabhängige Darstellung der mineralogischen Bestandteile der Profile 7, 8, 10 und 11; Teufe in m NN; linke Skala = Probennummer; nicht maßstabsgetreu.

Profil 8

Der Bohrkern des Profils 8 stammt aus dem *Toneisenstein-Problembereich*. Der Bohrkern war so *hart*, dass er durchgesägt werden musste,⁷ zeigte aber gegenüber den anderen Tonen eine vergleichbare mineralogische Zusammensetzung (Abb. 6.27). Die Sideritanreicherungen bestehen je zur Hälfte aus Tonmineralen und Quarz sowie Siderit, Goethit und Hämatit.

⁷ eine manuelle Präparation von zwei Bohrkernhälften war nicht möglich

Profil 9

Unter Profil 9 werden Proben zusammengefasst, die nördlich des *Toneisenstein-Problembereiches* in Wechsellagerungen von Tonen und Sanden gewonnen wurden. Beprobte wurden u.a. wenige cm mächtige Horizonte, die sich durch eine hellere Färbung gegenüber den angrenzenden Tonen bzw. durch eine rötlichere Färbung gegenüber den angrenzenden Sedimenten unterscheiden.

Profil 10

Die Bohrkernkerne des Profils 10 stammen aus dem zukünftigen Abbaugelände im *Toneisenstein-Problembereich*. Die mineralogische Zusammensetzung der Tone in den beiden Bohrkernen ist vergleichbar mit der aus dem aktuellen *Toneisenstein-Problembereich* (Abb. 6.27). Allerdings sind im Profil 10 die Sideritgehalte insgesamt höher ausgebildet. Die beiden wenigen cm mächtigen Toneisenstein-Horizonte bestehen hauptsächlich aus Siderit und untergeordnet aus Tonmineralen und Quarz.

Profil 11

Mit Profil 11 standen zwei Bohrkernmeter aus dem Tagebauvorfeld und aus größerer Tiefe zur Verfügung. Die untersuchten Bohrkernkerne sind paläozänen Alters (Horizont 01 nach Schneider und Thiele, 1965) und haben eine ungefähr 500 bis 590 m mächtigere Deckschicht als die untersuchten Proben im *Toneisenstein-Problembereich* (Abb. 6.27).

Bei den paläozänen Tonen überwiegt der Kaolinitanteil gegenüber den Anteilen an Illit, Smektit und Illit/Smektit-Wechsellagerungen. Die Quarzgehalte sind vergleichbar mit denen des Horizontes 7A. Feldspat wurde nicht nachgewiesen. Siderit ist bis auf einen 15 cm mächtigen Toneisenstein-Horizont generell mit geringen Anteilen vorhanden. Der Toneisenstein besteht aus Siderit, Tonmineralen und Quarz.

6.2 Bodenmechanik

Für die Bestimmung bodenmechanischer Kennwerte wurden Untersuchungen an *ungestörten* Probenblöcken durchgeführt. Zur Überprüfung, ob die mineralogische Zusammensetzung von gestörten Proben abweicht, wurde die Tonfraktion der *ungestörten* Proben nach DIN 18123 mit Natriumpyrophosphat als Antikoagulationsmittel gewonnen.

Bei zwölf Proben erfolgte die Gewinnung der Tonfraktion mit unterschiedlichen Dispergierungsmethoden: (1) mit Natriumpyrophosphat an *ungestörten* Proben und (2) mit Ultraschall an *gestörten* Proben. Die signifikante Korrelation zwischen der Tonfraktion und den Tonmineralanteilen (Abb. 6.28) zeigt, dass beide Dispergierungsmethoden zu den gleichen Tongehalten führen und die Tongehalte der gestörten und *ungestörten* Proben sich nicht unterscheiden.

Die Wassersättigung der Sedimente des Horizontes 7 liegt im Mittel bei $S_r = 0.97$ (Datenbank des geomechanischen Labors der RWE Power AG; 295 Werte). Demnach ist der Porenraum wassergesättigt, was auch mit der signifikanten Korrelation der Wassergehalte versus der Porenanteile übereinstimmt (Abb. 6.28). Die Darstellung der Wassergehalte (105 °C) versus den Porenanteilen wurde um Werte aus der Datenbank des geomechanischen Labors der RWE Power AG für den Horizont 7 innerhalb des Untersuchungsgebietes erweitert.

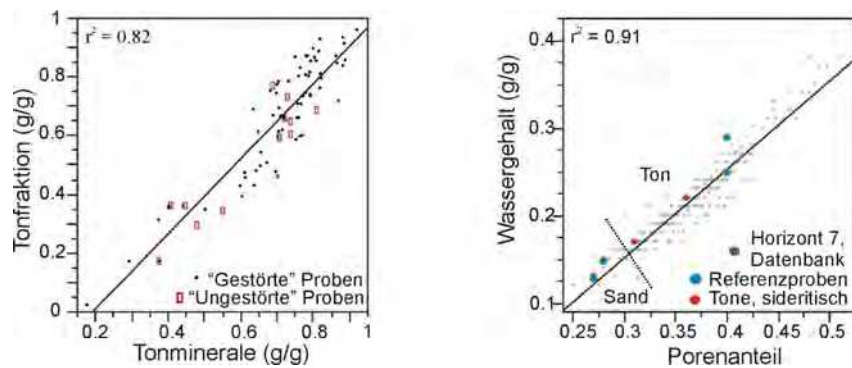


Abbildung 6.28: **Links:** Korrelation der Tonfraktion versus Tonmineralanteil für Proben, an denen die bodenmechanischen Untersuchungen durchgeführt wurden; 73 Proben; **rechts:** Korrelation des Wassergehaltes mit dem Porenanteil von Referenzproben und sideritischer Tone; 277 Proben.

Die plastischen Eigenschaften der Proben werden durch variierende Anteile an Kaolinit und Illit/Smektit beeinflusst. Generell nehmen die plastischen Eigenschaften der Proben mit zunehmendem Tonmineralanteil zu. Auf Grund der signifikanten Korrelation zwischen der Tonfraktion und den Tonmineralanteilen (Abschnitt 6.3.2 auf Seite 116) sind in Abbildung 6.29, stellvertretend für die Tonmineralanteile, die Anteile der Tonfraktion den Plastizitätszahlen gegenübergestellt. Für diese Parameter konnte die Anzahl an Messwerten um Proben aus der Datenbank des geomechanischen Labors der RWE Power AG für den Horizont 7 erweitert werden. Die Konsistenzbereiche der Proben entsprechen denen halbfester bis fester Böden.

6.2.1 Einachsiale Druckfestigkeiten

Die einachsialen Druckfestigkeiten wurden an *ungestörten* Proben des Referenzprofils und des Profils 3 ermittelt. Da die Gewinnung dieser Probenblöcke sehr aufwendig war und eine bodenmechanische Charakterisierung des *Toneisenstein-Problembereiches* (Profil 3) nicht zu den Zielen dieser Arbeiten gehörte, gab es keine ausreichende Anzahl an Proben/Messungen, um eine statistisch abgesicherte Aussage zu ermöglichen.

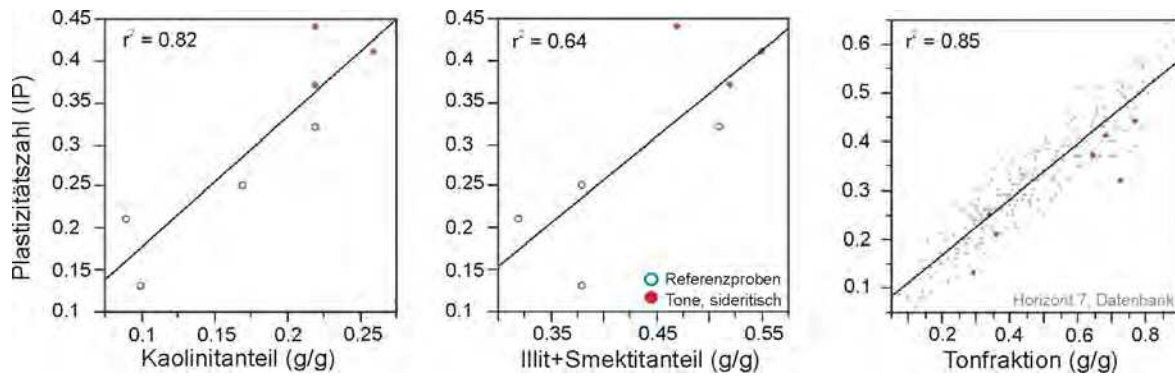


Abbildung 6.29: Korrelation der Plastizitätszahl versus der Anteile an Kaolinit (**links**), Illit plus Smektit (**Mitte**) und der Tonfraktion (**rechts**); 7 bzw. 277 Proben.

Die einachsialen Druckfestigkeiten weisen sowohl bei Tönen des Profils 3 als auch bei Tönen des Referenzprofils streuende Messwerte auf (Messserie 1; Abb. 6.30). Tendenziell sind die Druckfestigkeitswerte im *Toneisenstein-Problembereich* größer als bei den Referenzproben. Mehrfachmessungen von sieben Prüfkörpern einer sideritischen Tonprobe mit 0.053 g/g Sideritanteil ergaben eine große Streuung der Druckfestigkeitswerte (Messserie 2). Der niedrigste Wert der Wiederholungsmessung Nr. 6 ist auf eine Harnischfläche zurückzuführen, die bei der Herstellung des Prüfkörpers nicht sichtbar ausgeprägt war.

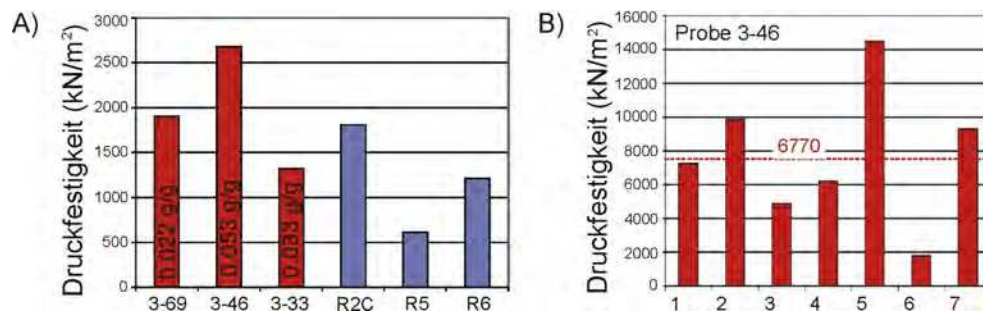


Abbildung 6.30: **A)** Druckfestigkeitswerte sideritischer Töne des Profils 3 (rot mit Angabe der Sideritanteile) und sideritfreier Referenzproben (blau); **B)** Druckfestigkeitswerte (Mehrfachmessungen) mit Angabe des Mittelwertes eines siderithaltigen Tons (Profil 3, Probe 46).

Die mittleren Druckfestigkeitswerte sind für Töne des *Toneisenstein-Problembereichs* im Durchschnitt mit 1970 kN/cm² um ca. das 1.4fache größer als im Referenzbereich mit 1210 N/cm². Der mittlere Sideritgehalt in den Tönen aus dem *Toneisenstein-Problembereich* lag bei 0.036 g/g. Da die Prüfkörper bei den Mehrfachmessungen lagerungsbedingt einen ca. 0.05 g/g geringeren Wassergehalt hatten und die absoluten Abmessungen der Prüfkörper bei den Messserien nicht übereinstimmten, ist ein direkter Vergleich der Werte zwischen den beiden Messserien nicht möglich.

Die einachsialen Druckfestigkeiten von Toneisensteinen wurden nicht untersucht, liegen laut Untersuchungen der RWE Power AG im Mittel zwischen 6.500 und 92.000 N/cm².

6.2.2 Spanende Lösetechnik

In Abbildung 6.31 sind beispielhaft Spankraftdiagramme (1) für eine Probe aus dem *Toneisenstein-Bereich* (Profil 3, Probe 70: sideritischer Ton) und (2) für eine Probe aus dem Referenzbereich (Referenzprofil, Probe 8: siltiger Ton) dargestellt. Aus dem Spankraftdia-

gramm lässt sich der Wert der Spitzenschnittkraft bestimmen und diese kann ein Maß für die Beanspruchung von Bauteilen darstellen. Die mittlere Schnittkraft kann als ein Maß für die aufzubringende Spanarbeit bzw. Schneidleistung angesehen werden. Die minimalen Schnittkräfte sind an den Probenblöcken niedriger als *in situ*, da bereits vor dem Zerspanen lagerungsbedingt Risse bzw. Harnische teilweise den kompletten Block durchzogen (Abschnitt 4.1 auf Seite 52). In Abbildung 6.32 sind sowohl die minimalen, die mittleren und die Spitzenschnittkräfte der ausgewerteten Spankraftdiagramme dargestellt.

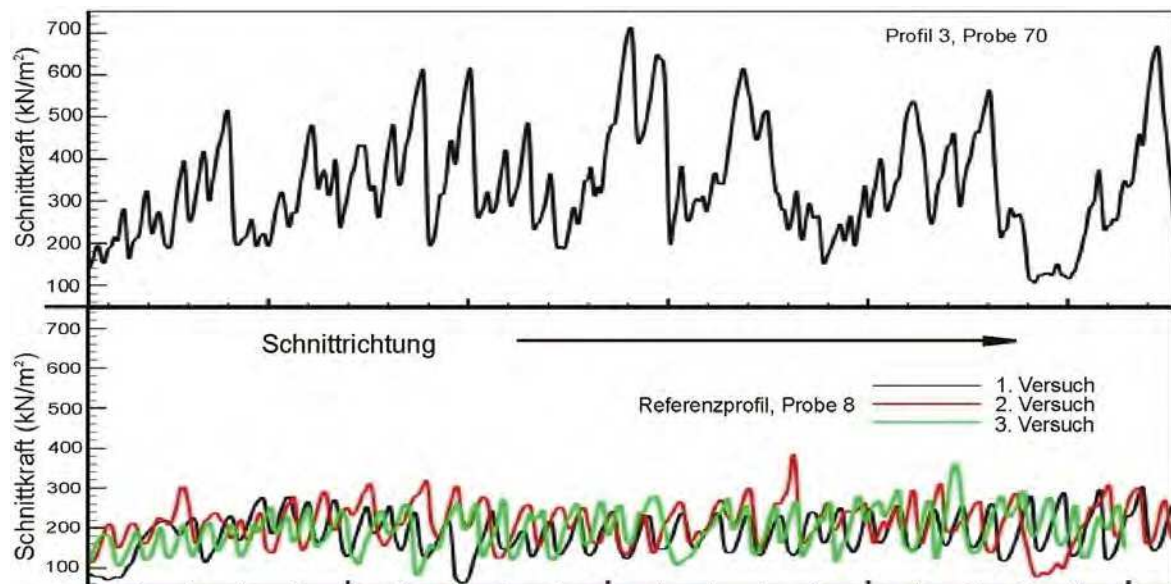


Abbildung 6.31: Beispiele für Schnittkraftverläufe. **Oben:** Probe aus dem *Toneisenstein-Bereich*; **unten:** drei Versuche an einer Probe aus dem Referenzbereich.

Die Schnittkräfte sind teilweise bereits innerhalb eines Probenblockes ($\approx 40 \times 20 \times 20$ cm) unterschiedlich groß. Die Probe 34 des Profils 3 zeigt teilweise ähnliche Werte wie die Referenzproben. Die Proben 47 und 70 des Profils 3 heben sich durch höhere Werte gegenüber den anderen Proben, mit Ausnahme der Wiederholungsmessung der Referenzprobe 6, ab.

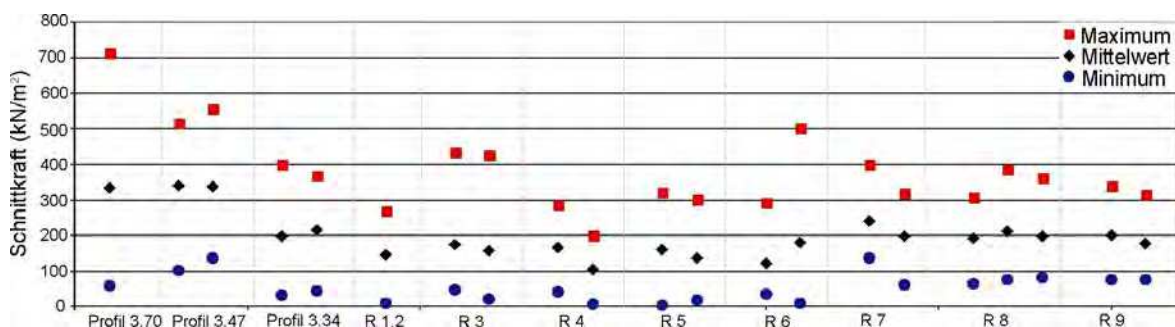


Abbildung 6.32: Darstellung der Schnittkräfte untersuchter Proben aus dem *Toneisenstein-Bereich* (Profil 3) und aus dem Referenzbereich (R 1.2 bis R 9) als minimale Werte, Mittelwerte und Spitzenschnittkraftwerte; teilweise in Mehrfachbestimmung.

6.3 Chemische Zusammensetzung

6.3.1 Wassergehalte und Glühverluste

Die Wassergehalte korrelieren sowohl bei der Bestimmung bei 105 °C (nach DIN 18121-1) als auch bei 200 °C (an quellfähige Tonminerale gebundenes Wasser) signifikant mit den Tonmineralanteilen (Abb. 6.33). Die Bestimmung des Glühverlustes bei 550 °C kann zur Abschätzung der Anteile an organischem Material (DIN 18128) und Siderit herangezogen werden, wie die signifikanten Korrelationen zwischen Gesamtkohlenstoffgehalten und den Glühverlusten bei 1100 °C belegen (Abb. 6.34). Größere Anteile gibt es sowohl bei humosen Tönen (organischer Kohlenstoff) als auch bei sideritischen Tönen und Toneisensteinen (inorganischer Kohlenstoff).

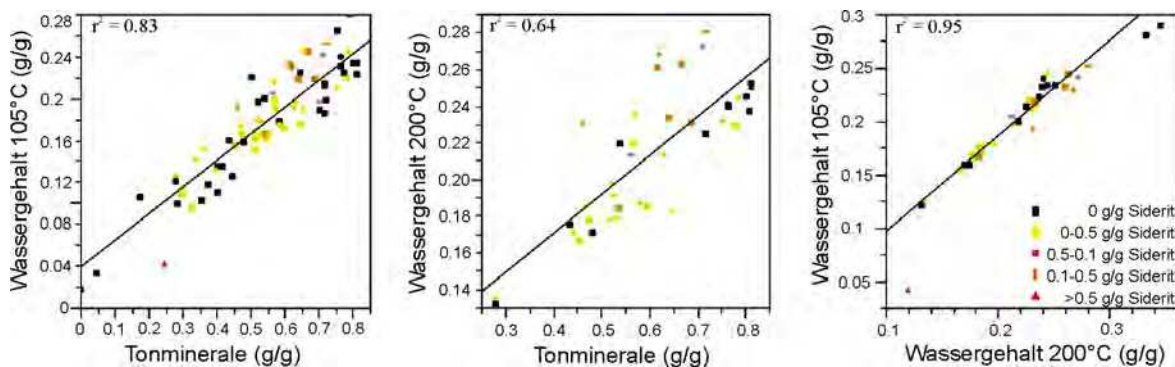


Abbildung 6.33: Wassergehalte (bei 105 bzw. 200 °C) in Abhängigkeit der Tonmineralanteile.

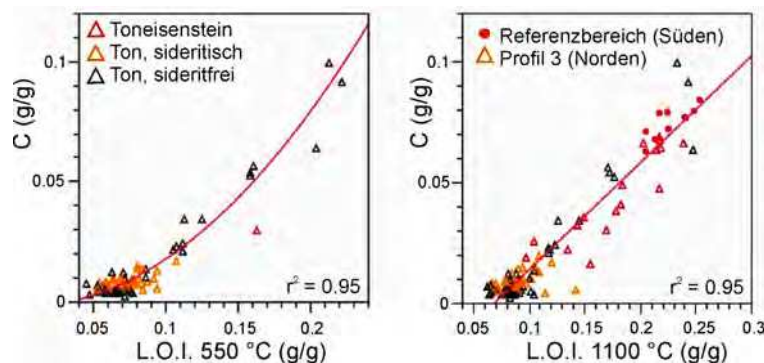


Abbildung 6.34: Korrelation der Glühverluste bei 550 °C (81 Proben) bzw. bei 1100 °C versus die Gesamtkohlenstoffgehalte (115 Proben).

In Abbildung 6.35 ist der Glühverlust bei 1100 °C versus der Summe der Tonminerale aufgetragen. Die Tone sind entsprechend ihren Sideritgehalten farblich unterschiedlich dargestellt. Es können vier Gruppierungen unterschieden werden:

1. Sideritfreie Tone und Tone mit bis zu 0,1 g/g Siderit. Diese liegen entlang einer Trendlinie (schwarz), die eine Korrelation mit dem Glühverlust nahelegt ($r^2 = 0,7$). Abweichungen können durch Gewichtsverluste bei der Freisetzung von H_2O oder OH-Gruppen aus Gips, Tonmineralen oder $FeOOH$ -Phasen entstehen (Schlichting *et al.*, 1995).
2. Sideritische Tone und sideritische Toneisensteine mit $> 0,1$ g/g Siderit. Diese korrelieren signifikant mit den Glühverlusten (rote Trendlinie).
3. Eine Gruppe sideritischer Tone und Toneisensteine, die Eisen(hydr)oxide enthalten, liegt außerhalb der Konfidenzbereiche der Gruppen 1 und 2.

6 Ergebnisse

4. Tone mit hohen humosen bzw. kohligten Anteilen bilden eine Gruppe mit hohen Glühverlusten und hohen Tonmineralanteilen.

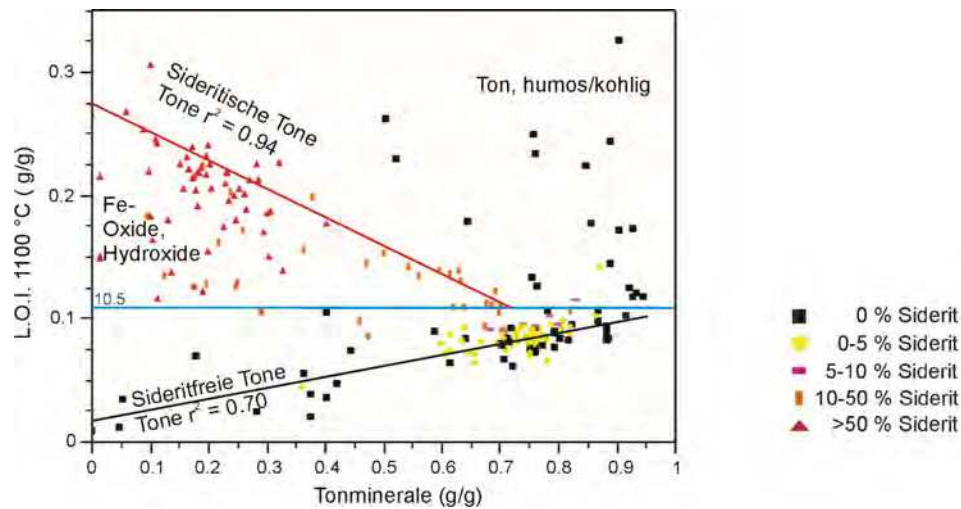


Abbildung 6.35: Korrelation des Glühverlustes (bei 1100 °C) versus Tonmineralgehalt (211 Proben).

Generell können Glühverluste $> 0,11$ g/g stark sideritischen Tonen (0,1–0,5 g/g Siderit), Toneisensteinen sowie Tonen mit hohen organischen Anteilen zugeordnet werden.

6.3.2 *pH*-Wert und elektrische Leitfähigkeit

Die meisten sideritischen Tone weisen *pH*-Werte auf, die überwiegend im neutralen bis leicht basischen Bereich liegen (Abb. 6.36). Niedrigere *pH*-Werte sind für sideritfreie Tone, die in der Regel geringe Mengen an Sulfatmineralen enthalten, charakteristisch. Typisch für humose, sideritfreie Tone sind niedrige *pH*-Werte, die signifikant mit höheren elektrischen Leitfähigkeiten korrelieren.

Vergleichbar mit den von Hermanns (1991) ermittelten *pH*-Werten für Hangendtone liegen die der 7A-Tone im Mittel im leicht sauren bis neutralen Bereich ($pH \approx 6 - 7,5$; Extrema zwischen pH 2,0 bis 8,2). Die humosen Tone weisen generell saure *pH*-Werte ($pH < 3,5$) auf.

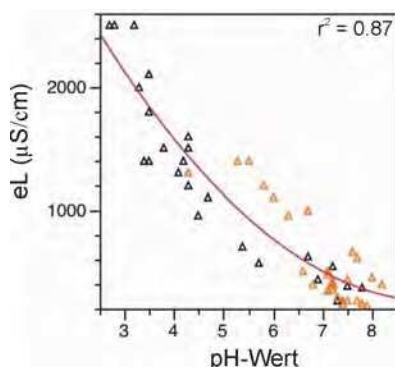


Abbildung 6.36: Korrelation von elektrischer Leitfähigkeit und dem *pH*-Wert sideritfreier (schwarz) und sideritischer (orange) Tonproben des Profils 3 (54 Proben).

Die Werte der elektrischen Leitfähigkeit liegen bei 3/4 aller Proben unter 1,4 mS/cm mit Extrema zwischen 0,018 und 5,2 mS/cm. Vergleichbare Werte der elektrischen Leitfähigkeit liegen gemäß Hermanns (1991) für die Hangendtone vor. Hermanns (1991) konnte hohe Werte der elektrischen Leitfähigkeit mit entsprechenden Fe^{2+} - und SO_4^{2-} -Gehalten in den Suspensionen und mit Pyrit- bzw. Markasitgehalten in den Proben korrelieren. Hohe Werte der

elektrischen Leitfähigkeit konnten in einigen untersuchten 7A-Tonen durch größere Mengen an Ca^{2+} und SO_4^{2-} in den Tonsuspensionen erklärt werden. Dies kann durch die Auflösung von röntgenographisch nachgewiesenem Gips erklärt werden.

6.3.3 Röntgenfluoreszenzanalyse an Einzelproben

Die chemische Zusammensetzung von Proben des Referenzprofils sowie des Profils 3 ist im ternären Diagramm mit den Endgliedern SiO_2 für detritische Minerale (Quarz und Feldspäte), Al_2O_3 für Tonminerale (Kaolinit, Illit, Smektit, Illit/Smektit-Wechselagerungen) und Fe_2O_3 für *Fe-Minerale* (Siderit, Hämatit, Goethit, Feroxyhit, Pyrit, Markasit, Lepidokrokit, Jarosit) (Abb. 6.37) dargestellt.

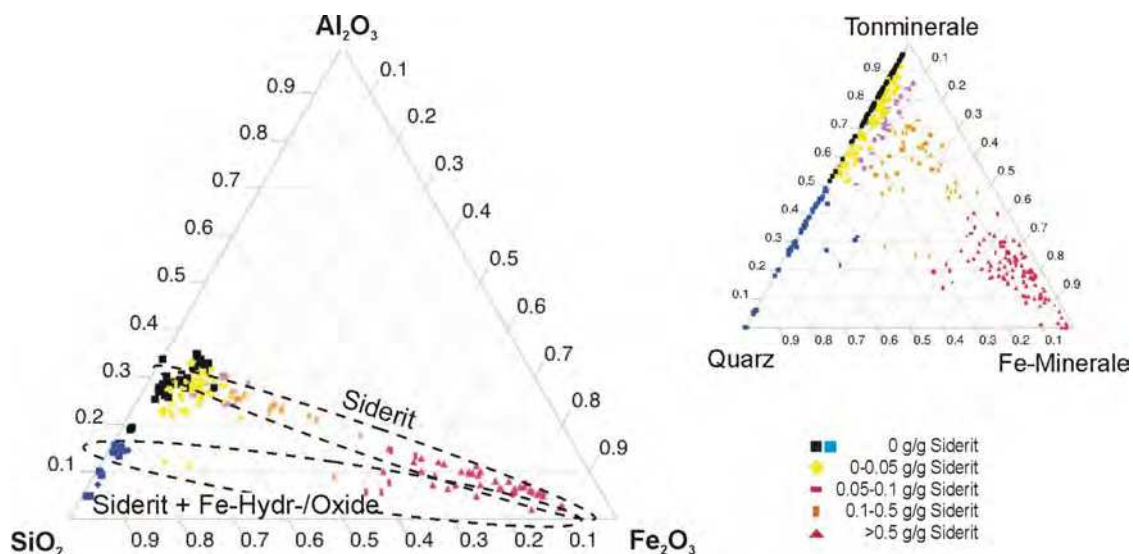


Abbildung 6.37: **Links:** Ternäre Darstellung der chemischen Zusammensetzung mit den Endgliedern SiO_2 für detritische Minerale, Al_2O_3 für Tonminerale und Fe_2O_3 für *Fe-Minerale*; 191 Proben. **Rechts:** Ternäre Darstellung der mineralogischen Bestandteile.

Bei der Darstellung der chemischen Zusammensetzung sind genetische Beziehungen zwischen Tönen mit Toneisensteinen und zwischen Silten/Sanden mit Toneisensteinen deutlicher zu erkennen als beim Plot der Mineralzusammensetzung (Abb. 6.37 und 6.38).

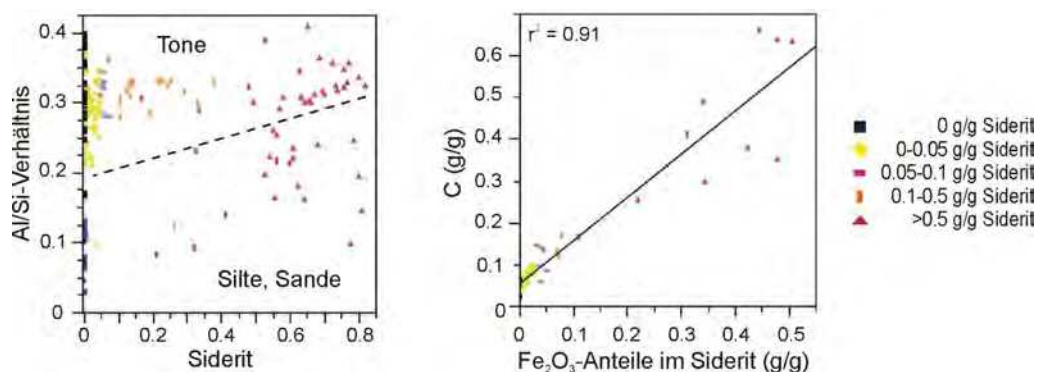


Abbildung 6.38: **Links** Si/Al-Verhältnisse versus Sideritgehalt; **rechts** C-Gehalte versus Fe_2O_3 -Anteile im Siderit. Die Korrelationen gelten für humusfreie Proben; 191 Proben.

Es gibt eine Beziehung zwischen (1) Tonen und Toneisensteinen, die fast ausschließlich Siderit als *Fe-Mineral* enthalten sowie zwischen (2) Silten/Sanden und Toneisensteinen, die neben Siderit auch andere *Fe-Mineral*e enthalten. Die C-Gehalte korrelieren signifikant mit den Fe₂O₃-Anteile der Siderite (Abb. 6.38).

In Abbildung 6.39 ist die tiefenabhängige chemische Zusammensetzung der Hauptelemente des Profils 3 dargestellt. Humose Tone haben C-Gehalte, die mit hohen Glühverlusten korrelieren. Gleiche Indikatoren zeigen auch die Sideritkonkretionen und Toneisensteine. Diese haben gegenüber den humosen Tönen eindeutig größere Fe-Gehalte, welches das auffälligste Unterscheidungskriterium gegenüber den Tönen ist. Bei den Spurenelementen ist die Variation von Th und U zusammen mit K dargestellt, da diese routinemäßig bei den Bohrlochmessungen ermittelt werden (Abschnitt 7.3 auf Seite 160).

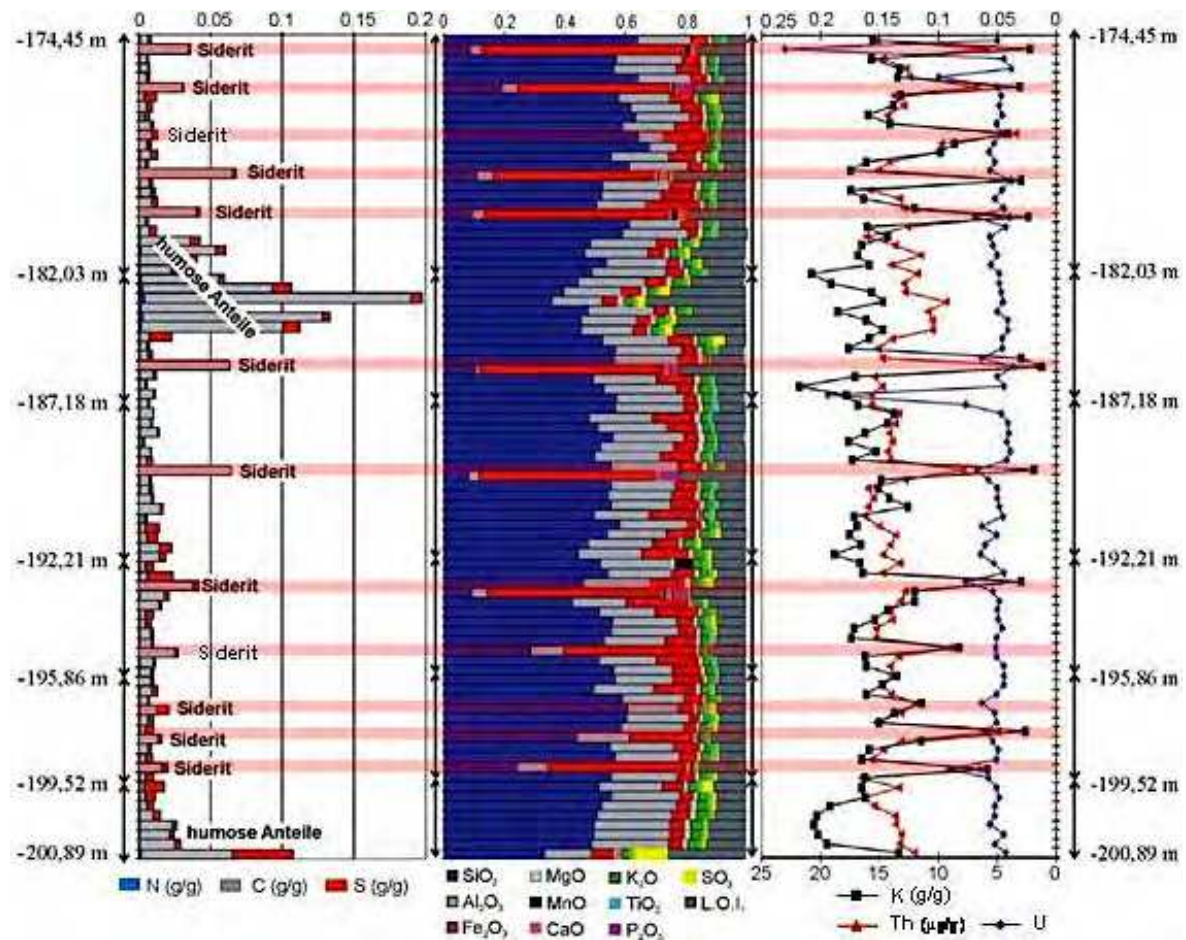


Abbildung 6.39: Tiefenprofil der chemischen Zusammensetzung des Profils 3; 86 Proben.

6.3.4 Röntgenfluoreszenzanalyse an Bohrkernen

Im Rahmen einer Diplomarbeit wurde die Bestimmung der Elementverteilung an ganzen Bohrkernen getestet (Brede, 2010). Durch Einsatz des ITRAX-Bohrkernscanners konnten ganze Kernmeter hochauflösend ohne aufwendige Beprobung und Aufbereitung analysiert werden.

Die Ergebnisse werden für ausgewählte Hauptelemente (Si, Al, Fe, K, Ca, S), Nebenelemente (Mn, Ti, Pb, Co, Sr, Ba) und Spurenelemente (Th, U, La, Eu, Gd) für das Profil 4 vorgestellt (Abb. 6.40). Die Messwerte geben relative Anteile der Elemente wieder. Die Unterscheidung zwischen Sand, Ton und humosem Ton ist vor allem durch wechselnde Anteile an Si, Al,

K und Ti gegeben. Im *Toneisenstein-Problembereich* hat der hangende Sand gegenüber den 7A-Tonen generell deutlich geringere Gehalte an Neben- und Spurenelementen. Lediglich Eu erreicht im Sand die größten Werte.

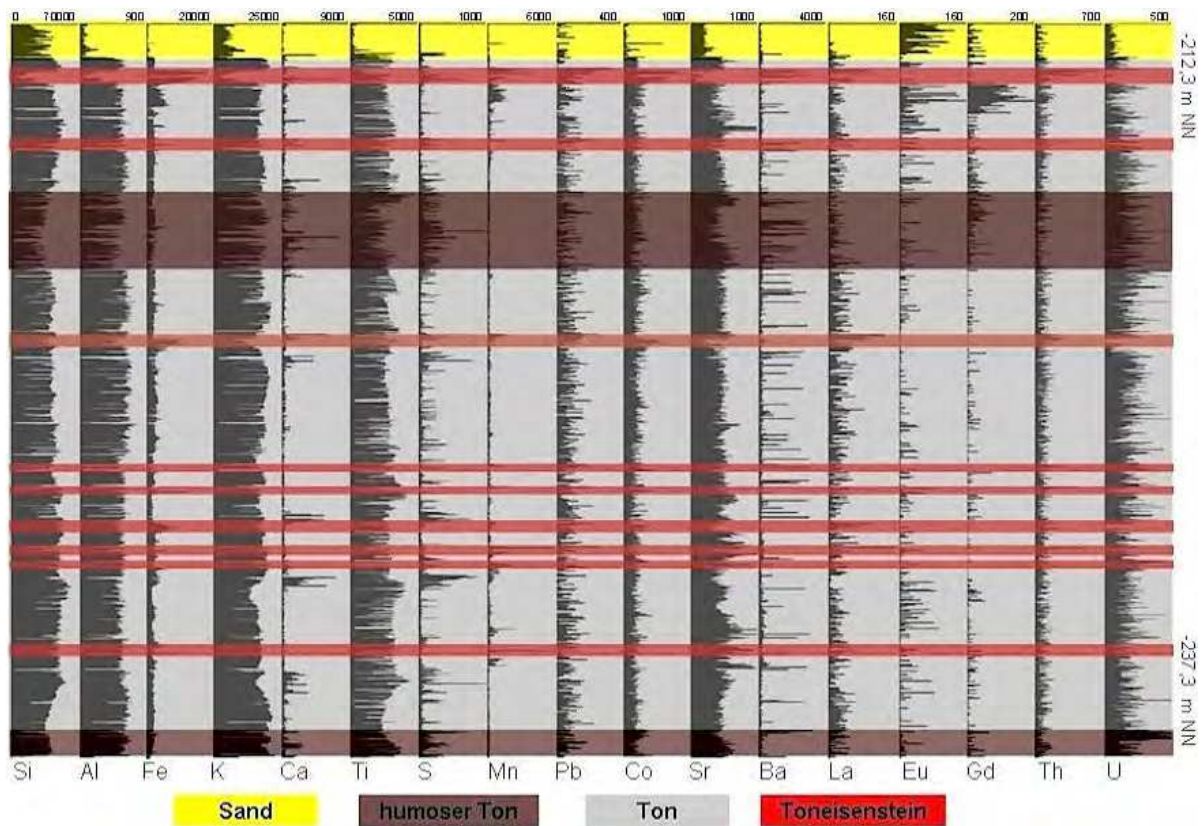


Abbildung 6.40: Verteilung ausgewählter Elemente in Bohrkernen des Profils 4; lithologische Unterschiede sind in Übereinstimmung mit makroskopischen Eigenschaften und mineralogischer Zusammensetzung gekennzeichnet; 2276 Messwerte.

Toneisenstein ist durch hohe Fe-Gehalte in Kombination mit geringeren Si-, Al- und K-Werten identifizierbar. Charakteristisch sind in der Regel geringere Ti-, Sr- und U-Gehalte bei gleichzeitig höheren Gehalten an Pb, Co, La und Th, die allerdings für den Toneisenstein bei ca. -235.65 m NN gegenläufig vertreten sind.

Die Identifizierung der verschiedenen Lithologien stimmt mit der makroskopischen Bemusterung und der mineralogischen Zusammensetzung überein. Eine Differenzierung der Tone in sideritfrei und siderithaltig ist nicht möglich.

6.3.5 Elementverteilungen in Mikrobereichsanalysen

Im Rasterelektronenmikroskop wurden mehrere Sphärosiderite detaillierter untersucht, da sie sich im Rückstreubild deutlich von der Tonmatrix unterscheiden lassen (Abb. 6.41 bis 6.44). Präparationsbedingt gibt es teilweise einen schwarzen Bereich aus Einbettungsharz um die Sphärosiderite herum. Die Verteilungen von Si^{4+} , Al^{3+} (Tonmatrix) und Fe^{2+} (Siderit) sind scharf von-einander abgegrenzt. Die Verteilung von K^{+} zeigt kein eindeutiges Muster, ist aber stärker in der Tonmatrix vertreten. Die Verteilung von Ca^{2+} ist in den Sphärosideriten unterschiedlich. In einigen gibt es Konzentrationen von Ca^{2+} , deren Verteilung nach es einen Ca^{2+} -reichen Kern, eine Ca^{2+} -ärmere Zone und einen Ca^{2+} -reicheren Rand gibt. Andere Sphärosiderite enthalten kein Ca^{2+} .

6 Ergebnisse

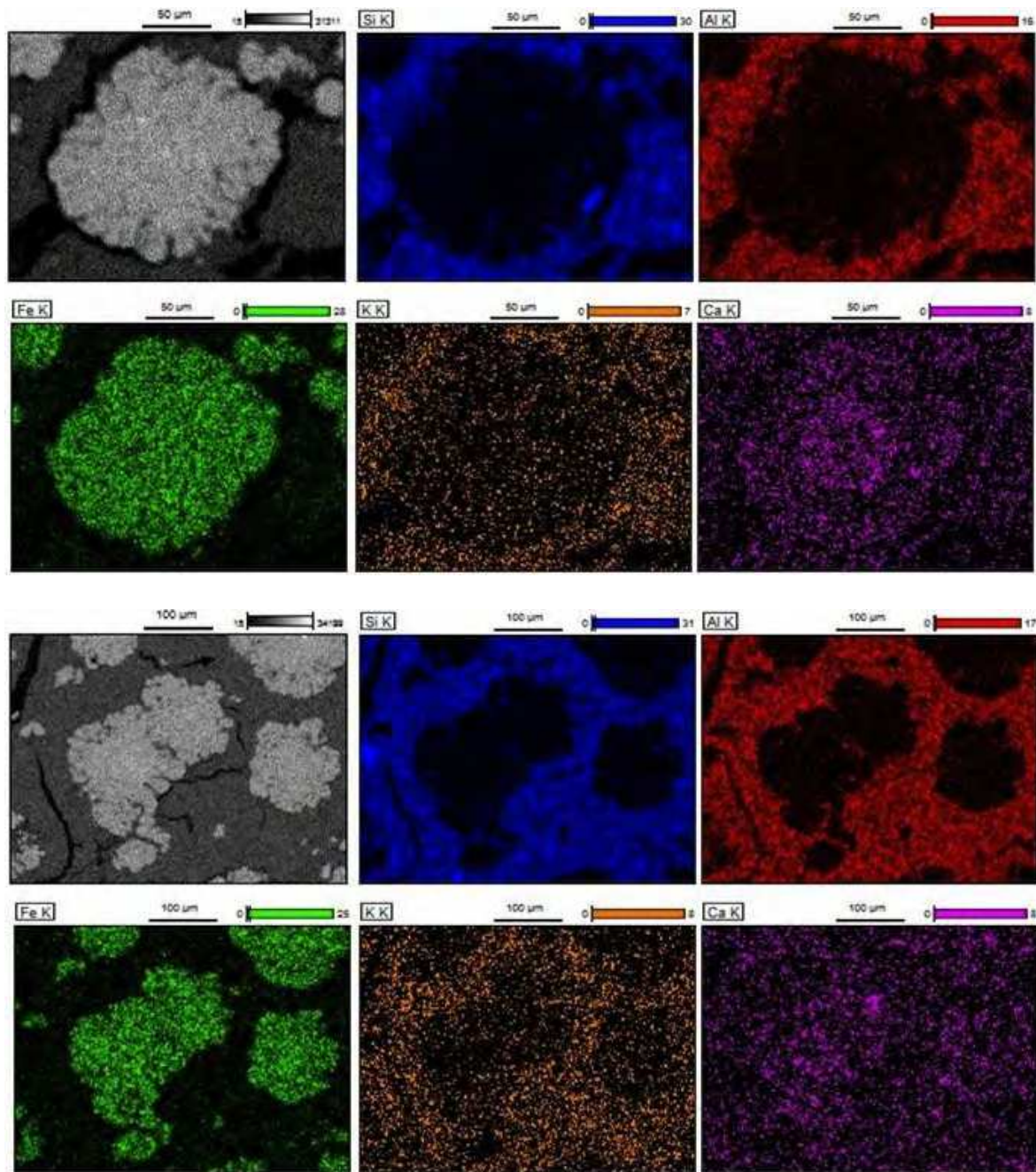


Abbildung 6.41: REM-Aufnahme und Elementverteilungen für Sphärosiderite und Mikrokonkretionen in Tonmatrix; **oben**: Profil 4, Probe 27B; **unten**: Profil 8, Probe 3.

Der Sphärosiderit in Abbildung 6.41 oben hat einen Durchmesser zwischen 250 und 320 µm. In einer anderen Probe gibt es Sphärosiderite, die in der Regel Durchmesser zwischen 120 und 200 µm haben und teilweise zu Mikrokonkretionen verwachsen sind (Abb. 6.41 unten).

In Abbildung 6.42 ist in der Bildmitte ein ca. 250 bis 300 µm großer Sphärosiderit abgebildet. Die Verteilung von Si^{4+} , Al^{3+} und Fe^{2+} zeigt eine scharfe Abgrenzung zwischen Tonmatrix und Siderit. Der Sphärosiderit (Bildmitte) hat einen an Ca^{2+} angereicherten Kern, während die anderen Bereiche keine Ca^{2+} -Anreicherungen zeigen.

In den Abbildungen 6.41 und 6.43 ist die Elementverteilung für Sphärosiderite und Mikrokonkretionen dargestellt. Der Kern des Sphärosiderites in Abbildung 6.43 ist mehrfach

zoniert und besteht aus einem Gemenge an Tonmineralen und Pyrit. Dieser Sphärosiderit ist Ca^{2+} -reicher gegenüber anderen Sphärosideriten ausgebildet. Neben dem 0.2 mm großen Sphärosiderit gibt es in der Tonmatrix zahlreiche, in der Regel 100 μm große Sphärosiderite. Die Sphärosiderite und Mikrokonkretionen in Abbildung 6.41 sind einfach zoniert. Die Abgrenzung zur Tonmatrix ist jeweils deutlich ausgebildet.

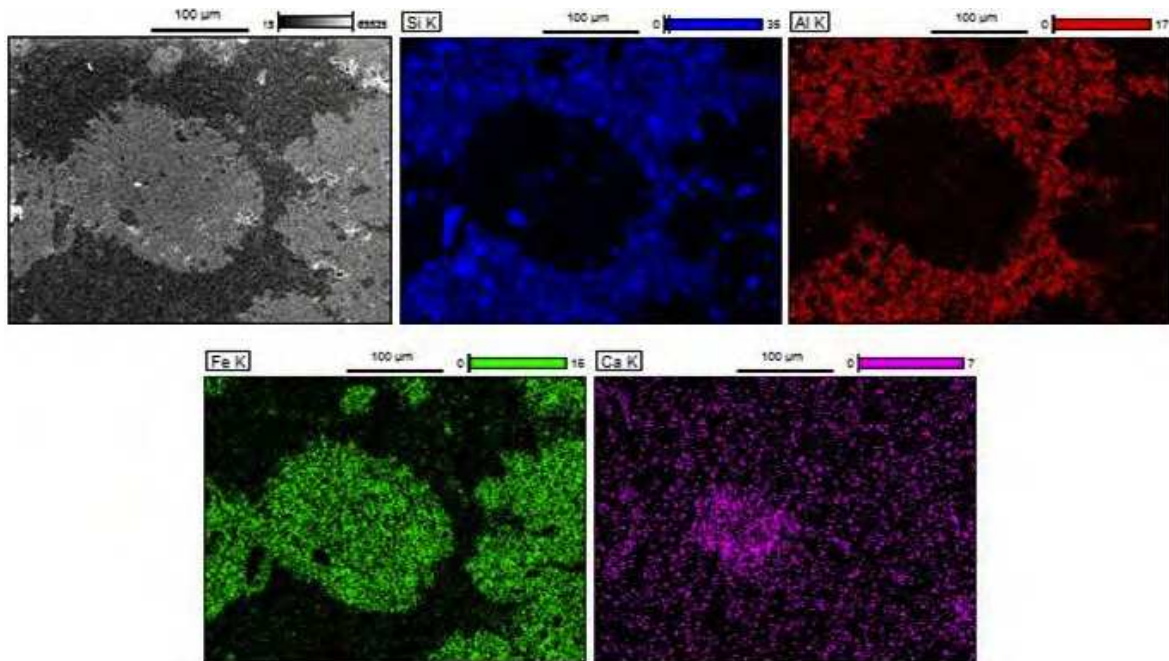


Abbildung 6.42: REM-Aufnahme und Elementverteilungen für Sideritmikrokonkretionen in Tonmatrix; Profil 3, Probe 47.

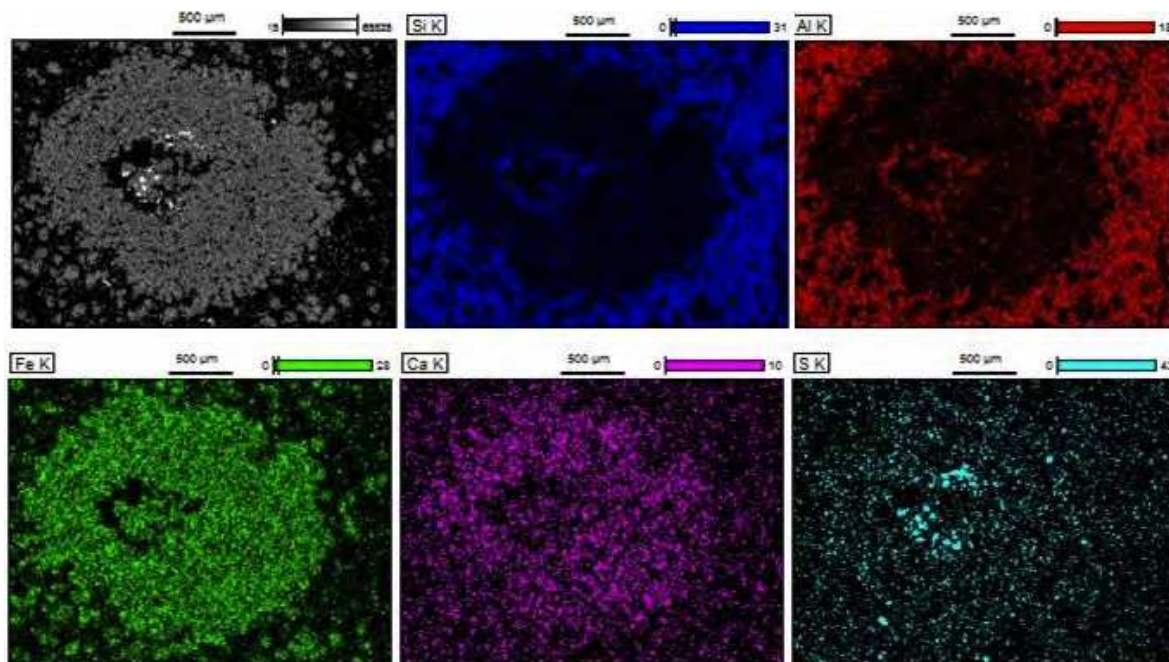


Abbildung 6.43: REM-Aufnahme und Elementverteilungen eines Sphärosiderites in Tonmatrix; Profil 3, Probe 47.

6 Ergebnisse

In Abbildung 6.44 kann der Randbereich eines Toneisensteins und von Sphärosideriten auch anhand der Verteilung von Si^{4+} , Al^{3+} und Fe^{2+} , eindeutig von der Fe^{2+} -armen Tonmatrix abgegrenzt werden. Die Sphärosiderite sind in der Regel 25 bis 50 μm groß, unregelmäßig verteilt und teilweise zu Mikrokonkretionen verwachsen.

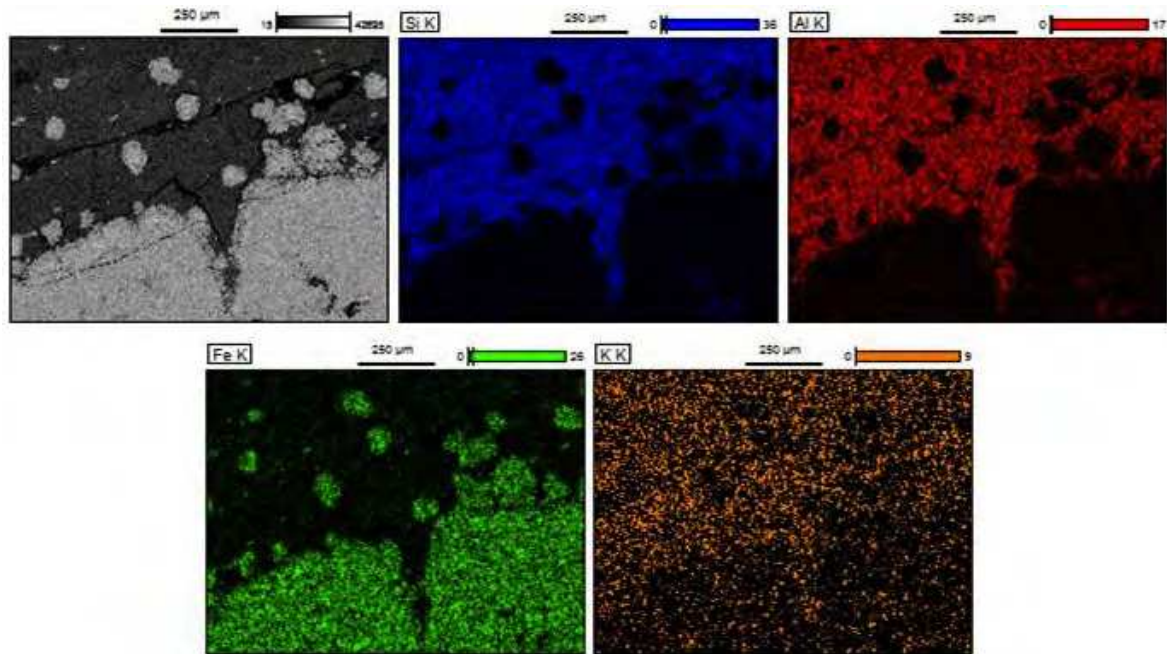


Abbildung 6.44: REM-Aufnahme und Elementverteilungen in Toneisenstein, Sphärosideriten und Tonmatrix; Profil 8, Probe 3.

In Abbildung 6.45 sind in einer sehr eisenreichen Probe Quarzkörner zu erkennen, die in einer Al^{3+} -haltigen Matrix von einem massiven Eisenoxid-Zement umgeben sind.

Entlang von Rissen, die die Tonmatrix durchziehen, gibt es großflächige Anreicherungen von Gips und Siderit (Abb. 6.46). Teilweise sind die Risse mit beiden Mineralen gefüllt.

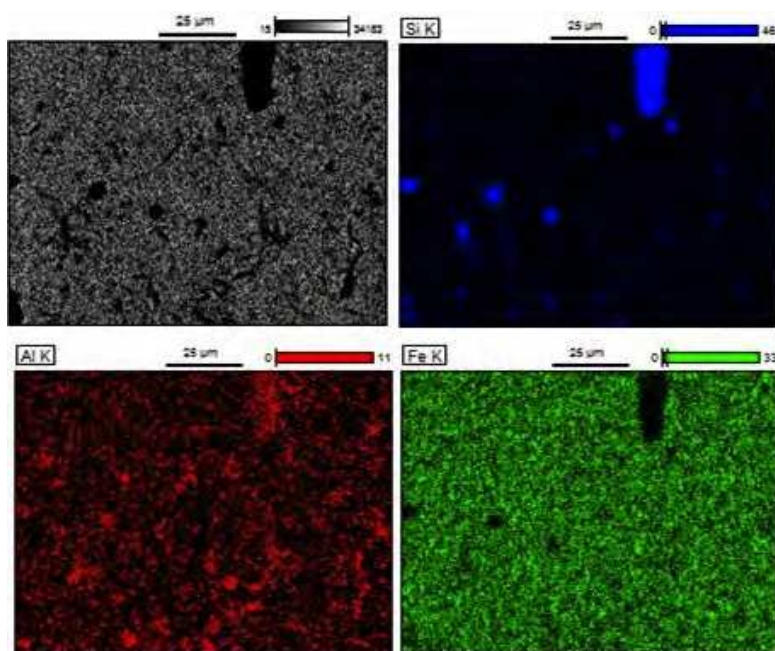


Abbildung 6.45: REM-Aufnahme und Elementverteilungen eines eisenreichen Zementes; Profil 8, Probe 3.

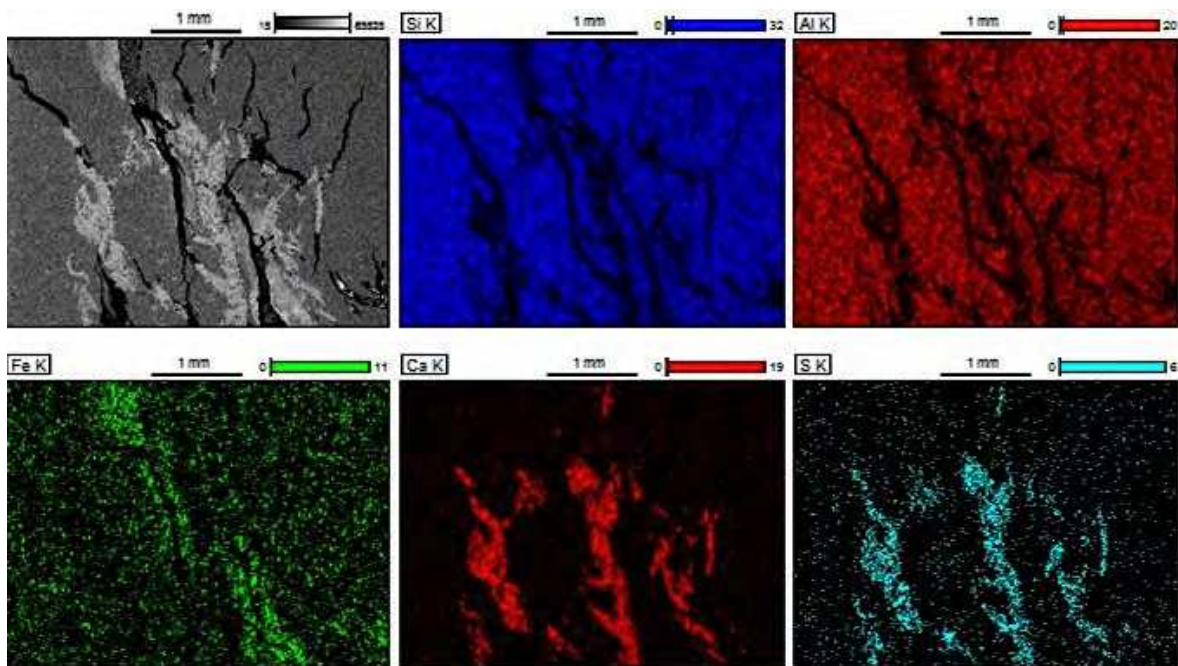


Abbildung 6.46: REM-Aufnahme und Elementverteilungen von Gipsanreicherungen in Tonmatrix; Profil 8, Probe 2.

6.3.6 Nasschemische Bestimmung von Eisen

Oxalat-extrahierbares Eisen (Fe_o ; Schwertmann, 1964) repräsentiert schlecht kristalline Eisen(hydr)oxide. Die gesamte Menge an Eisen(hydr)oxiden wurde durch die Extraktion mit einer Dithionit–Citrat–Bikarbonat-Lösung (Fe_d) nach Mehra und Jackson (1960), die auch kristalline Fe-Oxide wie Goethit oder Hämatit mit einschließt, bestimmt.

Newe (2012) bestimmte an vier Toneisensteinellipsoiden und an einem Toneisensteinblock die Fe_o - und Fe_d -Werte. Wie in Abbildung 6.47 gezeigt, gibt es keine Korrelationen zwischen Fe_o bzw. Fe_d und Goethit, Hämatit und Siderit, da selektive chemische Extraktionen von Eisen nicht immer mineralspezifisch sind (Cornell und Schwertmann, 1996; Mansfeldt *et al.*, 2012; Sah und Mikkelsen, 1989).

Lediglich für den Farbwert L^* (siehe Abschnitt 6.4.1 auf Seite 126) versus den Hämatitgehalt gibt es eine signifikante Korrelation, wenn Proben aus den Randbereichen der vier untersuchten Toneisensteinellipsoiden nicht berücksichtigt werden. Fe_o bzw. Fe_d korrelieren zudem weder mit den Sideritgehalten (Abb. 6.48) noch mit der Summe an *Fe-Mineralen* noch mit den Tonmineralanteilen. Gemäß Pentráková *et al.* (2013) kann Dithionit strukturell gebundenes Eisen fast vollständig aus quellfähigen Tonmineralen reduzieren. Leider wurde in der Arbeit nicht die Farbänderung nach der jeweiligen Extraktion bestimmt, sodass keine Beziehungen zu visuell sichtbaren Pigmentgehalten geprüft werden konnten.

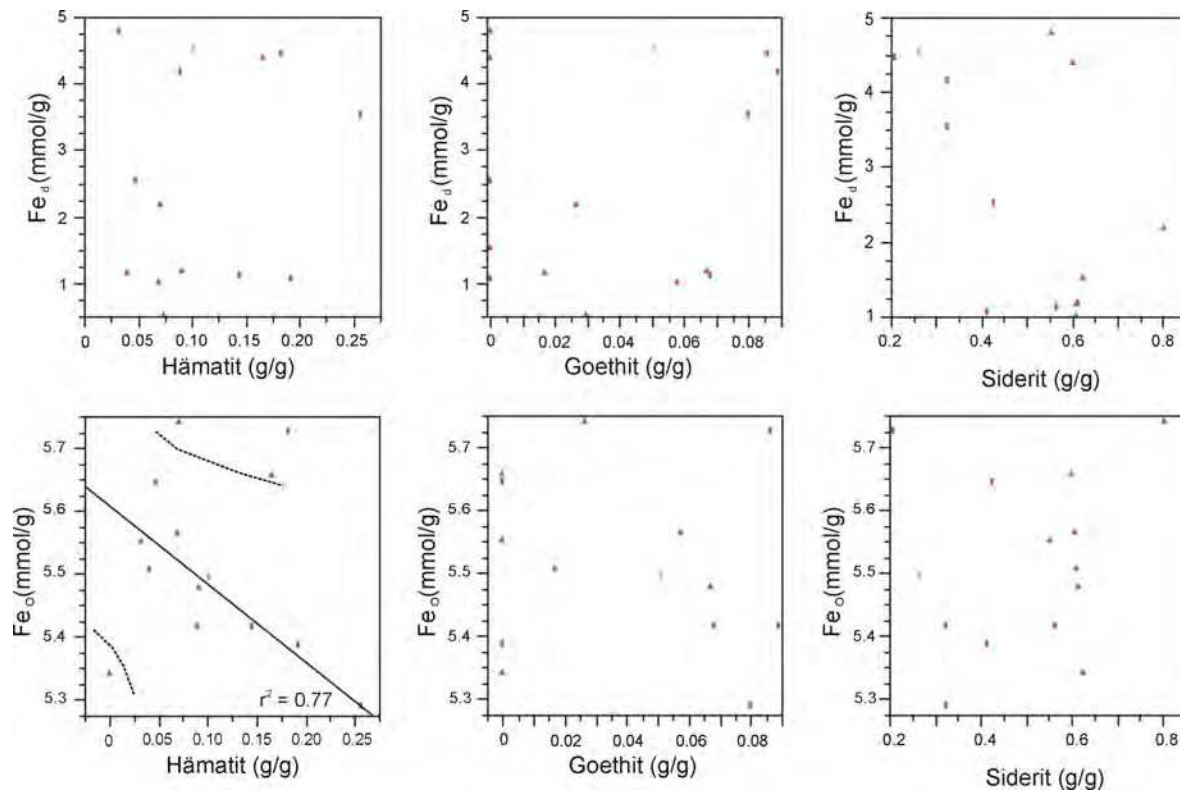


Abbildung 6.47: Bestimmung von Natriumdithionit- und Oxalsäure-löslichem Eisen. Bei der Regression wurden Proben aus den Randbereichen der vier untersuchten Toneisensteinellipsoiden nicht berücksichtigt. Chemische Daten aus Newe (2012); 15 Proben.

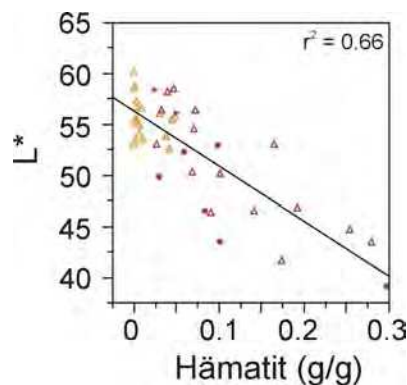


Abbildung 6.48: Farbwert L^* (Newe, 2012) versus Hämatitgehalte; 42 Proben.

6.3.7 Isotopenanalyse

In Abbildung 6.49 sind die Signaturen der $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ - und $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ -Isotope für Toneisensteine geplottet. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sind mit dem Fraktionierungsfaktor nach Carothers *et al.* (1988) korrigiert. Für Sideritkonkretionen liegen keine Werte der $\delta^{18}\text{O}$ -Isotope vor. Die Verteilung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ist für Sideritkonkretionen und Toneisensteine in einem Balkendiagramm dargestellt (Abb. 6.49).

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Isotope haben eine gering variierende Zusammensetzung mit Werten von durchschnittlich $\delta^{18}\text{O}$ -28.2 ‰ (-26.6 bis -29.2 ‰). In den zonierten Toneisensteinellipsoiden gibt es sowohl eine Anreicherung als auch eine Abreicherung an ^{18}O von den Kernen (blaue Symbole) zu den Randbereichen (grüne Symbole). In dem Toneisenstein (Profil 3, Probe 89) mit der größten Variation an ^{18}O kommen die geringste Variation an ^{13}C und die größten Anteile an

Hämatit und Goethit vor. Auch bei ^{13}C gibt es keinen einheitlichen Trend bezüglich einer An- bzw Abreicherung in Richtung der Kerne bzw. Randbereiche.

Anhand der $\delta^{13}\text{C}$ -Isotope können zwei Cluster unterschieden werden. Tendenziell bilden Sideritkonkretionen ein Cluster mit niedrigen $\delta^{13}\text{C}$ -Werten, die zwischen -3.68 und $+2.86$ ‰ liegen. Das Cluster mit den höheren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten zwischen $+5.45$ und $+8.61$ ‰ setzt sich überwiegend aus Toneisensteinen zusammen.

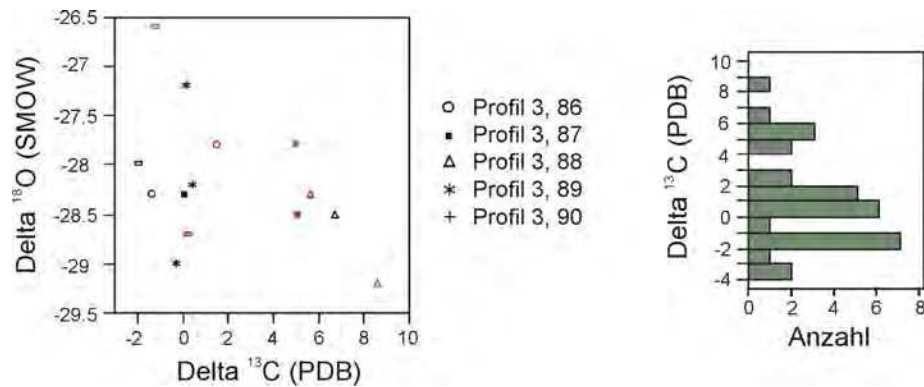


Abbildung 6.49: **Links:** Signaturen der $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Isotope von Toneisensteinen; 14 Werte. **Rechts:** Verteilungsdiagramme der $\delta^{13}\text{C}$ -Isotope von Sideritkonkretionen und Toneisensteinen; 31 Werte.

6.4 Geophysikalische Messungen

In Abbildung 6.50 sind den lithologischen Einheiten charakteristische Merkmale der Routinemessungen zugeordnet. Die Daten von geophysikalischen Bohrlochmessungen des elektrischen Widerstandes, der natürlichen Radioaktivität (*GammaRay*) und der Dichte lassen eine eindeutige Zuordnung zu den relevanten Lithologien Ton, Schluff, Sand oder Kohle zu.

Tonhorizonte können durch die natürliche Radioaktivität (*Spectral Gamma-Ray*) gut identifiziert werden. Tone haben die höchsten API-Werte⁸ mit (70-120 gAPI). Mit zunehmender Korngröße nimmt der API-Wert ab: Schluff = 40-70 gAPI, fluviatile Sande/Kiese = 30-40 gAPI, marine Sande = 0-10 gAPI und Kohle = 0-5 gAPI.

Der elektrische Widerstand nimmt entsprechend der Korngröße zu: Ton (5 – 15 Ωm); Schluff (15 – 40 Ωm); wasserführende Sande und Kiese (50 – 75 Ωm); entwässerte Sande und Kiese (75 – 150 Ωm). Für Kohlehorizonte sind Werte zwischen 15 und 35 Ωm charakteristisch.

Die geringsten Dichtewerte hat Kohle mit 1.13 – 1.20 g/cm³. Sand, Kies und Ton weisen vergleichbare Werte zwischen 1.8 und 2.1 g/cm³ auf. Die Dichte von Ton- und Schluffstein liegt über 2.5 g/cm³. Insgesamt liegen im Braunkohlerevier für die Lockersedimente verhältnismäßig hohe Dichtewerte vor.

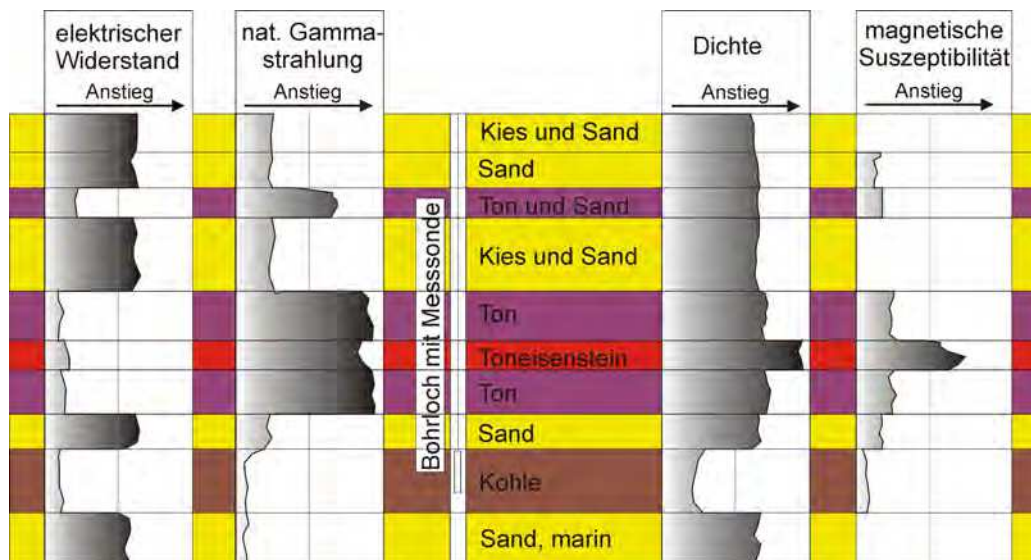


Abbildung 6.50: Idealisierte Korrelation von elektrischer Widerstands-, *Gamma-Ray*-, Dichte- und magnetischer Suszeptibilitätskurve (letzteres von Kies und marinem Sand nicht bestimmt) mit lithologischen Angaben (RWE Power AG; ergänzt).

Mit dem ITRAX-Bohrkernscanner ist die Anfertigung einer Radiographie, von der (1) die Dichte abgeleitet werden kann und (2) mögliche Sedimentstrukturen in den Kernen sichtbar gemacht werden können, möglich. Aufgrund des hohen Verdichtungsgrades und des großen Durchmessers der Kerne konnte diese Funktion aber nicht angewendet werden.

6.4.1 Farbensprache

An Proben des Referenzprofils, des Profils 3 sowie an oberflächlich präparierten Bohrkernen der Profile 4 und 5 wurden Farbmessungen durchgeführt (Abb. 6.51). Die Farbmessungen erfolgten hochauflösend in 1 cm-großen Abständen.

⁸ API = American Petroleum Index ; Eicheinheit ist ein Betonblock mit ⁴⁰K=0.407 g/g, ²³²Th=24.2 µg/g und ²³⁸U=13.1 µg/g. Die Aktivitätsdifferenz zu einer K-, Th- und U-freien Probe ist als 200 gAPI-Einheiten definiert; µg/g = ppm; g = *gamma-ray*/Radioaktivität

Aus der signifikanten Korrelation der Helligkeit L^* mit dem Farbabstand E_{ab}^* ⁹ geht hervor, dass die Gesamtfarbvariation vom Grauwert der Proben bestimmt wird. Die Toneisensteine zeigen zudem einen minimalen Einfluss des Rot-Farbanteils a^* (Abb. 6.52). Dies zeigt sich bei der Gegenüberstellung der Helligkeit L^* versus dem Rot/Grün-Farbanteil a^* bzw. dem Blau/Gelb-Farbanteil b^* . Der Einfluss von a^* an der Gesamtfarbvariation ergab zwar keine linearen Korrelationen die zur Identifizierung von sideritischen Tönen führen, aber tendenziell können Toneisensteinen Farbanteile mit $a^* \geq 4$ zugeordnet werden.

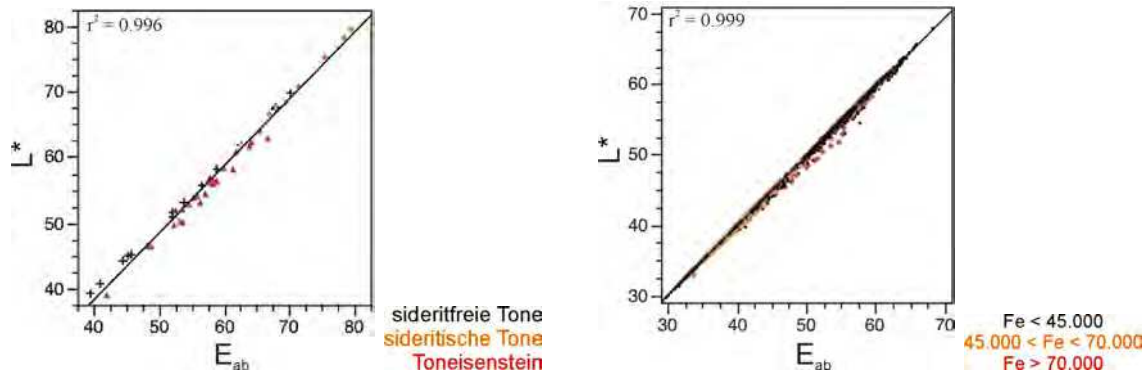


Abbildung 6.51: Korrelation der Helligkeit (L^*) versus Farbabstand (E_{ab}^*): **links** Referenzprofil und Profil 3, 49 Proben (Handmessungen); **rechts** Profile 4 und 5, 3388 Werte (Bohrkernscanner).

Auch bei den Messdaten der Bohrkerns besteht eine signifikante Korrelation zwischen der Helligkeit L^* und dem Farbabstand E_{ab}^* (Abb. 6.51). Die Gesamtfarbvariation wird vom Grauwert der Proben bestimmt. Bei den bivariaten Darstellungen von L^* versus a^* bzw. b^* wurden keine signifikanten Abhängigkeiten gefunden. Eine Zuordnung der Farbanteile mit $a^* \geq 4$ zu Toneisensteinen ist zwar wie bei den Einzelproben gegeben, aber nicht ausschließlich auf Toneisensteine beschränkt (Abb. 6.53).

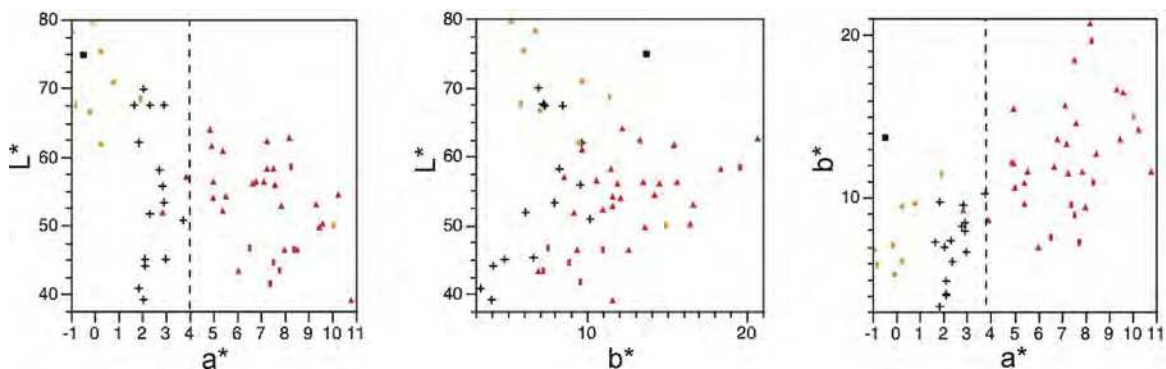


Abbildung 6.52: Farbmessungen an Proben des Referenzprofils und des Profils 3. Korrelation von L^* versus a^* bzw. b^* und Korrelation von a^* versus b^* ; 49 Proben.

Da es zu den hochaufgelösten Messwerten keine entsprechenden, hochaufgelösten Daten bezüglich der Sideritgehalte gibt, werden für Toneisensteine relative Fe-Gehalte ≥ 70000 ¹⁰ und für sideritische Sedimente relative Fe-Gehalte zwischen 45000 und 70000 angenommen (Abschnitt 6.3.4 auf Seite 118).

⁹ $E_{ab}^* = \sqrt{(L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2}$

¹⁰ relative Einheiten; dimensionslos, weil keine Kalibrierung erfolgte

6 Ergebnisse

Im Anhang (Abb. 8.16, Seite 257) sind die L^* -, a^* -, b^* -Farbprofile des Profils 4 dargestellt. Toneisensteine, Kohle und humose Tone können eindeutig von Tonen abgegrenzt werden.

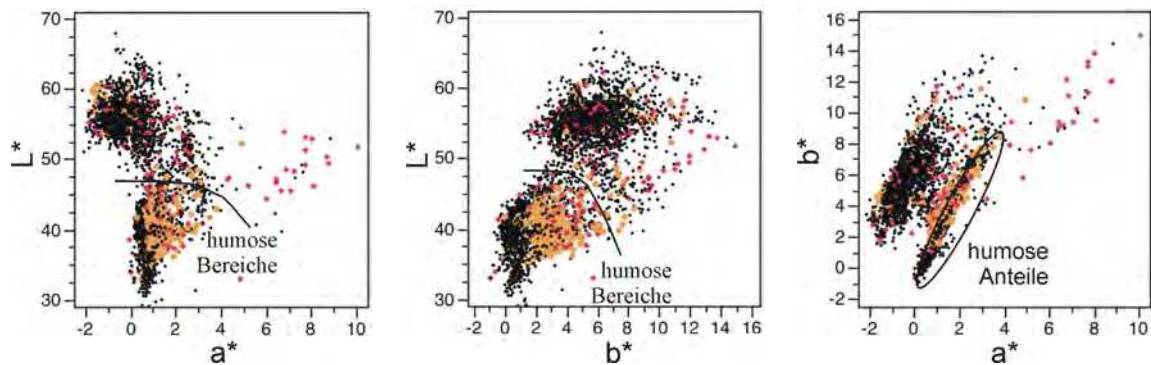


Abbildung 6.53: Farbmessungen präparierter Bohrkern der Profile 4 und 5. Korrelation von L^* versus a^* sowie der Korrelation von a^* mit b^* ; 3388 Werte.

6.4.2 Magnetische Suszeptibilität

Die signifikante Korrelation zwischen der magnetischen Suszeptibilität und den Sideritgehalten (Abb. 6.54) zeigt, dass keine anderen ferri- oder paramagnetischen Phasen zu der Suszeptibilität beitragen. Siderit kann daher mit den magnetischen Messungen identifiziert werden. In Abbildung 6.55 sind die Messwerte eines Bohrkerns vergleichend mit dem Bohrkernfoto dargestellt. Werte der magnetischen Suszeptibilität $> 10 \cdot 10^{-6} \text{ m}^{-3}$ stimmen mit dem Vorkommen von Sideritkonkretionen überein ($r^2 = 0.94$; Achsenabschnitt = 9.26 ± 2.69). Die Siderite können oberflächlich sichtbar bzw. in der Tonmatrix verteilt sein.

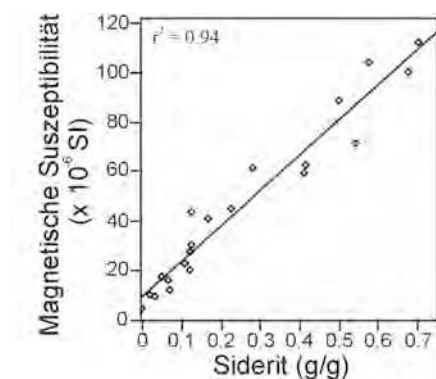


Abbildung 6.54: Korrelation von magnetischer Suszeptibilität versus Sideritgehalt; 21 Proben.

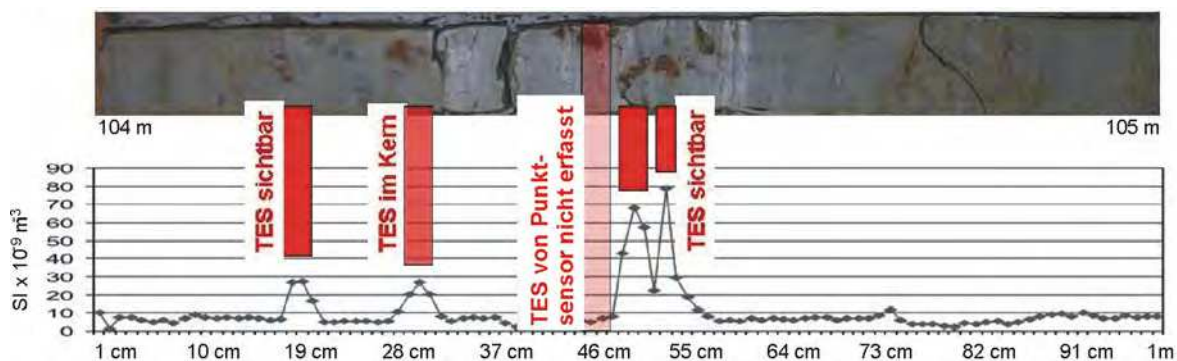


Abbildung 6.55: Korrelation von magnetischer Suszeptibilität versus Siderit am Beispiel eines Bohrkerns; Profil 4, Teufe: -228.00 bis -228.75 m NN.

6.4.3 Spektral induzierte Polarisation

Nach vielversprechenden Testmessungen eines siltigen Tones, eines sideritischen Tones und eines Toneisensteins wurden in einer Bachelorarbeit durch Brunner (2012) weitere Versuche zur spektral induzierten Polarisation (SIP-Messungen) durchgeführt. Von Bohrkernen wurden anhand von Daten aus Gamma-Dichtemessungen¹¹ und makroskopischer Ansprache Proben ausgewählt, um repräsentative Daten für Tone, sideritische Tone und Toneisensteine zu erhalten. Nach den SIP-Messungen wurden die Proben auf ihre mineralogische Zusammensetzung untersucht.

Die Phasen Z_m ändern sich abhängig von der Wassersättigung (Abb. 6.56). Bei gesättigten Proben sind die Phasenverschiebungen am geringsten, während die teilgetrockneten Proben¹² speziell für den sideritischen Ton die höchsten Phasenverschiebungen ergaben.

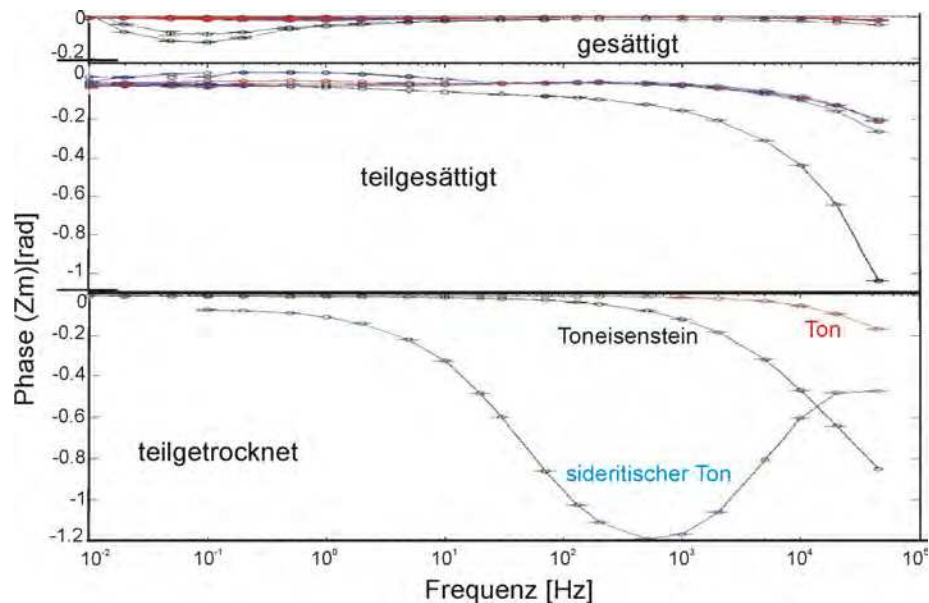


Abbildung 6.56: Vergleich der frequenzabhängigen Phasenverläufe von voll-, teilgesättigten bzw. teilgetrockneten Proben (Sättigungsgrad ≈ 0.90 bzw. < 0.90); rot = Ton, blau = sideritischer Ton, schwarz = Toneisenstein; die Kurven sind für Hin- und Rückmessung aufgetragen (Brunner, 2012, geändert).

Der Phasenverlauf der gesättigten Proben zeigt bei Frequenzen um 100 Hz Maxima, die in Abbildung 6.57 vergrößert dargestellt sind. Ein signifikanter Einfluß des Sideritgehaltes auf den SIP-Effekt zeigt sich erst bei Gehalten > 0.7 g/g, womit eine Differenzierung zwischen Tonen und siderithaltigen Tonen nicht möglich erscheint.

Die Messkurven zeigen zwischen Hin- und Rückmessung (von niedrigen Frequenzen zu höheren und wieder zurück) mit der Versuchsdauer unterschiedliche Werte für die Phase und den Widerstand. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Probenkörper mit Wasser, welches mit 1 mS/cm eine doppelt so hohe elektrische Leitfähigkeit wie die Elektrolytlösung in der Messzelle (elektrische Leitfähigkeit von 500 mS/cm) hatte, gesättigt wurden. Diese Konzentrationsunterschiede zwischen der Porenlösung und der Außenlösung führen zu einem osmotischen Fluidfluß, der zu nichtstationären Bedingungen während der Messungen führt.

¹¹ Messungen erfolgten mit einem Multi Sensore Core Logger am Institut für Geophysik der RWTH Aachen

¹² Die Proben trockneten während der Lagerung teilweise aus.

6 Ergebnisse

Aus dem Real- und dem Imaginärteil des frequenzabhängigen Widerstands kann gemäß

$$\rho(\omega) = K \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \text{Re}[\rho(\omega)] + \text{Im}[\rho(\omega)] \quad (6.1)$$

der spezifische Widerstand $\rho(\omega)$ berechnet werden. Bei dem Realteil Re sind Speisestrom und Spannung in Phase, bei dem Imaginärteil Im sind Speisestrom und Spannung um 90° phasenverschoben (Radic, 2005). K ist der Konfigurationsfaktor, der von der Messanordnung abhängig ist. Gemäß der Dipol-Dipol Anordnung (Abb. 6.58)) berechnet sich der Konfigurationsfaktor K wie folgt

$$K = \phi n(n+1)(n+2)a. \quad (6.2)$$

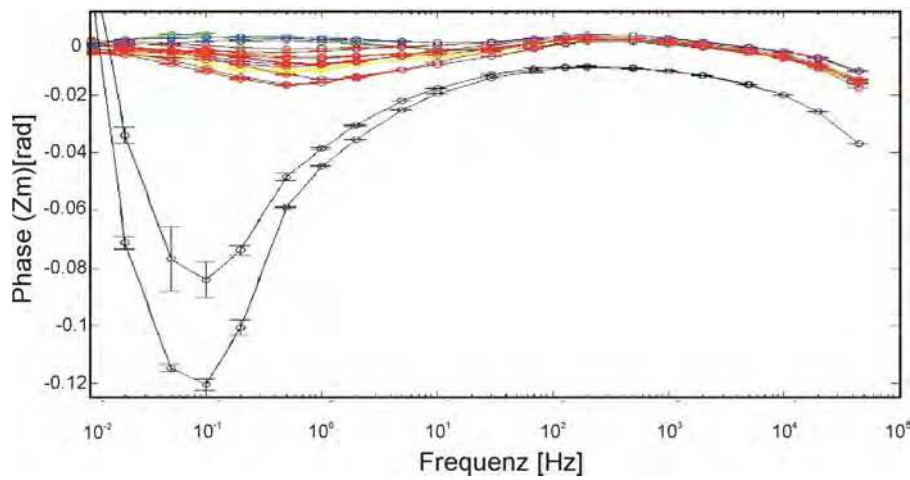


Abbildung 6.57: Frequenzabhängige Phasenverläufe von vollgesättigten Proben, die Sideritgehalte sind anhand der Farben dargestellt: rot = 0–0.04 g/g, gelb = 0.06 g/g, blau = 0.11 g/g, grün = 0.26 g/g und schwarz = 0.73 g/g; die Kurven sind für Hin- und Rückmessung aufgetragen (Brunner, 2012).

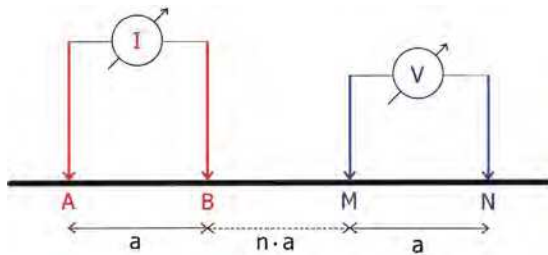


Abbildung 6.58: Bei der Dipol-Dipol Anordnung wird an den Elektroden A und B ein Strom eingespeist und bei den Elektroden M und N die Spannung gemessen. Der Dipolabstand $n \cdot a$ ist ein ganzzahliges Vielfaches des Elektrodenabstandes a .

In der Auftragung des nach Gleichung 6.1 berechneten spezifischen Widerstandes versus der Frequenz für gesättigte Proben ist der Toneisenstein durch einen deutlich höheren Widerstand von den anderen Proben zu unterscheiden (Abb. 6.59). Bei geringen Sideritgehalten ist wie beim SIP-Effekt auch keine Unterscheidung zwischen sideritfreien und siderithaltigen Proben möglich.

Die imaginäre Leitfähigkeit σ^* berechnet sich aus dem Quotienten der Phasenverschiebung ϕ und dem Betrag des spezifischen Widerstandes ρ :

$$\sigma^* \approx \frac{\phi}{\rho(0)}. \quad (6.3)$$

Die imaginäre Leitfähigkeit σ^* nimmt mit abnehmender Korngröße zu (Klitzsch, 2004) und ermöglicht daher eine Unterscheidung zwischen Ton, Silt und Sand. Die Phase Z_m hat ihr Maximum bei mittleren Korngrößen (Feinsand, Schluff) und nimmt bei kleineren bzw. größeren Korngrößen bzw. Poren ab. Dadurch können je einem Wert der Phase zwei verschiedene Lithologien zugeordnet werden. Bei kleiner werdender Korngröße nimmt der Porenradius ab und der Einfluss der Membranpolarisation am IP-Effekt wird geringer, während der Einfluss der Elektrodenpolarisation zunimmt.

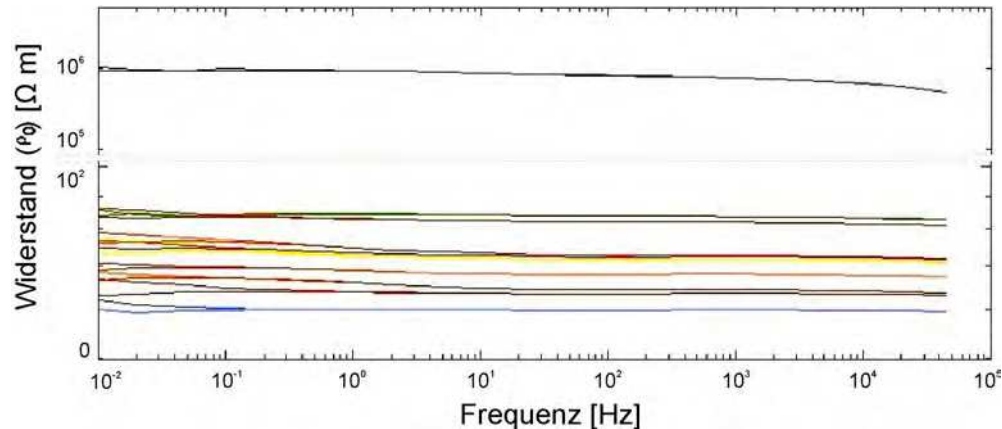


Abbildung 6.59: Frequenzabhängige Widerstandsverläufe vollgesättigter Proben (Hin- und Rückmessung), die Sideritgehalte sind farbig dargestellt: rot = 0–0.04 g/g, gelb = 0.06 g/g, blau = 0.11 g/g, grün = 0.26 g/g, schwarz = 0.73 g/g. Man beachte die Teilung der Y-Achse (Brunner, 2012).

In Abbildung 6.60 ist die imaginäre Leitfähigkeit σ^* gegen den Sideritgehalt aufgetragen. Hieraus lässt sich kein Zusammenhang zwischen dem Sideritgehalt der Tone und der imaginären Leitfähigkeit σ^* ableiten. Der Toneisenstein ist hingegen, wie bei den anderen Parametern schon gezeigt, eindeutig von den Tönen zu unterscheiden.

Der spezifische Widerstand $\rho(0)$ korreliert bei den Tönen signifikant mit dem Sideritgehalt (Abb. 6.60). Der Unterschied der Proben mit den höchsten Sideritgehalten von ≈ 0.7 g/g besteht darin, dass die (auf der Korrelationsgerade liegende) Probe mit dem geringeren Widerstand eine cm-große Sideritkonkretion in einer tonigen Matrix enthielt. Die Probe mit dem höchsten Widerstand ist ein massiver Toneisenstein. Die räumliche Verteilung der (nicht) leitfähigen Komponenten spielt für die elektrische Leitfähigkeit offenbar eine wichtige Rolle.

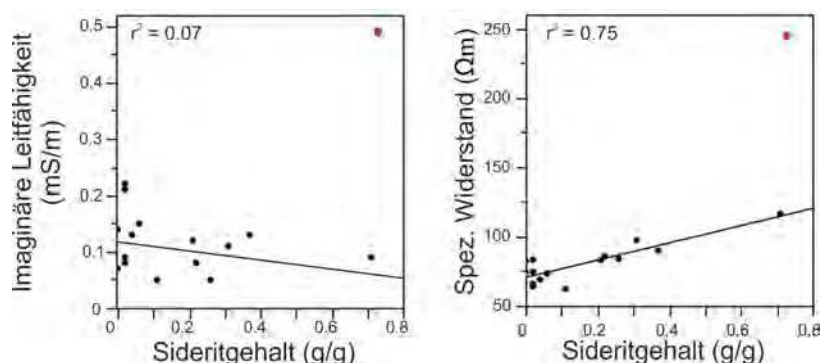


Abbildung 6.60: A) Imaginäre Leitfähigkeit σ^* versus Sideritgehalt; B) Spezifischer Widerstand ρ_0 versus Sideritgehalt; schwarze Punkte = Tone, roter Punkt = Toneisenstein. Bei der Korrelation ist der Toneisenstein nicht berücksichtigt.

6.4.4 Geoelektrische Tomographie

Auf der 5. Sohle Tief wurden in der Nähe der Nordrandböschung (Abb. 2.15 auf Seite 26) mehrere SIP-Profilmessungen durchgeführt. In der Bachelorarbeit von Houben (2012) sollte die SIP-Methode in situ auf ihre Eignung zur Sideritdetektion überprüft werden. Es wurde das Prinzip der geoelektrischen Tomographie angewendet.

Anhand sichtbarer Toneisensteinvorkommen wurde in der Arbeitsböschung auf der 6. Sohle Nord ein Bereich für die Testmessungen ausgesucht. Auf dem Planum des Testfeldes wurden von Houben (2012) entlang einer insgesamt 200 m langen Profillinie fünf Messprofile mit unterschiedlichen Auslagen aufgenommen. Diese variieren (1) in der Länge der Auslage, (2) dem Elektrodenabstand und (3) der Position entlang der Messstrecke (Abb. 6.61). Die Schnittlage Hambach 1 hat mit 40 m die kürzeste Auslage und mit 2 m den kürzesten Elektrodenabstand, während bei den Schnittlagen Hambach 2, 5 und 6 die Elektrodenabstände und die Auslagen jeweils doppelt so groß waren. Die Eindringtiefe liegt bei der Schnittlage Hambach 1 für die beste Auflösung bei ca. 8 m und für die Schnittlagen Hambach 2, 5 und 6 bei ca. 10 bis 14 m.

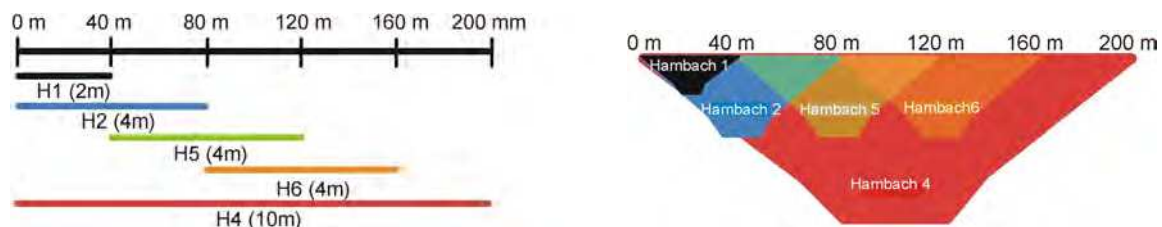


Abbildung 6.61: Schematische Darstellungen der SIP-Messanordnungen und der Profilstrecken mit den entsprechenden Elektrodenabständen sowie der erfassten Bereiche (Houben, 2012).

Die Phasenverschiebungen für die Messungen der Schnittlagen Hambach 1, 2, 5 und 6 zeigen im oberflächennahen Bereich generell niedrige Werte von 3–5 mrad (Abb. 6.62). Nach unten hin nehmen bei allen vier Messungen die Messwerte zu. Bei einer Teufe von etwa 10 m liegen die Phasen bei über 10 mrad. Auffallend ist bei der Schnittlage Hambach 2 im mittleren Abschnitt ein Bereich mit höheren Phasen (7–11 mrad) in größerer Teufe. Dieser ist auch bei der Schnittlage Hambach 5, im Überlappungsbereich zur Schnittlage Hambach 2, zu erkennen.

Das gleiche Verteilungsmuster der vier Abschnitte zeigt sich ebenfalls im Inversionsergebnis der zusammengesetzten Messungen der Schnittlagen Hambach 2, 5 und 6 (Abb. 6.63).

In Abbildung 6.64 ist das Inversionsergebnis der zusammengesetzten Profile der Schnittlagen Hambach 1, 2, 4, 5 und 6 für die spezifischen Widerstände dargestellt. Im oberflächennahen Bereich ergibt sich ein hochaufgelöstes Bild mit Informationen aus größerer Teufe (bis zu 50 m unterhalb der Oberfläche). Mit zunehmender Eindringtiefe nimmt die Auflösung ab.

Durch das komplette Profil verläuft an der Oberfläche ein ca. bis zu 10 m mächtiges, hochohmiges Band, welches in der linken Profilhälfte von einem geringmächtigen, niedrigohmigen Bereich überlagert wird und weiter im Südwesten von der Sohle angeschnitten ist. Unter dem hochohmigen (bis zu ca. 200 Ωm) Band liegen die spezifischen Widerstände in der Regel zwischen 10 und 30 Ωm . Ab einer Teufe von etwa 35 m nimmt der spezifische Widerstand zu.

Bei der Schnittlage Hambach 1 ergibt sich bei der Inversion des spezifischen Widerstandes mit knapp 10 m eine etwas größere Eindringtiefe als bei der Phase (Abb. 6.65). Im oberflächennahen Bereich liegen in der linken Profilhälfte für einen ca. 1.5 m mächtigen Abschnitt die spezifischen Widerstände zwischen 15 und 20 Ωm . Dieser Abschnitt wird in der rechten Hälfte geringmächtiger und taucht ab. Unter diesem Bereich folgt ein etwa drei Meter mächtiges, hochohmiges (bis zu ca. 200 Ωm) Band, das sich über die gesamte Profillänge erstreckt. Der gesamte untere Bereich ist mit zunehmender Teufe durch eine ansteigende Leitfähigkeit gekennzeichnet.

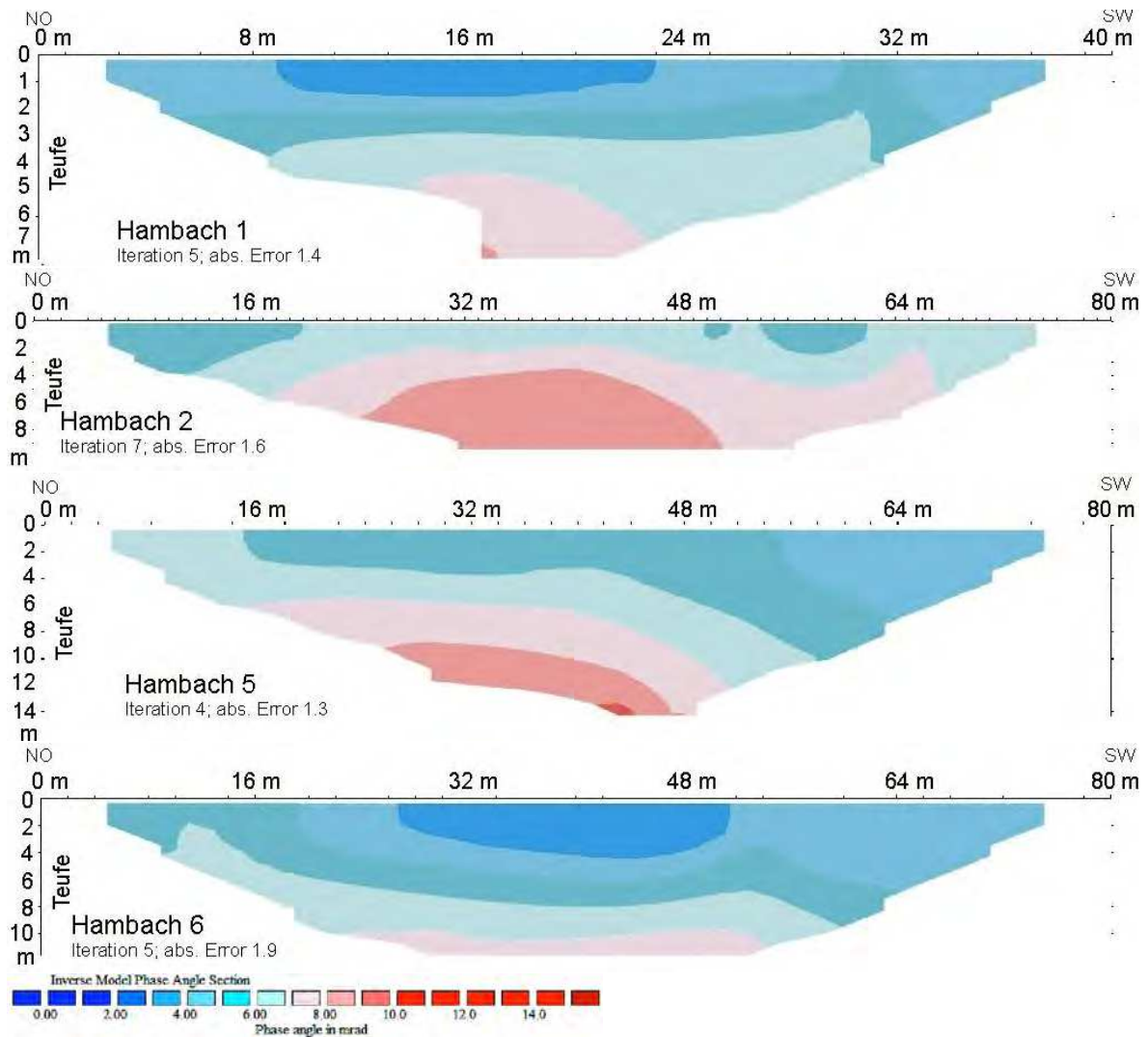


Abbildung 6.62: Inversionsergebnisse der Phasen der Messungen der Schnittlagen Hambach 1, 2, 5 und 6; Auslage: 80 m (Schnittlage Hambach 1: 40 m), Elektrodenabstand: 4 m (Schnittlage Hambach 1: 2 m), Frequenz: 2.5 Hz (Houben, 2012).

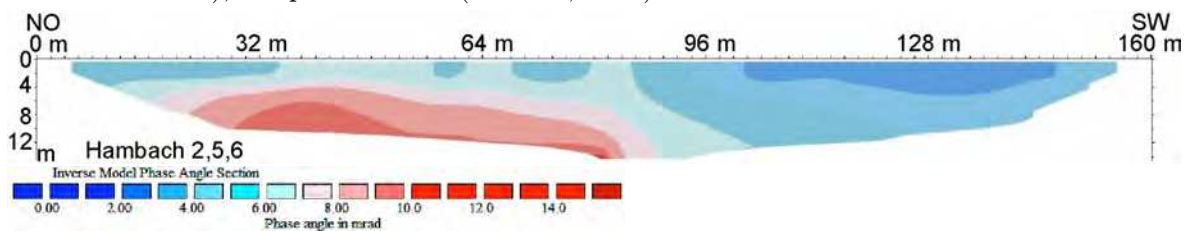


Abbildung 6.63: Inversionsergebnis der Phasen der zusammengesetzten Schnittlagen Hambach 2, 5 und 6; gesamte Auslage: 160 m, Elektrodenabstand: 4 m, Frequenz: 2.5 Hz (Houben, 2012).

In Abbildung 6.66 ist das Inversionsergebnis der Schnittlage Hambach 4 den zusammengesetzten Schnittlagen Hambach 2, 5 und 6 für die imaginäre Leitfähigkeit gegenübergestellt.

Das Inversionsergebnis der imaginären Leitfähigkeit der Schnittlage Hambach 4 ist in Abbildung 6.67 dargestellt. Es gibt Parallelen mit den entsprechenden Widerstandsverläufen. Bei hohen spezifischen Widerständen ist die imaginäre Leitfähigkeit gering (0.04 - 0.2 mS/m im oberflächennahen Bereich). Bereiche mit niedrigen spezifischen Widerständen sind mit 0.6 - 1.0 mS/m durch höhere imaginäre Leitfähigkeiten gekennzeichnet. Bei Meter 40 liegen in einer Teufe von etwa 20 m die Werte über 1.0 mS/m.

6 Ergebnisse

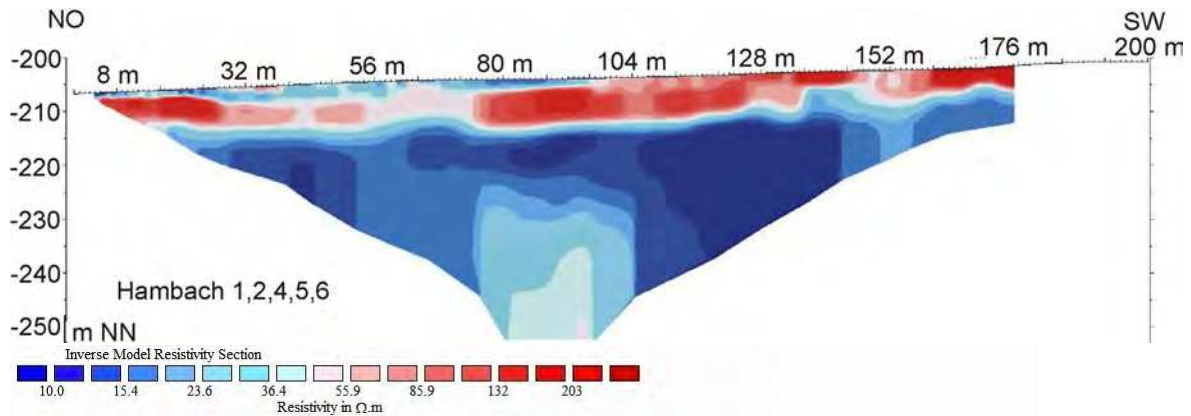


Abbildung 6.64: Inversionsergebnis des spezifischen Widerstandes der zusammengesetzten Messungen der Schnittlagen Hambach 1, 2, 4, 5 und 6; gesamte Auslage: 200 m, Elektrodenabstand: 2 m für Schnittlage Hambach 1, sonst 4 m, Frequenz: 2.5 Hz (Houben, 2012).

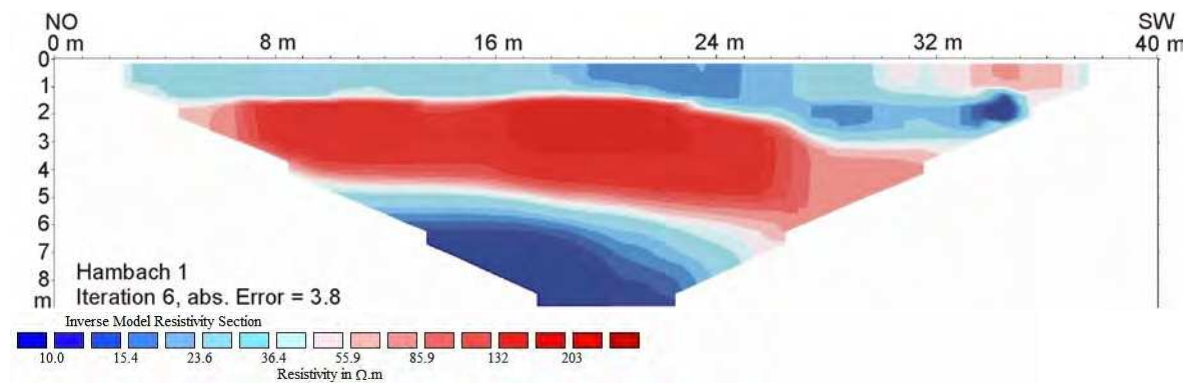


Abbildung 6.65: Inversionsergebnis des spezifischen Widerstandes der Schnittlage Hambach 1; Auslage: 40 m, Elektrodenabstand: 2 m, Frequenz: 2.5 Hz (Houben, 2012).

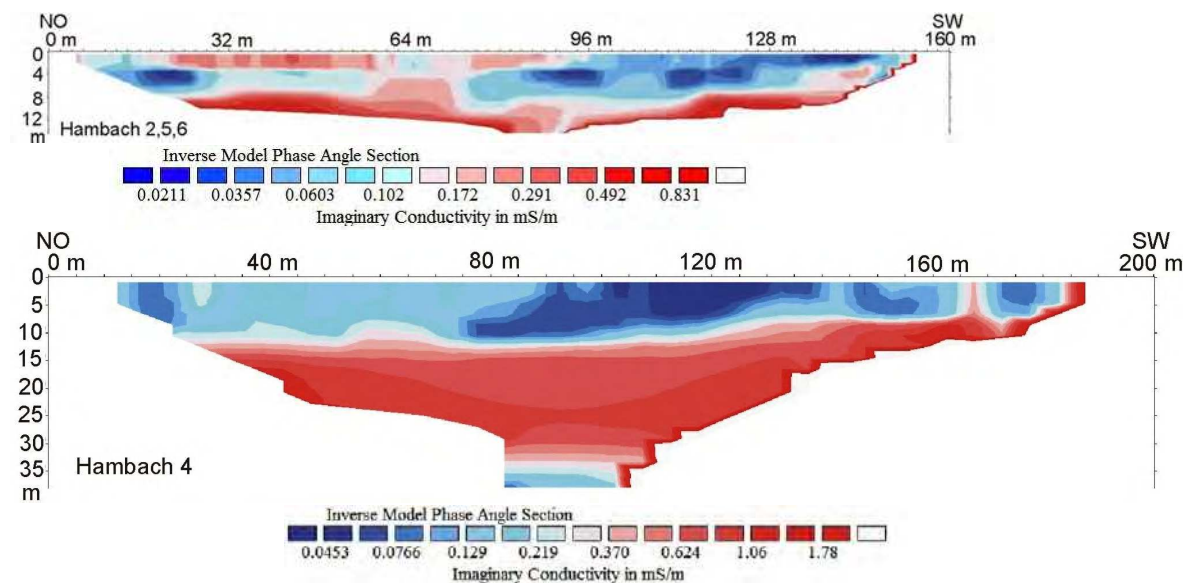


Abbildung 6.66: Inversionsergebnis der imaginären Leitfähigkeit der zusammengesetzten Schnittlagen Hambach 2, 5 und 6 im Vergleich mit Hambach 4; gesamte Auslage: 160 m (200 m für die Schnittlage Hambach 4), Elektrodenabstand: 4 m (10 m für die Schnittlage Hambach 4), Frequenz: 2.5 Hz (Houben, 2012).

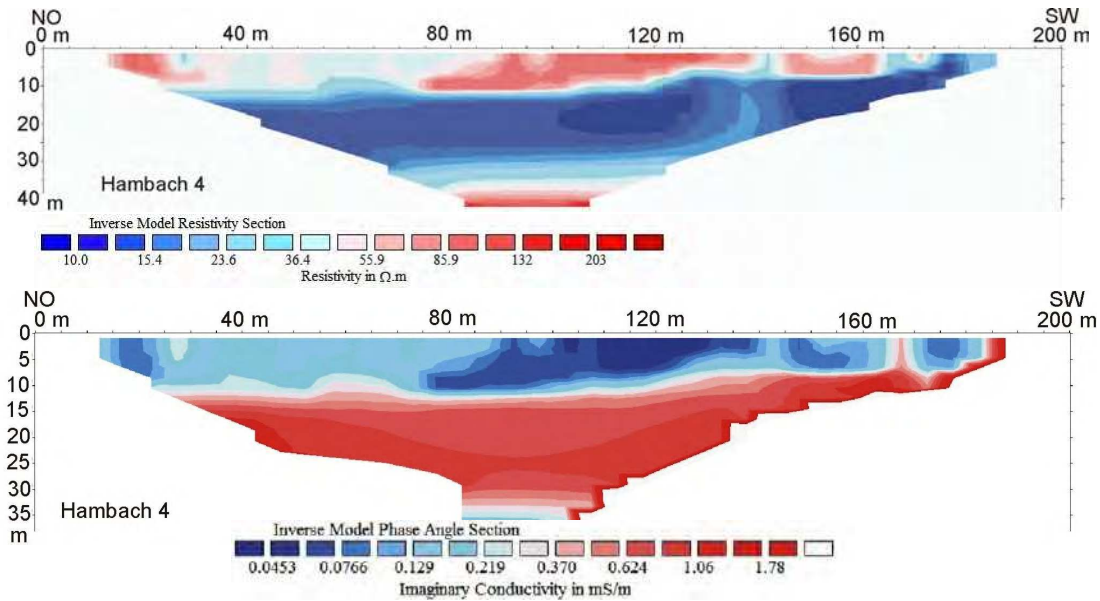


Abbildung 6.67: Inversionsergebnis des spezifischen Widerstandes und der imaginären Leitfähigkeit der Schnittlage Hambach 4; Auslage: 200 m, Elektrodenabstand: 10 m, Frequenz: 2.5 Hz (Houben, 2012).

Für eine bessere Auflösung der imaginären Leitfähigkeit ist diese in Abbildung 6.68 für die zusammengesetzten Messungen der Schnittlagen Hambach 2, 5 und 6 dargestellt.

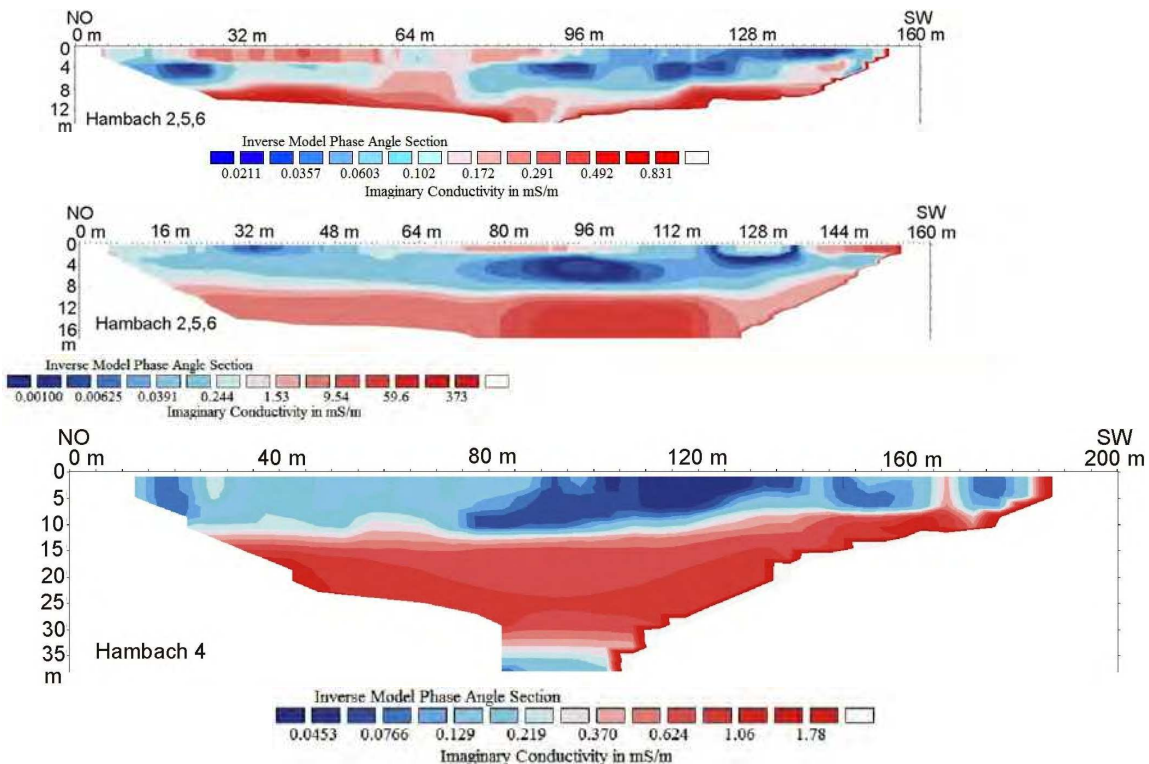


Abbildung 6.68: Inversionsergebnis der imaginären Leitfähigkeit der zusammengesetzten Schnittlagen Hambach 2, 5 und 6 im Vergleich mit Schnittlage Hambach 4; gesamte Auslage: 160 m (200 m für Schnittlage Hambach 4), Elektrodenabstand: 4 m (10 m für Schnittlage Hambach 4), Frequenz: 2.5 Hz (oben, unten) bzw. 1000 Hz (Mitte); (Houben, 2012).

Im Nordosten des Profils (bis Meter 96) ist der oberflächennahe Bereich durch leicht erhöhte imaginäre Leitfähigkeiten (0.1 - 0.3 mS/m) gekennzeichnet. Im Teufenbereich zwischen 4 - 8 m liegt die imaginäre Leitfähigkeit zwischen 0.02 und 0.1 mS/m. Im untersten Profilabschnitt steigt die imaginäre Leitfähigkeit wieder an. Sie liegt bei etwa 0.8 mS/m.

Im Anhang 8.17 sind die Inversionsergebnisse der zusammengesetzten Schnittlagen Hambach 1, 2, 4, 5 und 6 für die spezifischen Widerstände und die imaginäre Leitfähigkeit dem Böschungsfoto gegenübergestellt.

6.5 Auswertung des Lagerstättenmodells

Die Auswertung der faziellen Ausbildung und Verbreitung des basalen Horizontes 7A der *Inden-Schichten* im Untersuchungsgebiet erfolgte auf der Datenbasis des Lagerstättenmodells. Das Lagerstättenmodell wird hauptsächlich aus der Interpretation von geophysikalischen Bohrlochmessungen und daraus abgeleiteten Bohrprofilen (ggf. mit Bohrkernansprachen) und Tagebauaufmaßen generiert und stetig aktualisiert. Die Güte des Lagerstättenmodells hängt demnach in erster Linie von der Dichte der Bohrungen ab. Dementsprechend nimmt die Genauigkeit, insbesondere für die Darstellung der Toneisenstein-Horizonte, zur Abbaugrenze hin ab. Die Bohrlochdichte nimmt von bereits abgebauten Bereichen mit ungefähr 25 Untersuchungsbohrungen/km² in Richtung des Tagebauvorfeldes mit ca. fünf Untersuchungsbohrungen/km² ab (Abteilung für Lagerstättegeologie, RWE Power AG).

Verbreitung der 7A-Horizonte im Untersuchungsgebiet

Im Folgenden wird die Verbreitung der Ton-, Sand und Toneisenstein-Horizonte im basalen Bereich der *Inden-Schichten* (Horizont 7A) im Nordosten des Tagebaus (Abb. 2.15 auf Seite 26; Abb. 8.1 im Anhang auf Seite 225) mit Hilfe von Mächtigkeitsdarstellungen dargestellt. Der Horizont 7A wird aus bis zu fünf Ton-, bis zu fünf Sand- und bis zu vier Toneisenstein-Horizonten aufgebaut (Abb. 2.16 auf Seite 26). Der Horizont 7A ist im südlichen Tagebaubereich ungefähr 30 bis 40 m mächtig und im nördlichen Bereich in der Regel 40 bis 50 m mächtig ausgebildet. Der Horizont 7A sowie die einzelnen Horizonte haben eine ausgeprägte Mikro-Topographie. Die Horizonte variieren in ihrer Ausbildung, sowohl in der Mächtigkeit als auch in der Verbreitung (Mächtigkeitsdarstellungen im digitalen Anhang). Die tonigen Horizonte dominieren im nördlichen Bereich und die sandigen im südlichen Bereich. Die Darstellung der Toneisenstein-Horizonte beschränkt sich auf den nordöstlichen Bereich und basiert auf der Definition nach dem Lagerstättenmodell: (1) Mächtigkeit größer 20 cm nach Auswertung von Bohrlochgeophysik, Bohrkernen und Tagebauaufmaßen, (2) die Verbreitung beschränkt sich auf die Tonhorizonte der *Inden-Schichten*¹³, und (3) die flächenhafte Darstellung beruht auf der Verbreitung von einzelnen sowie von Abfolgen mehrerer kontinuierlichen und semi-kontinuierlichen Bänken und Lagen, die einen vertikalen Abstand von wenigen dm nicht überschreiten. Diese Definitionen wurden festgelegt, da die Verbreitung von Siderit und Toneisenstein im Untersuchungsbereich nur in tonigen Sedimenten auftrat (im Vergleich hierzu Abschnitt 2.4.2 auf Seite 17). Insgesamt gibt es im Tagebau elf Toneisenstein-Horizonte, wovon vier im untersuchten Horizont 7A vorkommen.

Die Mächtigkeitsdarstellungen der einzelnen 7A-Horizonte sind im digitalen Anhang zusammengestellt. Die vertikale Abfolge der einzelnen Horizonte kann auch aus Bohrprofilen (Anhang 4.2) und Lagerstättenschnitten (im digitalen Anhang) abgeleitet werden.

¹³ im Nordosten des Tagebaus

Verbreitung von Ton und Sand im Horizont 7A

Bis 2005 waren in der südlichen Niederrheinischen Bucht überwiegend sandig ausgebildete Bereiche im Horizont 7A aufgeschlossen. Während des Tagebaufortschrittes war der Horizont 7A bis Anfang des 20. Jahrhunderts überwiegend sandig ausgebildet (u.a. Abraham, 1994; Wutzler, 2000). Seit 2000 nehmen mit dem Tagebaufortschritt die aufgeschlossenen, tonigen Anteile zu und dominieren im nordöstlichen Tagebaubereich seit dem Jahr 2005 den Horizont 7A (Abb. 8.1 auf Seite 225). Bereiche, die komplett aus Tonen aufgebaut sind, können bis über 40 m mächtig sein und liegen im zukünftigen Abbaugelände. Die gleichzeitige Darstellung aufaddierter Mächtigkeiten der fünf Tonhorizonte und der Darstellung der Verbreitung geringmächtiger¹⁴ bzw. nicht abgelagerter Sande gibt Bereiche wieder, in denen der Horizont 7A komplett aus Tonen aufgebaut wird (Abb. 6.69). Generell nimmt die Gesamtmächtigkeit der Tonhorizonte nach Nordosten und mit fortschreitendem Abbau auch nach Osten hin zu.

Der Horizont 7A ist im Tagebau zwischen 30 und 50 m mächtig ausgebildet. Im Untersuchungsgebiet variiert die Mächtigkeit der Deckschichten des Horizontes 7A zwischen 225 m im Referenzbereich (Referenzprofil und Profil 5) und bis zu 280 m im *Toneisenstein-Problembereich* (Profil 4). Weiter im Osten ist der Horizont 7A in den dort überwiegend tonig ausgebildeten *Inden-Schichten* ungefähr 50 m mächtig (Profil 11). Die Mächtigkeit der Deckschichten des Horizontes 7A liegen im Profil 11 bei 290 m.

Das Top des Flözes Garzweiler wird im Süden von Sanden überlagert, die lokal durch Flussrinnen in das Kohleflöz eingeschnitten sind (Abschnitt 2.2.5 auf Seite 9). Weiter nördlich waren die Ablagerungsbedingungen ruhiger und es kam zur Ablagerung feinkörniger Sedimente.

Verbreitung von Toneisenstein im Horizont 7A

In dem basalen Horizont 7A gibt es Toneisenstein-Vorkommen, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Diese sind überwiegend auf der 6. Sohle und untergeordnet auf der 5. Sohle aufgeschlossen. Die Verbreitung der Toneisensteine erstreckt sich in der Regel über einen Bereich von der Mitte der jeweiligen Abbausohle bis zur Nordrandböschung. Dieser *Kernbereich* mit Toneisensteinen, bei dem auch die größten Schwierigkeiten bei der Gewinnung auftraten, lag in etwa in Höhe der Bandanlage B603 bei 1500 bis 1800 m (Stand 2009). Angeschnitten waren und sind dort schwierig gewinnbare Tone und Toneisensteine.

Im Lagerstättenmodell der RWE Power AG werden für den Tagebau Hambach seit Mitte 2007 elf toneisensteinführende Horizonte mit Mächtigkeiten größer 20 cm dargestellt. Diese Schichten werden aus Bohrkernen, geophysikalischen Bohrlochmessdaten und Tagebaufaufmaßen abgeleitet. Die Verbreitung dieser Lagen wird im Lagerstättenmodell für das nordöstliche Abbaugelände dargestellt und fortlaufend aktualisiert (Abb. 6.70). Zu beachten ist, dass die Bohrlochdichte von der Abbaukante in Richtung Vorfeld abnimmt. Durch die größeren Interpolationen im Vorfeld ist die Darstellung in diesem Bereich ungenauer als im zentralen Tagebaubereich. Im untersuchten Horizont 7A sind vier Toneisenstein-Horizonte aufgeschlossen (Abschnitt 2.5 ab Seite 22 und Abschnitt 4 ab Seite 51).

¹⁴ Darstellung aufaddierter Sandhorizonte für Mächtigkeiten kleiner 1 Meter

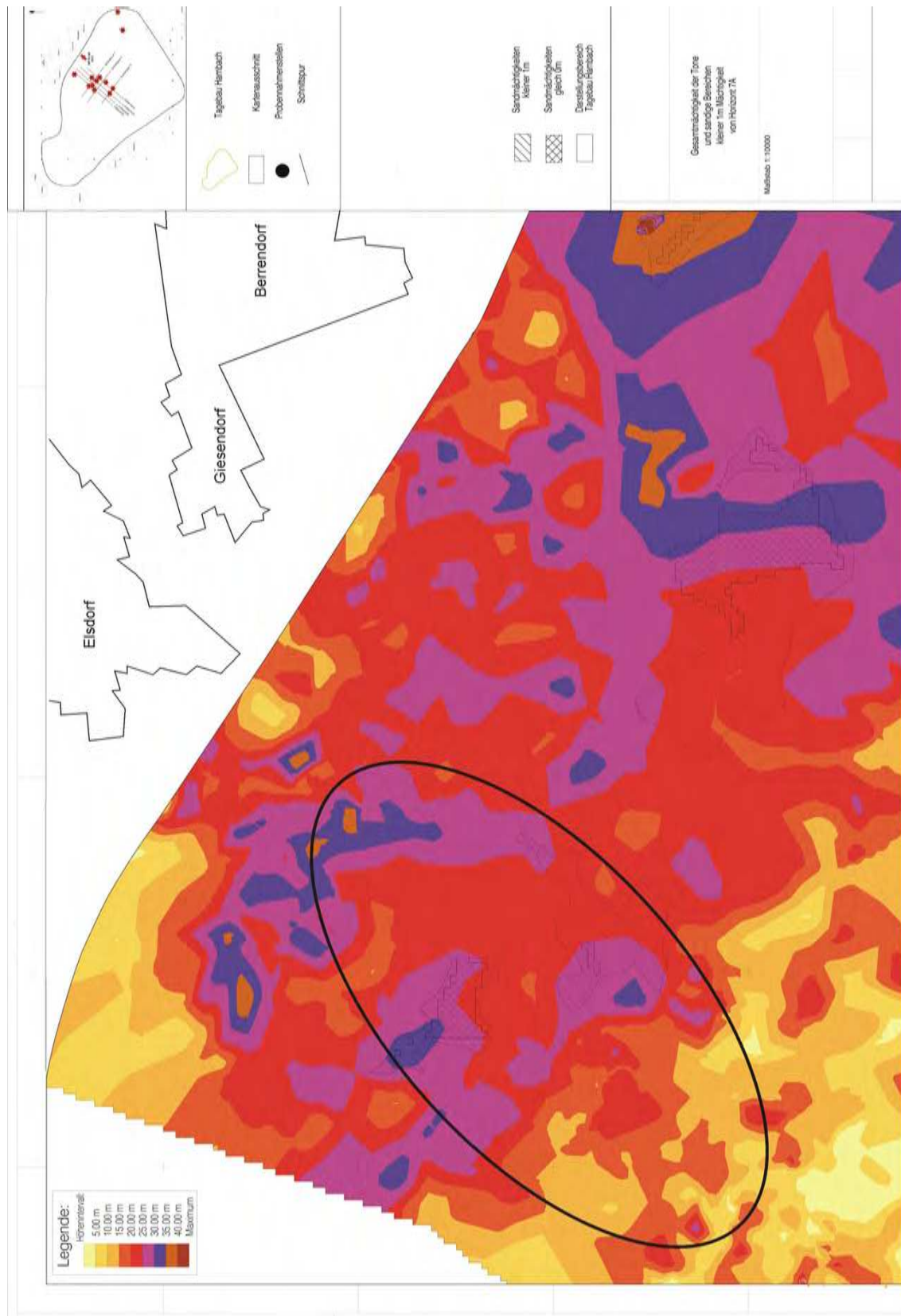


Abbildung 6.69: Aufaddierte Mächtigkeiten aller Tonhorizonte des Horizontes 7A; mit Kennzeichnung von Bereichen, in denen aufaddierte sandige Horizonte geringmächtiger als 1 m bzw. gar nicht ausgebildet sind; der Untersuchungsbereich ist gekennzeichnet (RWE Power AG; ergänzt).

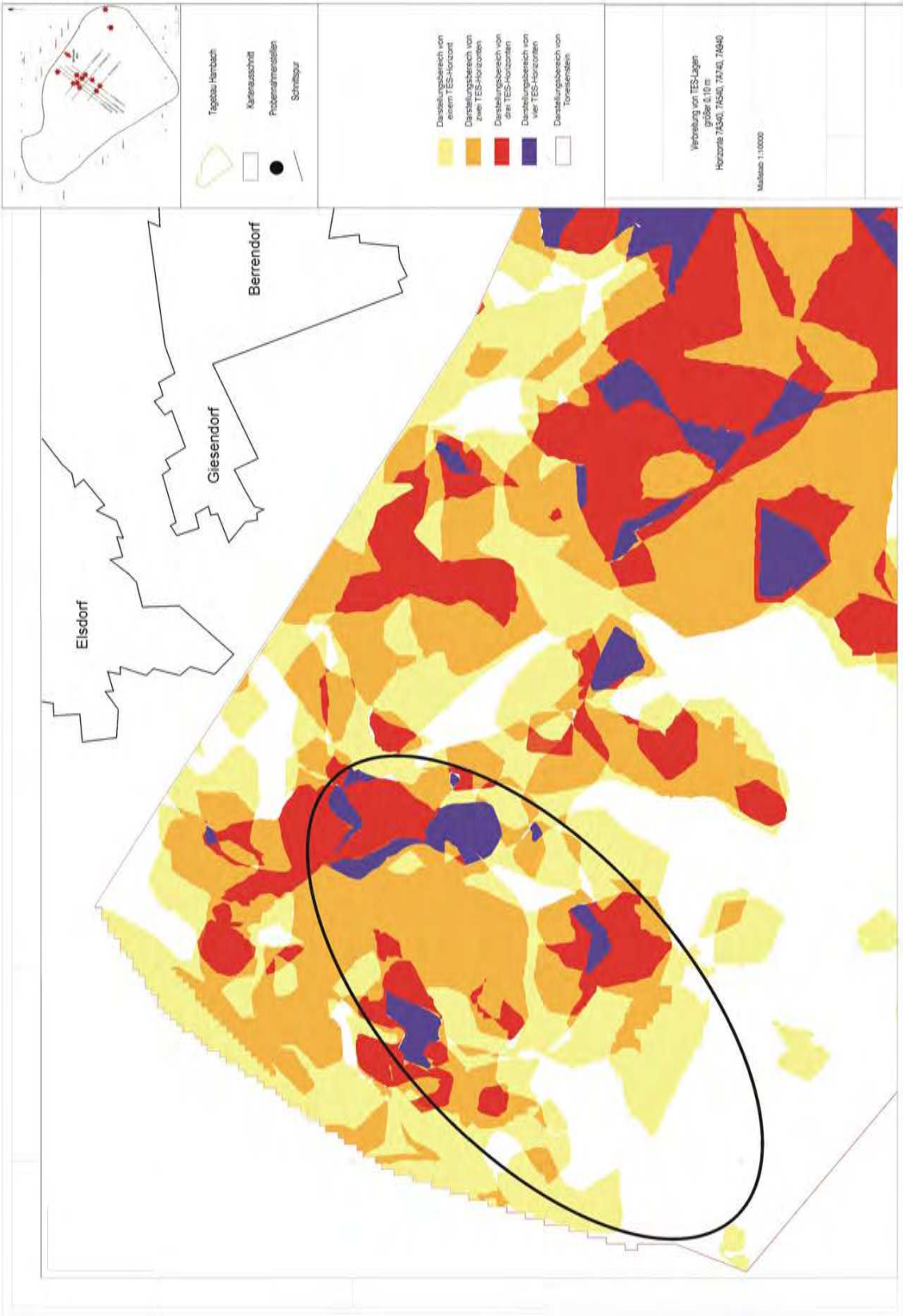


Abbildung 6.70: Aufaddierte Mächtigkeiten der Teneisenstein-Horizonte des Horizontes 7A im nordöstlichen Abbaubereich; der Untersuchungs-
bereich ist gekennzeichnet (RWE Power AG; ergänzt).

7 Interpretation und Diskussion

7.1 Interpretation mineralogischer Untersuchungen

7.1.1 Gesamtmineralbestand

Im Untersuchungsgebiet entsprechen die Mineralphasen des 7A-Horizontes der *Inden-Schichten* generell einer typischen Zusammensetzung feinkörniger Sedimente (Hillier, 2006 und darin zitierte Literatur) und sind vergleichbar mit Sedimenten der südlichen Nieder-rheinischen Bucht (u.a. Hermanns, 1991; Schäfer *et al.*, 1997; Schneider und Thiele, 1965).

In Deckschichten von Kohleablagerungen ist Siderit ein verbreitetes Mineral (Haney *et al.*, 2006; Kumar *et al.*, 2012; Markic und Sachsenhofer, 1997; Middleton und Campbell, 1996), genauso wie in kohleführenden stratigraphischen Einheiten selber (u.a. Curtis *et al.*, 1986; Iijima und Matsumoto, 1982; Kholodov und Butuzova, 2008; Kortenski und Sotirov, 2004; Ludvigson *et al.*, 1998; Matsumoto und Iijima, 1981 und siehe Abschnitt 2.4.2 auf Seite 17). Auch im Rheinischen Braunkohlenrevier wurde Siderit häufig beschrieben (u.a. Hermanns, 1991; Mohr, 1984; Wienck, 1987). Ein besonderes Merkmal der untersuchten Siderite ist, dass diese sowohl (1) diffus verteilt, (2) konkretionär als auch (3) in Form von Toneisenstein vorkommen.

Im Unterschied zu vergleichbaren Ablagerungen, in denen Siderit ein häufiges Mineral ist und in Anteilen mit bis zu 0.18 g/g¹ vorkommt (Day-Stirrat *et al.*, 2008; Ludvigson *et al.*, 1998; Mansfeldt *et al.*, 2012; Ufnar *et al.*, 2002), haben die untersuchten Sedimente teilweise wesentlich höhere Anteile an Siderit: im Mittel 0.10 g/g und maximal 0.39 g/g in Form von Konkretionen in tonigen Sedimenten des Profils 3. In den Toneisensteinen ist Siderit bis zu 0.87 g/g angereichert.

Als detritische Minerale kommen neben Quarz, Eisen(hydr)oxiden und Feldspat (Mikroclin, selten zusammen mit Albit) und in akzessorischen Anteilen Anatas und Rutil vor. Die Tonminerale sind wahrscheinlich detritischen Ursprungs und können, zumindest teilweise, durch Umbildungsprozesse überprägt worden sein (siehe folgender Abschnitt). Die Verbreitung von Eisensulfiden (Pyrit und Markasit) und Eisen(hydr)oxiden (Hämatit und Goethit) ist überwiegend auf siltig-sandige Bereiche im östlichen Untersuchungsbereich beschränkt. Teilweise enthalten auch Toneisensteine Anteile an Eisen(hydr)oxiden, während diese in den untersuchten Tonen der Böschungsprofile nicht nachgewiesen wurden. Oxidationsprozesse von Sideriten und Toneisensteinen, die erst abbaubegleitend stattfinden, zeigen an, dass diese Tone seit der Bildung bis zum Abbau generell einem reduzierenden Milieu unterlagen.

Als autochthone Mineralphase kommt in einigen Proben, meist humose und kohlige Tone, Gips als Verwitterungsprodukt von Eisensulfiden vor. Bildungen von Gips sind gemäß Aslan und Autin (1998), Kortenski und Sotirov (2004), Paktunc und Davè (2002) und Retallack und Dilcher (2012) auch gewöhnliche Vorkommen in wechselfeuchten Sedimenten, insbesondere in sumpfigen Milieus. Teilweise ist Gips mit Jarosit oder Alunit vergesellschaftet. Alunit und Jarosit sind typische Neubildungen bei der Oxidation von Sulfiden (Anthony *et al.*, 2003e; Grygar *et al.*, 2009; Konhauser, 1998; Retallack und Dilcher, 2012). Die Eisenhydroxide Lepidokrokit und Feroxyhit sind gemäß Haney *et al.* (2006) gängige Minerale bei der Verwitterung von Siderit.

¹In Tonschiefern kommen im Mittel 0.03 g/g Karbonate (Clacit, Dolomit) vor (Wedepohl, 1969, 1971).

Neben Siderit konnten als karbonatische Minerale in zwölf Proben Rhodochrosit und in jeweils sieben Proben sehr geringe Mengen an Calcit bzw. Ankerit nachgewiesen werden. Rhodochrosit kommt nur in Sideritkonkretionen vor, während Calcit und Ankerit zusammen mit Siderit in Tonen, Konkretionen und Toneisensteinen vorkommen. Da sich fast ausschließlich Siderit gebildet hat, müssen in dem Bildungsmilieu reduzierende Bedingungen bei einem wesentlich höheren Angebot an Fe^{2+} gegenüber Mn^{2+} , Ca^{2+} und Mg^{2+} vorgelegen haben.

Die Proben des Referenzprofils unterscheiden sich generell von den Proben des *Toneisenstein-Problembereiches* durch höhere Silt- bzw. Sandanteile sowie fehlende Sideritkonkretionen. Sehr vereinzelt treten in dem Referenzbereich auch Toneisensteine auf.

7.1.2 Tonmineralbestand

Im *Toneisenstein-Problembereich* erreichen die Tonanteile bis zu 0.95 g/g. Diese waren im Böschungsbereich (Probennahmen 2008 und 2009) durchschnittlich ungefähr zu 1/3 aus Kaolinit und zu 2/3 aus Illit, Smektit und Illit/Smektit-Wechselagerungen zusammengesetzt. Für das Referenzprofil konnte nur in einer Probe eine Illit/Smektit-Wechselagerung nachgewiesen werden. Nach Osten und Süden nehmen lokal die Anteile an Quarz (Silt bzw. Sand) zu.

Die Tonmineralvergesellschaftung der 7A-Tone kann nicht eindeutig zu der von Hermanns (1991) als Hangendtone² bezeichneten Tonmineralvergesellschaftung zugeordnet werden, denn es wurde abweichend zu den von Hermanns (1991) für die 7B-, 7D- und 7F-Tone bestimmten Tonmineralen in den 7A-Tonen kein Chlorit identifiziert.

Hermanns (1991) führt die Variationen der Tonmineralzusammensetzungen auf regional übergreifende Prozesse für die Ausbildung der Tonmineralzonen zurück. Diese Tonmineralzonen spiegeln den Aufbau der *Mesozoisch-Tertiären-Verwitterungsdecke* durch Erosions-, Transport- und Ablagerungsprozesse in umgekehrter Reihenfolge wider (Felix-Henningsen, 1990; Spies, 1986). Dieser genetische Zusammenhang ist auch in den 7A-Tonen zu erkennen. Die Illit/Kaolinit-Verhältnisse der röntgenographisch untersuchten Proben liegen im Mittel bei 1,5:1 (min. 0,1:1; max. 10,8:1; Median 1,3:1; 341 Proben) und passen sehr gut zu der beobachteten Illitzunahme beim Übergang der Tonmineralvergesellschaftungen der Liegendtone zu den Hangendtonen (Tab. 2.2 auf Seite 15).

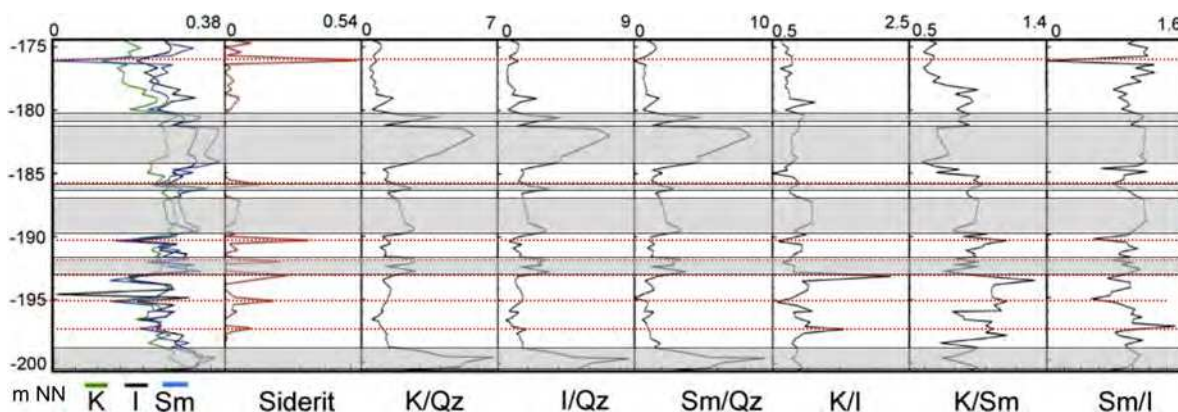
Die tonmineralogische Zusammensetzung unregelmäßig ausgebildeter Tonanteile der Toneisensteine und Sideritkonkretionen unterscheidet sich teilweise deutlich von denen der Sedimente. Kaolinit ist fast immer, Illit meistens und Smektit seltener enthalten. Illit/Smektit-Wechselagerungen sind, zumindest anhand der Pulveraufnahmen der Gesamtproben der Toneisensteine, nicht zu vermuten. Die unterschiedlichen tonmineralogischen Zusammensetzungen in den Toneisensteinen sind unabhängig von der unmittelbar angrenzenden Tonmatrix ausgebildet. Hieraus lassen sich keine Vorhersagen auf räumliche Variationen ableiten, die auf die Entstehung und Verbreitung der Siderite und Toneisensteine schließen lassen.

In Abbildung 7.1 ist die teufenabhängige Verteilung von Siderit und Tonmineralen für den 7A-Ton am Beispiel des Profils 3 dargestellt. Die vertikalen Abstände zwischen den Sideritanreicherungen (*Sideritlagen*) sind unterschiedlich groß. Zwischen den einzelnen Sideritlagen gibt es keine Muster, die auf die Nähe der Sideritlagen deuten. Auffällig ist, dass in den meisten Sideritlagen die relativen Smektitgehalte (Smektit/Quarz- und Smektit/Illit-Verhältnisse) abnehmen. Allerdings sind diese Variationen unmittelbar auf die Sideritvorkommen im mm bis cm-Bereich beschränkt und auch nicht als Anzeiger für die Entfernung zwischen Sideritlagen bzw. für die Verbreitung von Sideritlagen geeignet.

Es gibt mehrere ruhigere Ablagerungsabschnitte, die durch niedrigere Quarzgehalte (höhere

²Liegendtone, Zwischenmittel, Hangendtone; jeweils bezogen auf das Hauptflöz

Smektit/Quarz-, Illit/Quarz- und Kaolinit/Quarz-Verhältnisse) angezeigt werden. Der älteste und der jüngste dieser ruhigeren Ablagerungsabschnitte sind sideritfrei, während die anderen ruhigeren Abschnitte teilweise auch Siderit und Sideritlagen enthalten. Die beiden ältesten ruhigeren Abschnitte sind bis auf eine Sideritlage am Top des zweitältesten Abschnittes sideritfrei. Der zweitjüngste ruhigere Abschnitt ist hingegen komplett sideritfrei. Demnach kann die Ausbildung der Siderite und Toneisensteine nicht generell durch langsame bzw. rasche Sedimentationsperioden vorhergesagt werden.



Abbildungung 7.1: Teufenabhängige Verteilung von Siderit und Tonmineralen am Beispiel des Profils 3; I=Illit, K=Kaolinit, Qz=Quarz, Sm=Smektit; Tonminerale und Siderit in g/g; Teufe in m ggü. NN; rot gestrichelte Linien sind Abschnitte mit lagigen Sideritkonkretionen, graue Balken zeigen Abschnitte ruhigerer Sedimentation an.

In Süßwassersümpfen bzw. Überflutungsgebieten kann es durch organische Säuren zur Koagulation und zur Akkumulation von Tonmineralen kommen (Taylor, 1998). In sauren Milieus von Sumpf- und Mooregebieten findet häufig Kaolinitbildung statt (Chamley, 1989d; Sáez *et al.*, 2003). Kaolinitbildung findet generell in warmen und feuchten Klimazonen statt, ist ein gewöhnlicher, pedogener Prozess (Dinis und Soares, 2007; Środoń, 1999; Wilson, 1999) und ist häufig mit Oxiden und Hydroxiden wie Goehtit, Hämatit und Gibbsit assoziiert (Sheldon und Tabor, 2009). Gemäß Dinis und Soares (2007) und Sandler und Saar (2007) können ebenso relativ hohe Anteile an Illit und Wechsellagerungsmineralen verbreitet sein.

Infolge extremer Versauerung können Tonminerale in der Reihenfolge Chlorit, Smektit, Illit und Kaolinit zerstört werden (u.a. Senkayı *et al.*, 1981). Dies könnte bedeuten, dass Chloritminerale, sofern sie in 7A-Tonen abgelagert wurden, durch saure Wässer der liegenden Braunkohle bzw. von Sumpfgebieten zerstört oder umgewandelt worden wären. Angesichts der hohen Pufferungskapazität von Tonmineralen gegenüber Protonierung ist dies jedoch unwahrscheinlich.

Bei der Verwitterung von Feldspäten können diese in Kaolinit und Smektit bzw. Illit umgewandelt werden (Altaner, 1986; Anand *et al.*, 1985; Berner und Holdren Jr, 1979; Chamley, 1989e; Eggleton und Buseck, 1980; Moore und Reynolds, 1997).

Pedogene Smektite werden in wassergesättigten Milieus bei hohen *pH*-Werten und hohen Aktivitäten basischer Kationen gebildet (Borchardt, 1989). Diese können eisenreich sein (Środoń, 1999; Wilson, 1999) und haben gemäß Wilson (1999) oft kleinere Partikelgrößen als detritische Smektite. Eisenreiche Smektite können Fe_2O_3 -Gehalte mit bis zu 0.25 g/g enthalten (u.a. Huggett *et al.*, 2010; Marchel, 2008). Gemäß Wang (2013) können in lateritischen Vorkommen eisenreiche Smektite (Nontronite) mit Fe_2O_3 -Gehalten von 0.24 g/g oder höher vorkommen. Die Smektitbildung kann innerhalb weniger Jahrtausende stattfinden (Środoń, 1999).

Illit/Smektit-Wechsellagerungen können Zwischenprodukte sowohl bei der Umwandlung

von Smektit in Illit als auch von Illit in Smektit sein. Gemäß u.a. Altaner und Ylagan (1997), Merriman (2005) und Meunier (2005) reagiert Smektit zu Illit/Smektit-Wechselagerungen, diese zu Illit und weiter zu Muskovit. Die Illitisierung von Smektiten ist ein Umwandlungsprozess, der auch in geringen Teufen und bei niedrigen Temperaturen ($<50^{\circ}\text{C}$) stattfindet (Heim, 1990; Niederbudde und Kussmaul, 1978; Singer, 1980; Son *et al.*, 2001; Środoń, 1984; Xie *et al.*, 2013). Dies kann mit Zwischenprodukten von Illit/Smektit-Wechselagerungen bereits bei Temperaturen zwischen 0 und 200°C stattfinden (Cuadros, 2010; Gharrabi und Velde, 1995). Eisenhaltiger Illit entsteht gemäß Huggett (2005) in Paläoböden und lakustrinen, meist kalkigen Ablagerungen durch Umbildung von Smektiten während wiederholter Nässe- und Trocknungszyklen. Eisenhaltige Illite können gemäß Untersuchungen von Steudel (2008) bis zu $0.08\text{ g/g Fe}_2\text{O}_3$ enthalten und Sedimenten eine grüne Färbung verleihen (u.a. *Rewan Group*, Australien; Baker *et al.*, 1995).

Gemäß Dinis und Soares (2007) können aber auch Illite in organikreichen, feinkörnigen Sedimenten in Illit/Smektit-Wechselagerungsminerale bzw. Smektit umgewandelt werden.

Detritische Illit/Smektit-Wechselagerungen werden durch Prozesse in Böden und Seen sowie der Zersetzung anderer Tonminerale illitisiert (Huggett und Cuadros, 2010). Smektit und Illit/Smektit-Wechselagerungen können auch durch Zersetzung von Glimmern während bodenbildender Prozesse entstehen (Braga *et al.*, 2002; Chamley, 1989e; Pe-Piper *et al.*, 2005; Singer, 1980; Wilson, 1999). Regelmäßig sowie unregelmäßig ausgebildete Wechselagerungsminerale kommen in zahlreichen Bodentypen vor (Wilson, 1999) und sind bei regelmäßigen Illit/Smektit-Wechselagerungen auf Verwitterungsprozesse von Smektiten während alternierender Wechsel von Vernässung und Trocknung zurückzuführen (u.a. Huggett *et al.*, 2010, Środoń, 1999). Pedogen gebildete Illite sowie illitreiche Illit/Smektit-Wechselagerungen sind gemäß Eslinger *et al.* (1979), Huggett und Cuadros (2010), Środoń (1999) und Wilson (1999) eisenreicher als diagenetisch gebildete Äquivalente.

Bei Illit/Smektit-Wechselagerungen dominieren gemäß Chamley (1989f) und Reynolds und Hower (1970) in oberflächennahen Sedimenten die Smektitanteile zwischen 0.4 und 1 g/g und nehmen mit zunehmender Teufe ab. Die Wechselagerungen können unterschiedlich ausgebildet sein: unregelmäßig, geordnet und als Supergitter-Strukturen (z.B. drei Illit-Schichten und eine Smektit-Schicht, kurz IISI). R_0 -Ordnungen von Illit/Smektit-Wechselagerungen sind typisch für eine Niedrigtemperatur-Illitisierung, während bei der Versenkungsdiagenese bevorzugt Illit/Smektit-Wechselagerungen mit $R > 1$ und Illitkomponenten von mehr als $\approx 0.6\text{ g/g}$ gebildet werden (Huggett und Cuadros, 2005).

Die Dominanz von Illit gegenüber Kaolinit spricht bei den 7A-Tonen für eine mechanische Verwitterung im Liefergebiet (u.a. Dudek, 2012; Net *et al.*, 2002). In den 7A-Tonen liegt eine Mischung für Illit aus einer detritischen, geordneten $2M_1$ -Phase und einer diagenetischen, ungeordneten $1M$ - bzw. $1M_d$ -Phase vor, die gemäß Grathoff und Moore (2002) typisch für Illite in tonhaltigen Gesteinen, gemäß Drits und Zviagina (2009) typisch für dioctaedrische Illite und gemäß Meunier (2005) häufig mit Illit/Smektit-Wechselagerungen assoziiert ist. Die $1M_d$ -Phase überwiegt in den 7A-Tonen und ist wahrscheinlich sowohl Ergebnis der Muskovit- und Illitverwitterung als auch ein Zwischenprodukt bei der Illitisierung der Illit/Smektit-Wechselagerungen. Für eine fortschreitende Illitisierung sprechen im *Toneisenstein-Problembereich* höhere Illitanteile bei den Wechselagerungen als im rinden-dominierten Referenzbereich.

Auffallend ist, dass in den Tonen des *Toneisenstein-Problembereiches* gegenüber dem südlichen *Referenzbereich* Illit/Smektit-Wechselagerungen weit verbreitet sind, hingegen in den Toneisensteinen wiederum nicht (Abschnitt 7.1.3). Auch in den meisten quarzreicheren Proben konnten in den Pulverpräparaten röntgenographisch Illit/Smektit-Wechselagerungen identifiziert werden. Dies erweckt den Anschein, dass eine mögliche Umwandlung bzw. Zerstörung

von Illit/Smektit-Wechselagerungen die Bildung von Toneisensteinen begünstigte.

Die typische diagenetische Sequenz in organikreichen, terrestrischen Sedimenten wird durch mikrobiologische Prozesse bei der Zersetzung von organischem Material dominiert (Coleman *et al.*, 1985; Canfield, 1994). Hierbei wird in eine oxische/aerobe Zone, eine darunter liegende suboxische Zone, in der die meisten Oxidationsprozesse der Eisen- und Manganreduktion ablaufen und eine anoxische/anaerobe Zone mit Sulfat- und Methanreduktion und bakterieller Fermentationsprozessen unterschieden (Abschnitt 7.2.3).

Eine signifikante Korrelation zwischen den d_{060} -Werten dioktaedrischer Smektit/Illit-Wechselagerungen und Fe_o/Fe_d wird von Stanjek und Marchel (2008) auf den Einfluss mikrobieller Fe^{3+} -Reduktion, die sowohl Eisen(hydr)oxide als auch eisenreiche Tonminerale betrifft, zurückgeführt. Einige Mikroorganismen sind in der Lage, strukturell gebundenes Eisen sowohl zu oxidieren (u.a. Pentráková *et al.*, 2013; Stucki, 2006), als auch zu reduzieren (Dong *et al.*, 2003, November-December 2009; Dong und Lu, 2012; Kostka *et al.*, 1996, 1999; Stucki, 2006; Zhang *et al.*, 2007).

Die Umwandlung von strukturellem Fe^{3+} in Fe^{2+} erhöht die Schichtladung, die Kationenaustauschkapazität und letztlich die Fähigkeit Zwischenschichtkationen zu fixieren (Stucki, 2006). Mit K^+ als dem dominierendem Zwischenschichtkation, können sich die Abstände der Smektit-schichten zu 10 Å verringern und Wechselagerungen von Illit/Smektit bilden (Hower *et al.*, 1976; Merriman, 2005). Solch ein Kollaps der Smektitstruktur wurde von Kim *et al.* (2004) in einem durch Bakterien reduzierten Nontronit beobachtet. Durch bakterielle Reduktion eines eisenreichen Smektit kristallisierte eine illitische Phase, die ein Al/Si-Verhältnis hat, welches typisch für Illit, aber unterschiedlich zu dem Ausgangsgestein ist (Kim *et al.*, 2004). Da nicht das gesamte Fe^{3+} aus dem Nontronit in dem Illit eingebaut ist, bildeten sich weitere eisenhaltige Minerale wie Siderit und Vivianit. Diese Untersuchungen zeigen einen anderen Weg gegenüber dem Eisen(hydr)oxid-Kreislauf, weil durch bakterielle Reduktionsprozesse auch aus eisenreichen Silikaten Fe^{2+} freigesetzt werden kann.

Für den untersuchten Bereich können alle identifizierten Tonminerale eine detritische Komponente sein. Auch Chlorit, welcher von anderen Bearbeitern im Tagebau Hambach in den *Inden-Schichten* identifiziert wurde, kommt als mögliches detritisches Tonmineral und als Fe-Quelle in Frage, wäre dann allerdings komplett umgewandelt oder aufgelöst worden. Reine authigene Tonminerale kamen in den Proben nicht vor. Vielmehr haben im Ablagerungsgebiet authigene Überprägungen der Smektit/Illit-Wechselagerungen, der Illite und der Smektite stattgefunden.

7.1.3 Siderit und Toneisenstein

Die Vorkommen von im 7A-Ton verteiltem Siderit sind sehr variabel. Verwitterungsbedingt bekommen die meist hellgrauen Toneisensteine und Siderite ihre typisch rötlichen bis rostroten Färbungen. Unmittelbar nach dem Anschneiden sind die Sideritkonkretionen meist nicht von den Tonen zu unterscheiden. Nach Tagen bis Wochen werden in den grauen Sedimenten beispielsweise rote *Punkte* sichtbar, die die Verteilung von Sphärosideriten anzeigen. Die Verwitterung wird durch die Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} hervorgerufen und hatte bereits zeitweise während der Sphärosideritbildungen stattgefunden. Die verschiedenen Färbungen der 7A-Toneisensteine werden durch die verschiedenen Anteile an *Fe-Mineralen* hervorgerufen. Bei der Verwitterung bzw. Oxidation von Siderit bildet sich Hämatit (u.a. Haney *et al.*, 2006; Huisman *et al.*, 2000 und Retallack und Dilcher, 2012) und bei neutralen *pH*-Werten bilden sich gemäß Frisbee und Hossner (1995) und Senkayi *et al.* (1986) Lepidokrokit oder Goethit. Bei schneller Oxidation eisenhaltiger Minerale und Lösungen entsteht auch Feroxyhit (Schwertmann und Cornell, 1991).

Bildung

Ein verbreiteter Prozess der Bildung von Karbonatkonkretionen, die Durchmesser bis zu sechs Meter erreichen können (u.a. McBride und Milliken, 2006; Walderhaug und Bjørkum, 1998), ist die Verdrängung bzw. die Auflösung von detritischem Karbonat (meist Calcit, Abschnitt 3.2.2 auf Seite 41; u.a. Morad *et al.*, 1998; Stumm und Morgan, 1996). Vergleichbare Karbonatvorkommen (dolomitische und magnesitische Knollen) beschreibt Alçiçek (2009) in tonigen *alluvial-fan*-Ablagerungen. Diese Mg-Karbonatkonkretionen sind an Vorkommen von Pflanzenwurzelsystemen in Überflutungsebenen gebunden und bildeten sich durch pedogene Prozesse in lokalen Tümpeln während Perioden geringer klastischer Schüttungen (Alçiçek, 2009).

Eine Auflösung und Ausfällung von detritischem Calcit ist für die untersuchten 7A-Horizonte wenig wahrscheinlich, denn nur vierzehn der 456 röntgenographisch charakterisierten Proben enthielten geringe Anteile (<0.02 g/g) an Calcit bzw. Ankerit. Als mögliches Liefergebiet für die Karbonate kommen nur die *Eifeler Kalkmulden* (Calcit und Dolomit) des linksrheinischen Schiefergebirges in Frage, die während der *Inden-Schichten* in die zentrale und westliche Niederrheinische Bucht entwässerten.

Die geringen Calcitanteile können zwar als eine fast nahezu vollständige Auflösung von Calcit gedeutet werden, wird aber für die 7A-Horizonte nicht angenommen, da eine Auflösung von Calcit zwar eine adäquate CO_3^{2-} -Quelle darstellt, aber nicht für Fe^{2+} . Außerdem enthalten die Siderite hierfür zu geringe Anteile an Ca^{2+} , zumal dieser Entstehungsmechanismus der Karbonatbildung häufig auf marine Ablagerungsräume begrenzt ist. Auch kann Calcit als organische Karbonatquelle (u.a. Bjørkum und Walderhaug, 1990) ausgeschlossen werden, da für die *Inden-Schichten* kein nennenswerter Fossilreichtum überliefert ist.

Fe^{2+} wird nicht nur durch Oxidation und Adsorption aus der Bodenlösung entfernt, sondern unter reduzierenden Bedingungen auch durch Ausfällung von gering löslichen Fe^{2+} -Mineralen, wie zahlreiche Vorkommen von Siderit, Magnetit und Vivianit belegen (u.a. Fredrickson *et al.*, 1998; McMillan und Schwertmann, 1998; Lovley, 1990; Postma, 1981). Für die Sideritbildung benötigtes CO_3^{2-} kann durch Grundwasserzuströme (u.a. Sumpfgebiete in Dänemark; Postma, 1981) geliefert worden sein. Eine weitere CO_3^{2-} -Quelle sind in situ Fe^{3+} -reduzierende Bakterien, die gleichzeitig Fe^{2+} produzieren; letzteres meist durch Oxidation von organischem Material (Konhauser, 2006; Lovley, 1987; Lovley *et al.*, 1996; Lovley, 2013; Macedo und Bryant, 1989; Roh *et al.*, 2003; Wahid und Kamalam, 1993).

Sphärosiderite

Sphärosiderite sind typisch für frühdiagenetische, pedogene Bildungen (u.a. Curtis und Spears, 1968; Ludvigson *et al.*, 1998; Mozley, 1989; Raiswell und Fisher, 2000), die durch mikrobiologische Prozesse der Mangan- und Eisen-Reduktion und der Methanogenese gesteuert werden (Abschnitt 7.2.3 auf Seite 155; u.a. Besly und Fielding, 1989; De Craen *et al.*, 1999b; Ludvigson *et al.*, 1998; Mortimer und Coleman, 1997).

Besly und Fielding (1989) beschreiben Vorkommen von Sphärosiderit in hydromorphen und teilentwässerten Paläoböden. In oxidierenden Milieus gut drainierter Paläoböden gibt es gemäß Besly und Fielding (1989) keine Sideritbildungen. Beispielsweise enthalten die Sphärosiderite der *Boss Point Formation* unregelmäßig verteilte Anteile an Quarz, Tonmineralen (Fe-reiche Smektit und Illite), Monazit ((Ce, La) PO_4) und Albit (Na-Feldspat) und sind in einer tonreichen Matrix eingebettet (Day-Stirrat *et al.*, 2008).

Das Sideritwachstum fand bevorzugt während der Ablagerung in dem noch porenreichen Sediment statt. Paktunc und Davè (2002) führen als wahrscheinliche Kristallisationskeime winzige Eisen(hydr)oxide für die Bildung an. Eine hohe Mobilisation bzw. Mobilität von Eisen führen Besly und Fielding (1989) für die Entstehung von dispers verteiltem Siderit in organikreichen, reduzierenden Milieus von Sumpf- und Moorflächen an. Sauerstoffreiche Porenwässer

konnten in siltigeren bzw. sandigeren Sedimenten aufgrund der besseren Wegsamkeit über längere Zeiträume auf die Minerale einwirken, so dass in diesen Bereichen überwiegend Eisen(hydr)oxide überliefert sind. Dafür spricht bei den 7A-Horizonten, dass in den sandigeren Bereichen im Nordosten auch vermehrt Eisen(hydr)oxide vorkommen.

Sphärosiderite sind generell zwischen wenigen μm und mehreren mm groß (Tab. 7.1) und zeigen, wie auch u.a. von Fisher *et al.* (1998), Hounslow (2001), Mozley (1996) und Raiswell und Fisher (2000) beobachtet, meist einen zonierten Aufbau von Individuen. Kleine Sideritkristalle lassen auch eine Bildung in übersättigten Lösungen vermuten (Moore *et al.*, 1992).

Zonarbau kann bei Sphärosideriten (1) durch schwankende Grundwasserspiegel und dadurch bedingte Veränderungen des Redoxmilieus (Retallack, 2001), (2) durch wechselnde chemische Zusammensetzungen der Porenwässer (Mozley, 1989; Passey, 2014; Wilkinson *et al.*, 2000), (3) durch eisenreduzierende Bakterien (Mortimer und Coleman, 1997) und (4) durch Alterierungen während diagenetischer Prozesse (Loope *et al.*, 2012) entstehen. Besly und Fielding (1989) beschreiben vertikale Anhäufungen von Sphärosideriten entlang kapillarer Wasserwegsamkeiten, bevorzugt entlang von Wurzeln und erklären dies durch Bildungen während trockener Perioden. Die Oxidationszonen sind möglicherweise auch auf Unterbrechungen der Bildung oder mehrere Wachstumsphasen zurückzuführen (Leckie *et al.*, 1989) bzw. deuten auf periodisch auftretende Oxidationsprozesse während Grundwasserspiegelschwankungen hin (McCarthy und Plint, 1998; McCarthy *et al.*, 1999). Je nach Entstehungsbedingungen bilden sich unterschiedlich große Sphären, verschiedene Zonierungen und teilweise auch mehrere Generationen nebeneinander aus. Diese Vielfalt wurde durch zeitlich und lokal variable Bildungsbedingungen verursacht: (1) heterogene Eisenverfügbarkeit, (2) heterogene Porenvolumina und (3) wechselnde Redoxmilieus.

Tabelle 7.1: Ausbildung und Merkmale von Sphärosideriten weltweiter Vorkommen.

Formation	Größe	Merkmale/Entstehung	Quelle
Küstensedimente, Korea	10-20 μm	gezeitenbeeinflusste Silte & Sande	Choi <i>et al.</i> , 2003
<i>Boulder Creek Formation</i> , British Colombia, Kanada	10-30 μm	unregelmäßig verteilt, Zonierungen, Einschlüsse von organischem Material, Bodenbildung	Leckie <i>et al.</i> , 1989
fluviatile Sedimente, Ost-Australien	20-100 μm	bis zu 0.3 g/g im Sediment, lagige Verbreitung	Baker <i>et al.</i> , 1995
<i>Te Kuiti Group</i> , Neu Seeland	5-150 mm	randlich oxidiert, displazives Wachstum, oberflächennah	Middleton und Campbell, 1996
Küstensedimente, Korea	50-150 μm	fast reines FeCO_3 , Süßwasser, Tone	Choi <i>et al.</i> , 2003
<i>Dakota Formation</i> , Iowa, USA	20-200 μm	Bodenbildung	Ludvigson <i>et al.</i> , 1998
<i>Boss Point Formation</i> , Kanada	80-500 μm	Siderit und Fe-reicher Calcit bilden Karbonatbank (<i>calcrete</i>)	Browne und Kingston, 1993
<i>Boulder Creek Formation</i> , British Colombia, Kanada	200-1250 μm	Mikrokonkretionen, wechselnde Redox-Milieus, Bodenbildung	Leckie <i>et al.</i> , 1989
<i>Boulder Creek Formation</i> , British Colombia, Kanada	200-1250 μm	teilweise organisches Material als Kern	Ufnar <i>et al.</i> , 2001
<i>Dunvegan Formation</i> , Kanada	< 6 cm	randlich oxidiert, Bodenbildung, Redox-Wechsel	McCarthy <i>et al.</i> , 1999

Aus diesen Parametern kann abgeleitet werden, dass (1) die Keimbildung homogen aufgebauter Sphärosiderite gleichzeitig stattfand, (2) unterschiedlich aufgebaute Individuen zu verschiedenen Zeiten gebildet wurden bzw. (3) die Bildung in unterschiedlichen Ablagerungsmilieus stattfand. Eine Umverteilung von Sphärosideriten ist in dem fluviatilen Ablagerungsraum zumindest für kürzere Entfernungen möglich. Während der Resedimentation können,

durch höhere Sauerstoffgehalte im fließenden Gewässer bedingt, Oxidationsprozesse stattfinden, die auch die oxidierten Zonen der Sphärosiderite erklären.

Sideritkonkretionen

Durch weiteres Wachsen einzelner Sphärosiderite entstehen Mikrokonkretionen. Teils sind die Sphärosiderite dicht zusammengewachsen, teils gibt es unterschiedliche Mengen an unwachsener Tonmatrix.

Sideritkonkretionen haben oft einen zonierten Aufbau der einzelnen Individuen. Dies zeigt an, dass die Keimbildung der Sideritkristalle gleich aufgebauter Individuen innerhalb der Konkretion zur gleichen Zeit stattfand (Fisher *et al.*, 1998; Hounslow, 2001; Mozley, 1996; Raiswell und Fisher, 2000). Größere Konkretionen entstehen, wie auch u.a. von Loope *et al.* (2012) beobachtet, durch weiteres Wachstum und Zusammenwachsen einzelner Sideritkristalle und Mikrokonkretionen.

Während der Sideritbildung nehmen die Gehalte an Fe^{2+} - und CO_3^{2-} in der Porenlösung ab. Das Wachstum stoppt, wenn (1) das Angebot an Fe^{2+} - bzw. CO_3^{2-} aufgebraucht ist, (2) die Wasserwegsamkeiten durch Kompaktion zu gering werden, (3) das Redoxmilieu sich ändert und möglicherweise (4) der Porenraum ausgefüllt ist. Die verschiedenen Größen und Formen können demnach durch lokal stark variierende Bedingungen erklärt werden.

Konkretionärer Siderit kann unregelmäßig verbreitete Zementbereiche bilden, die als poikilotopische Sideritzemente³ das unkompaktierte Korngerüst umgeben und das Sediment verfestigen (Leckie *et al.*, 1989; Loope *et al.*, 2012; Ludvigson *et al.*, 1998).

Wird der ausgebildete Siderit als *Negativ-Zement* betrachtet, so entspricht der Sideritanteil dem Porenanteil des Sedimentes zur Zeit der Sideritbildung. Der Porenanteil variiert zwischen 70 und 90 Vol – % in den oberen fünf Metern von Sedimenten (Oertel und Curtis, 1972). Gemäß Müller *et al.* (1967) haben tertiäre Sedimente in Teufen von 100 m eine Porosität von ungefähr 45 Vol – % und in Teufen von 1000 m eine Porosität von 20 Vol – %. Volumetrisch könnten die Sideritkonkretionen, zumindest teilweise, dem Porenanteil im Sediment entsprechen, aber da diese meist lokal konzentriert vorkommen und zumal keine Verdrängungsstrukturen in der Tonmatrix ausgebildet sind, ist dies unwahrscheinlich.

Toneisensteine

Die Toneisensteine sind im *klassischen* Sinn harte, massige Vorkommen, die meist von einer tonigen *Hülle* umgeben sind. Die *Tonhülle* hat eine mit den Tönen vergleichbare tonmineralogische Zusammensetzung. Auch sind durch u.a. Day-Stirrat *et al.* (2008) bei ellipsenförmigen Konkretionen mit Größen von wenigen Zentimetern bis zu einem halben Meter in den Randbereichen eine vergleichbare Zusammensetzung wie in dem umgebenden Sediment bzw. Gestein dokumentiert.

Die Toneisensteine bestehen in der Regel aus Siderit mit unterschiedlichen Anteilen an Tonmineralen und Quarz sowie teilweise untergeordnet *Fe-Mineralen*. Mit zunehmend siltigem Charakter nimmt der Anteil an Eisen(hydr)oxiden zu und dominiert in wenigen Toneisensteinen. Die mineralogische Zusammensetzung der Toneisensteine wird demnach von der Korngröße der Ablagerungen beeinflusst: in den Tönen bildete sich bevorzugt Siderit und in den Silten und Sanden kommen auch größere Anteile an Eisen(hydr)oxiden vor. Die Variation der Eisen(hydr)oxide spiegelt demnach die Variation der Redox-Bedingungen wider.

Eine typische Eigenschaft der *Tonhülle* ist, dass diese schlecht bis gar nicht von den Toneisensteinen zu entfernen ist bzw. diese dicht mit dem sideritischen Kern verwachsen ist (siehe auch Abschnitt 4.5.2 auf Seite 69).

³durch Zemente vollständig ausgefüllte Hohlräume, die einzelne Klaster umschließen

Auch Hermanns (1986) konnte im Ton 7F keine diagenetischen Tonmineralveränderungen beim Vergleich zwischen den Tonmineralanteilen eines Toneisenstein-Ellipsoiden und der umgebenden Tonmatrix feststellen. Im Unterschied zu der Tonmatrix weisen die Siderit-konkretionen und Toneisensteine geringere bzw. keine Anteile an Smektit und Illit/Smektit-Wechselagerungen⁴ auf. Ebenso fehlt teilweise Illit oder Kaolinit. Eine Umbildung bzw. Zerstörung eisenreicher Illite, Smektite bzw. Illit/Smektit-Wechselagerungen könnte die unterschiedlichen Anteile bzw. das Fehlen dieser erklären und zugleich eine Fe^{2+} -Quelle darstellen (siehe auch Abschnitt 7.4.4 auf Seite 172).

In u.a. von Lippmann (1955) und Raiswell (1971) beschriebenen Ellipsoiden gibt es in den tonigen Bereichen erkennbare Feinschichtungen, die durch Zementationsprozesse während des Wachstums erhalten blieben. In den 7A-Ellipsoiden sind keine Schichtungsgefüge, die u.a. eine eindeutige, sichtbare Entstehung im Porenraum bzw. vor der Kompaktion belegen, vorhanden oder erhalten. Ebenso ist kein Aufbiegen der Tonmatrix um die Toneisensteine, z.B. durch Verdrängung beim Wachstum oder durch die Kompaktion der Tone, im Untersuchungsgebiet zu beobachten.

Die Toneisensteine kommen meist als Ellipsoide mit Durchmessern von cm bis wenigen dm vor. Während der Bildung verändern sich die Permeabilitätsbedingungen, und bezüglich der Wasserwegsamkeiten bilden sich Anisotropien in feinkörnigen Sedimenten (Raiswell, 1971). Die Form von Konkretionen (Ellipsoide) spiegelt dies durch bevorzugtes Wachstum entlang solcher Schichtungen wider. Während des Sideritwachstums sinkt die Konzentration von Fe^{2+} im Porenwasser, und es entstehen lokale Konzentrationsgefälle um die Konkretionen herum. Die in der Regel lagige Verbreitung der Toneisensteine ist entweder durch zeitliche Veränderungen der Sedimentationsraten und Porenwässer oder durch fazielle, teils mikrofazielle, Unterschiede zu deuten.

In Tabelle 7.2 sind einige Charakteristika der verschiedenen Siderite aufgeführt.

Tabelle 7.2: Merkmale der 7A-Siderite.

Form	Verteilung	Merkmale
Sphäro-siderite	dispers verteilt	große Fe-Mobilität, oberflächennah, ausreichend hohe Porosität, Zonierungen, Grundwasserspiegelländerungen, mehrere Generationen, heterogene Keime (teilweise Pyritkristalle)
	auch entlang von Wurzeln	Bodenbildung, oberflächennah
Mikro-konkretionen	unregelmäßig verteilt, auch in Wurzelnähe	große Fe-Mobilität und lokale Nachlieferung, pedogen
Konkretionen	unregelmäßige und lagige Verteilung	teilweise Einschlüsse von organischem Material, pedogen
Toneisenstein	unregelmäßige und lagige Verteilung von Ellipsoiden und Knollen, selten bankig	(stark) anisotrope Fe^{2+} -Mobilität, frühdiagenetisch, mikrobiologische Prozesse (displazives Wachstum ?)

7.1.4 Bodenmechanische Eigenschaften

Eine belastbare Aussage zur Differenzierung zwischen *harten/schwierig gewinnbaren/verfestigten* und *normalen/normal gewinnbaren/unverfestigten* Tonen kann auf Grund der Anzahl an Messdaten für einachsiale Druckfestigkeiten und direkte Scherversuche und teilweise stark variierender Messwerte nicht getroffen werden. Die in direkten Scherversuchen bestimmten Scherfestigkeiten sind mit $160 - 220 \text{ kN/m}^2$ z.T. größer⁵ als die von Düro *et al.* (1977) aus

⁴ in Pulverpräparaten röntgenographisch nicht identifiziert

⁵ nicht repräsentativer Probenblock mit Kohlestückchen und Scherfestigkeiten von 340 kN/m^2

dreiaxialen Druckversuchen ermittelten Scherfestigkeitswerte (Tab. 7.3). Sedimente mit höheren Tonanteilen haben generell größere Werte als siltige und sandige Sedimente. Die Werte nehmen mit der Teufe bzw. mit zunehmender Auflast zu.

Undrainierte Scherfestigkeiten zwischen 75 und 160 kN/m² geben Mertens *et al.* (2003) für Tone des oligozänen *Boom Clays* (Belgien) in Teufen bis 100 m an. Diese Werte entsprechen tonigen Schichten der Horizonte 7 bis 9 im Tagebau Hambach, die in Teufen von mehr als 150 m liegen.

Faktoren, die u.a. die Festigkeiten und den Abbau beeinflussen, sind (1) Wassergehalt, (2) Anteile an organischer Substanz (insbesondere Holz-, Kohlepartikel), (3) Schwächezonen (Harnische, Risse), (4) Sideritanteile (Konkretionen, Zement) und (5) Toneisensteine. Hinzu kommt, dass die Faktoren (2) bis (4) sich entscheidend auf klein(st)räumige Unterschiede, die insbesondere bei Laborversuchen zu berücksichtigen sind, auswirken. So verursacht beispielsweise beim Spanversuch (Abschnitt 6.2 auf Seite 112) ein Kohlepartikel einen höheren Festigkeitswert als ein Kohlestück beim Schneidvorgang des Großgerätes. Unter Berücksichtigung der Größenverhältnisse entspricht beispielsweise ein Kohlepartikel im Versuchsaufbau einem Zweig im Tagebau.

Tabelle 7.3: In dreiaxialen Druckversuchen bestimmte Scherfestigkeiten (Kohäsion c) einiger Horizonte im Tagebau Hambach (nach Düro *et al.*, 1977).

Stratigraphie	Sediment	c (kN/m ²)
Horizont 13	tonig, schluffig	25 bis 100
Horizont 13	feinsandig, schluffig	20 bis 50
Horizont 9	tonig, schluffig	85 bis 115
Horizont 9	tonig, schluffig, feinsandig	75 bis 80
Horizont 7	tonig, schluffig	155 bis 185
Horizont 7	tonig, schluffig, feinsandig	75 bis 90
Horizont 6	tonig, schluffig	90 bis 265

Die Auswertung der Datensätze der Spanversuche ergab für *harte* Tone höhere Schneidfestigkeiten ($\varnothing$ 200 - 350 kN/m²) als für *normale* Tone ($\varnothing$ 100 - 200 kN/m²). Die in dieser Arbeit ermittelten Schnittkräfte und Scherfestigkeitswerte *normaler* Tone haben vergleichbare *Härten/Festigkeiten* wie die durch Düro *et al.* (1977) bestimmten Scherfestigkeiten des Horizontes 7. Unter der Annahme, dass die Werte dieser drei Untersuchungsmethoden untereinander vergleichbar wären, könnte aus den Schnittkräften abgeleitet werden, dass *harte* Tone durch teilweise deutlich höhere (bis zu 1.9fachen) Festigkeiten gegenüber *normalen* Tönen des Horizontes 7 und gegenüber Tönen des Horizontes 6 charakterisiert werden können.

Variable mittlere Schnittkräfte und Spitzenschnittkräfte sind u.a. auf inhomogene Verteilungen von Sphärosideriten und Sideritmikrokonkretionen, humosen Anteilen, siltig-sandigen Anteilen und kohligen Partikeln zurückzuführen. Eine Verfestigung von Sedimenten ist generell durch *Calcrete*-Bildungen gegeben (u.a. Quast, 2003).

Verkieselungen sind in tertiären Sedimente im Rheinischen Schiefergebirge und in den umliegenden tertiären Ablagerungsgebieten verbreitet. Das Vorkommen dieser Verkieselungen kann weder zeitlich noch räumlich exakt eingegrenzt werden (Birkenhauer, 1970). Gemäß Birkenhauer (1970) gibt es auch Silifizierungen in den *Fischbach-Schichten*. In den untersuchten Proben gab es jedoch makroskopisch keine Hinweise auf Silifizierungen die zu einer Verhärtung beitragen können. Nur in einer Probe konnte Opal röntgenographisch nachgewiesen werden. Silifizierungen können jedoch nicht ausgeschlossen werden, weil u.a. generell bei der Siderit-

bildung partielles Anlösen von Quarz und Feldspäten beschrieben wurde (Raiswell, 1971).

Auch gibt es Bereiche in denen die Tonmatrix mit bis zu 0.6 g/g stark an Eisen(hydr)oxiden (gegenüber durchschnittlichen Anteilen von 0.03 g/g) angereichert ist. Diese können verkitend wirken und auch zur Verhärtung der Tone beitragen (Abb. 6.23 auf Seite 105). Vergleichbare, durch Eisenoxide verfestigte, bis zu mehrere kubikmetergroße große Bereiche kamen beispielsweise lokal in Hambacher Grobkiesen der Hauptterrasse (Horizonte 14/16) vor (Wutzler, 2000).

Die Tone, die in der Regel von Harnischen durchsetzt sind, zeigen, wie u.a. von Aslan und Autin (1998) in Dünnschliffaufnahmen beobachtet, oft Anhäufungen von Tonmineralen, die lokal zwischen 60 und 90° orientiert vorkommen. Diese auch als *clay-coatings* bezeichneten Strukturen können zusätzlich zu einer Verfestigung beitragen. Harnische in den oberen fünf Metern werden gemäß Aslan und Autin (1998) durch saisonale Trocknungs- und Vernässungszyklen verursacht. Harnische in größeren Teufen werden auf den steigenden Überlagerungsdruck zurückgeführt.

Eigenschaften von *harten* Tonen im *Toneisenstein-Problembereich* zeigen im Vergleich zu den Referenztonen:

1. bis zu 0.87 g/g Siderit,
2. ein bis zu 85 m mächtigeres Deckgebirge und
3. eine bis zu 15fach mächtigere Ausbildung des 7A-Tones.

7.2 Interpretation geochemischer Untersuchungen

7.2.1 Sedimente

Ein Proxy für den Redoxstatus von Paläoböden ist das Th/U-Verhältnis (u.a. Macfarlane *et al.*, 1989; Retallack und Dilcher, 2012). Gemäß (Adams und Weaver, 1958) spiegeln bei Sedimenten Werte kleiner zwei reduzierende Bedingungen wider, während Werte von sieben oder größer typisch für oxidierende Bedingungen sind.

In fluviatilen Milieus wird Uran, meist gebunden an Tonminerale (Durrance, 1986) und organischem Material (Rider, 2011) transportiert und in reduzierenden Milieus (E_H -0.4 bis 0 mV) abgelagert und angereichert (Rider, 2011). Gemäß Lünig und Kolonic (2003) kommt an Uran angereichertes organisches Material nicht in Flachwasserkarbonaten vor, ist aber hingegen gemäß Rider (2011) u.a. in Paläoböden und in Überflutungsflächen angereichert.

Thorium kann auch an Tonminerale gebunden transportiert werden (Durrance, 1986). Gemäß Rider (2011) ist Thorium in vielen Schwermineralen angereichert und neben Kalium ein Anzeigerelement für den Tonanteil.

Die untersuchten Tone können anhand der U/Th-Verhältnisse (Jones und Manning, 1994) bzw. der Th/U-Verhältnisse gemäß (Adams und Weaver, 1958; Zatoń *et al.*, 2009) einem oxidischen Ablagerungsumfeld zugeordnet werden. Jones und Manning (1994) unterteilen marine, feinkörnige Sedimente mit Hilfe von U/Th-Verhältnissen, entsprechend der Sauerstoffgehalte ihrer Bildungsmilieus, in drei Gruppen: (1) oxisch (< 0.75), (2) suboxisch (0.75 - 1.25) und (3) anoxisch (> 1.25) (Abb.7.2). Hierbei spielt der Sideritgehalt der Tone keine Rolle. Die meisten Toneisensteine sind in einem suboxischen bis anoxischen Milieu entstanden. Einige Toneisensteine wären demnach aber auch in einem oxidischen Ablagerungsumfeld gebildet bzw. unter Sauerstoffzufuhr überprägt worden.

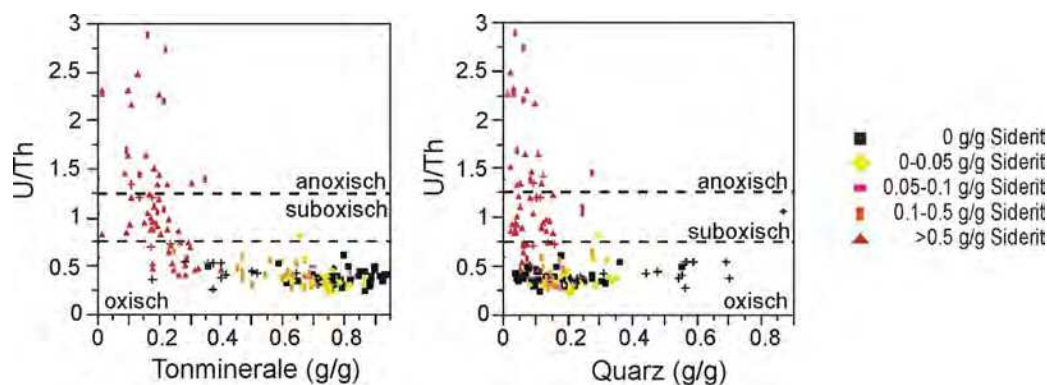


Abbildung 7.2: U/Th-Verhältnisse versus Tonmineral- (links) bzw. Quarzanteile (rechts).

Die U/Th-Signaturen der Toneisensteine entsprechen den reduzierenden Bildungsbedingungen für Siderit. Bei den Tönen steht die U/Th-Signatur eines oxidischen Milieus zwar im Widerspruch zu den reduzierenden, anoxischen Verhältnissen im Ablagerungsgebiet, ist aber durch den Eintrag als detritische Komponente plausibel. Gemäß Doveton (1991) stimmen die Th/K-Verhältnisse versus der Th/U-Verhältnisse mit einer Tonmineralvergesellschaftung aus Illit, Smektit und Wechsellagerungen überein.

Die $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisse (Abb. 7.3) zeigen für das Profil 3 drei der ruhigeren Ablagerungsabschnitte aus Abbildung 7.1 an. Der älteste besteht aus sideritfreien Tönen im Hangenden des Kohleflözes, die beiden jüngeren enthalten Sideritanreicherungen. Am Top des Profils gibt es einen Wechsel zu siltig-sandigen Ablagerungen, welcher sich verändernde Ablagerungsbedingungen widerspiegelt.

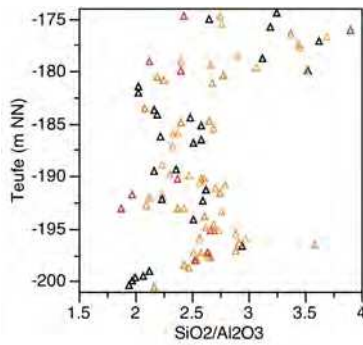


Abbildung 7.3: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisse versus Teufe, Profil 3; rot = Sideritkonkretion/Toneisenstein, orange = sideritischer Ton, schwarz = sideritfreier Ton.

Sedimente die tropischer bis subtropischer Verwitterung unterlagen, können ähnliche geochemische Muster zeigen wie durch Sortierungsprozesse fluvialer Systeme beeinflusste Ablagerungen (Huisman *et al.*, 2000). Während tektonischer Ruhephasen im Mesozoikum und Paläogen gab es im Rheinischen Schiefergebirge Abschnitte mit intensiver, auch lateritischer Verwitterung, bei der u.a. Eisen in Form von Hämatit und Goethit mobilisiert wurde.

In Böden lateritischer Verwitterung sind gemäß Tsao *et al.* (2012) bis zu 0.23 g/g Fe_2O_3 (Quartär, Taiwan), nach Hunt *et al.* (1977) bis zu 0.35 g/g Fe_2O_3 (Trias, Australien), gemäß Blume *et al.* (2010) bis zu 0.40 g/g Fe_2O_3 für lateritische Böden und nach Goldberg und Beyth (1984) sogar bis zu 0.67 g/g Fe_2O_3 (Kreide und Trias, Ägypten) angereichert.

Gemäß Huisman *et al.* (1997) und Dellwig *et al.* (1999) enthalten detritische Schichtsilikate in niederländischen Sedimenten (oberflächennah und jünger als Miozän) Fe_2O_3 -Gehalte in Höhe von etwa 1/5 der Al_2O_3 -Gehalte ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 0.2$). In den 7A-Horizonten variieren die $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisse für sideritfreie Tone zwischen 0.04 und 0.51. Für Tone mit bis zu 0.1 g/g Sideritanteil liegt das Verhältnis zwischen 0.15 und 0.84 und für Tone mit mehr als 0.1 g/g Sideritanteil sind diese größer als 0.79 (Abb. 7.4). In den 7A-Tonen ergeben die $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisse keine Hinweise auf die Sideritbildung.

Die $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{MnO})$ -Verhältnisse sind in sideritfreien Tönen vergleichbar mit den meisten Tönen mit geringen Sideritgehalten (< 0.05 g/g). Erst bei Sideritgehalten ab 0.1 g/g werden die $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{MnO})$ -Verhältnisse entsprechend der Zunahme an Sideritanteilen größer. Auch die $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{MnO})$ -Verhältnisse ergeben keine Hinweise auf die Sideritbildung.

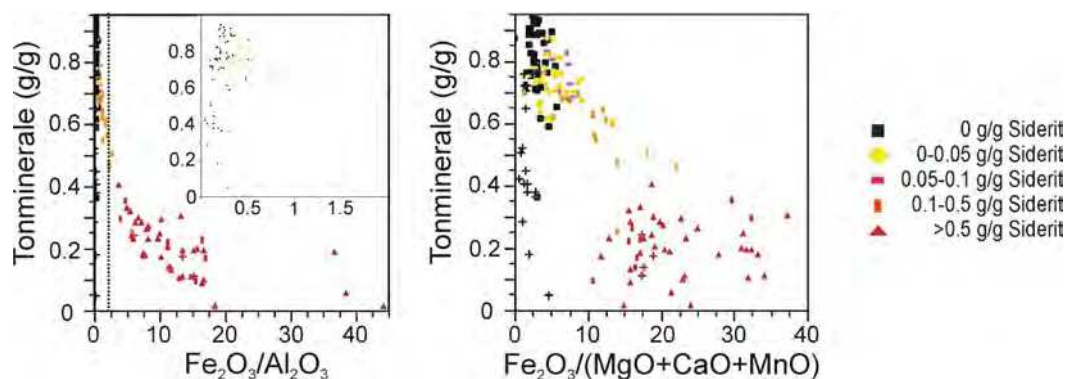


Abbildung 7.4: Tonminerale versus $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ bzw. $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{MgO}+\text{CaO}+\text{MnO})$ -Verhältnis; die Kreuzsymbole entsprechen den Referenzproben; 188 Proben.

7.2.2 Chemische Merkmale von Siderit und Toneisenstein

Die chemische Zusammensetzung der Siderite entspricht mit mehr als 0.90 mol/mol FeCO_3 fast einer reinen Eisenkarbonatphase (Abb. 7.5). Der Substitutionsgrad von Fe^{2+} liegt bei Proben mit mehr als 0.5 g/g Sideritanteilen zwischen 0.015 und 0.042 mol/mol ($\text{Ca}^{2+} =$

0.0034-0.029 mol/mol, $\text{Mg}^{2+} = 0-0.0084$ mol/mol und $\text{Mn}^{2+} = 0.0036-0.018$ mol/mol) und entspricht demnach Bildungen in einem Süßwasser-Milieu (Browne und Kingston, 1993; Curtis und Spears, 1968; Mozley, 1989). Die tatsächlichen Substitutionsgerade sind vermutlich geringer, da die chemischen Analysen an den Gesamtproben erfolgten und die Kationen teilweise den Tonmineralen zuzuordnen sind. Demnach treffen die Aussagen für Toneisensteinproben besser zu als für Sphärosiderite und Sideritkonkretionen, da mit abnehmenden Sideritanteilen die Anteile an *Verunreinigungen*, wie Tonminerale, zunehmen.

Variierende chemische Zusammensetzungen innerhalb einer Probe und innerhalb eines Kristalls können mehrere Gründe haben: (1) Vermischung von marinem Wasser mit meteorischem (keine Hinweise hierzu), (2) diagenetische Veränderungen der Porenwässer (Auflösung/Ausfällung von Fe^{2+} / Mn^{2+} / Mg^{2+} / Ca^{2+} -haltigen Mineralen, Sideritwachstum) (3) durch Fe^{2+} -Verbrauch und sich daraus verändernde Zusammensetzung des Wassers (Sideritwachstum) und (4) mikrobiologische Aktivität (Curtis und Spears, 1968). Dies kann zu unterschiedlichen Verhältnissen der Kationen untereinander und entsprechender Mischkristallbildungen führen.

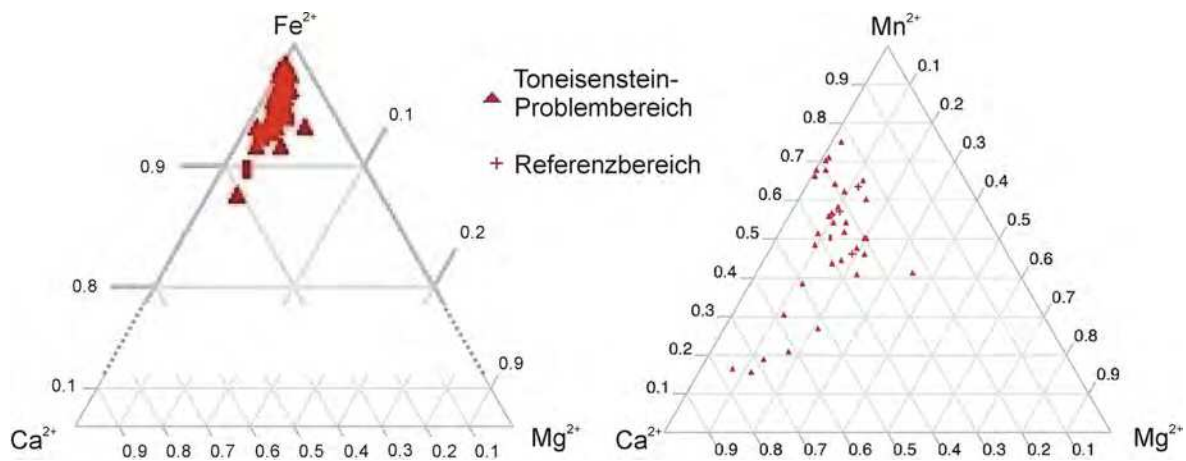


Abbildung 7.5: Ternäre Darstellung von Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} und Mn^{2+} (in mol/mol) für Toneisensteine, 41 Proben.

In der chemischen Zusammensetzung der Siderite spiegeln sich auch sehr geringe Mengen an verfügbarem Mn^{2+} während der Bildung wider. Obwohl die Fe^{2+} -Konzentrationen im Porenwasser wesentlich höher als die von Mn^{2+} gewesen sein dürften, wird möglicherweise deshalb überproportional Mn^{2+} eingebaut, da gemäß Wersin *et al.* (1989) Mn^{2+} auf der Sideritoberfläche spezifisch adsorbiert und dann in die Siderit-Struktur inkorporiert wird. Der Mn^{2+} -Einbau in die Sideritstruktur erfolgt in drei Phasen: (1) schnelle, beginnende Adsorption (Diffusion in hydratisierte Oberflächenschichten), (2) *intermediate surface* Komplexierungsprozesse (Dehydratation und MnCO_3 -Bildung auf der Oberfläche) und (3) gleichzeitiger Einbau in die Sideritstruktur bzw. Bildung einer eigenen Phase (Wersin *et al.*, 1989).

Die stark erhöhte Löslichkeit von $(\text{Mn,Fe})\text{CO}_3$ -Mischphasen führen Wersin *et al.* (1989) als ein typisches Merkmal reduzierender, tropischer Milieus an. Siderite besitzen gemäß Moore *et al.* (1992) und Trefry und Presley (1982) jedoch relativ geringe Anteile an MnCO_3 , wahrscheinlich weil Mn^{2+} eine relativ größere Mobilität gegenüber anderen Kationen besitzt.

Die Anteile detritischer Minerale spiegelt sich insbesondere in den Anteilen an Si^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+} und K^+ wider. Die hohen Gehalte an K^+ und Al^{3+} sowie die Gehalte an Mg^{2+} und Ca^{2+} lassen vermuten, dass diese aus verwitterten Tonmineralen stammen. Es ist jedoch kein eindeutiger Trend für Mg^{2+} , K^+ und Ca^{2+} zu erkennen. Die Variationen liegen vermutlich an variierenden Konzentrationen während des Wachstums der Konkretionen bei steigender

Sedimentüberdeckung. Bei der Versenkung nimmt der Porenraum, der für die Karbonatzementation zur Verfügung steht, ab. Einschlüsse detritischer Minerale in der sonst dichten Sideritmatrix deuten auf sehr frühes Wachstum in kaum kompaktierten Sediment hin. Unregelmäßig ausgebildete Randbereiche der Konkretionen lassen vermuten, dass hier in noch verbliebenen Porenräumen Sideritkristallisation stattfinden konnte. Stark tonhaltige Konkretionen sind vermutlich zu einem späteren Zeitpunkt in dem stärker kompaktierten Sediment, ähnlich einem *Negativzement*, entstanden.

7.2.3 Redoxzonen und Redoxprozesse

Eine eindeutige Zuordnung einzelner Redox-Prozesse zu bestimmten Teufenabschnitten ist nicht immer möglich, da es Überlappungsbereiche untereinander gibt. Es gibt mehrere Prozesse, die an der Zersetzung organischen Materials während der frühen Diagenese beteiligt sind. Den einzelnen Redoxzonen können aber jeweils charakteristische Reaktionen zugeordnet werden (Tab. 7.4).

Die Sideritbildung findet in den suboxischen, sulfatischen und methanogenen Redoxzonen statt (u.a. Berner, 1981; Curtis und Coleman, 1986; Froelich *et al.*, 1979; Irwin, 1980). Der Grad der Zersetzung des organischen Materials wird in erster Linie durch die Sedimentationsrate und die dadurch bedingte Abnahme des Porenraumes und die geringer werdende Permeabilität gesteuert (Curtis *et al.*, 1986). Gleichzeitig nehmen der Anteil der Bodenluft und der bakteriellen Aktivität ab (Curtis *et al.*, 1972). Die Zersetzung von organischem Kohlenstoff findet quantitativ in den oberen 40 cm statt (Wersin *et al.*, 1991). Die Bakterielle Aktivität ist in den obersten 3-20 cm lakustriner Sedimente am höchsten, wobei das Aktivitätsmaximum methanogener Bakterien bereits in einer Teufe von 3–7 cm liegt (Cappenberg, 1974a,b; Lojen *et al.*, 1999). Eine hohe Produktivität von organischem Material bewirkt ein sauerstoffarmes Milieu mit E_H -Werten kleiner +100 mV. Die mit Zersetzung organischer Substanz einhergehenden Prozesse sind (1) aerobe Atmung (Redoxzone I), (2) Reduktion von Manganoxiden und Eisenoxiden (Redoxzone II), (3) Sulfatreduktion (Redoxzone III) und (4) Methanogenese (Redoxzone IV; Jørgensen, 1993). Negative E_H -Werte werden durch Sulfat-Reduktion begünstigt (Tissot und Welte, 1984). Die niedrigen Sauerstoffgehalte werden durch die Entstehung von CO_2 bei der Zersetzung des organischen Materials gebildet.

Die Redoxreaktionen der Redoxzone I finden gewöhnlich in den oberen vier Zentimetern der meisten Sedimente statt (Wersin *et al.*, 1991). In größeren Teufen (> 4 cm, unterhalb des Grundwasserspiegels) folgen die Redoxreaktionen der Redoxzone II und Fe^{3+} -Oxide sollten vollständig gelöst sein und sich Fe^{2+} -Minerale wie Pyrit, Siderit und Vivianit⁶ gebildet haben (Wersin *et al.*, 1991). In dieser anoxischen Zone steigt die Konzentration für gelöstes Fe^{2+} bis in 35 cm Teufe auf $400 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ an und bleibt in größeren Teufen konstant (Wersin *et al.*, 1991). Die größten Fe^{2+} -Konzentrationen werden nach Emerson (1976), Froelich *et al.* (1979) und Shaw *et al.* (1990) hingegen in größeren Teufen erreicht. Die Mn^{2+} -Konzentrationen im Sediment liegen bei Werten um $40 - 70 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ (Wersin *et al.*, 1991). Gemäß Robbins und Callender (1975) und Emerson (1976) sind in Porenwässern in den oberen 50 cm unterhalb des Grundwasserspiegels die Mn^{2+} -Gehalte stark angereichert. Die Konzentration von Mangan erreicht in Seen an der Wasser/Sediment-Grenze die höchsten Werte um $400 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ (Wersin *et al.*, 1991). Prozesse der Redoxzone II können typischerweise bis in 10 m Teufe stattfinden (Coleman und Raiswell, 1981; Dix und Mullins, 1987).

Während der Versenkung organikreicher, feinkörniger Sedimente bildet sich fast immer ein reduzierendes Milieu (Curtis *et al.*, 1975). Prozesse der Eisen- und Manganreduktion erhöhen die Verfügbarkeit von Fe^{2+} und Mn^{2+} und mindern den Säuregehalt (Curtis *et al.*, 1986). Bei

⁶ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Tabelle 7.4: Übersicht chemischer Prozesse, Tiefenbereiche und C- bzw. O-Isotope in Redoxzonen (nach Cerling *et al.*, 1988; Curtis *et al.*, 1972, 1986; Graber, 1996; Hüttsch, 2011; Irwin *et al.*, 1977; Irwin, 1980; Middleton und Campbell, 1996; Ottow, 1981; Raiswell, 1971; Spiro *et al.*, 1993; Taylor, 1998; Whiticar *et al.*, 1986).

Zone	Prozesse und Reaktionen	E_H (mV) ^{a)}	$\delta^{13}C_{PDB}$	$\delta^{18}O_{SMOW}$
I Bakterielle Oxidation	Bakterielle Oxidation/aerobe Atmung $CH_2O + O_2 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	>400	≈ -25 -13 bis -8	k.A. k.A.
II Suboxische Reduktion	Nitrat-, Mangan(MnR)-, Eisen(FeR)-Reduktion $4NO_3^- + 5CH_2O \rightleftharpoons 4HCO_3^- + CO_2 + 2N_2 + 3H_2O$ $2MnO_2 + CH_2O + H_2O + 3CO_2 \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 4HCO_3^-$ $2Fe_2O_3 + CH_2O + 3H_2O \rightleftharpoons 4Fe^{2+} + HCO_3^- + 7OH^-$	+600 bis +300 +500 bis +220 +400 bis +180	≈ -25 -13 bis -8	k.A. k.A.
III Sulfat- Reduktion	Bakterielle Sulfatreduktion $2CH_2O + SO_4^{2-} \rightleftharpoons 2HCO_3^- + H_2S$ $2CH_2O + SO_4^{2-} \rightleftharpoons 2CO_2 + S^{2-} + 2H_2O$ $CH_4 + SO_4^{2-} \rightleftharpoons HCO_3^- + HS^- + H_2O$	+100 bis -200	≈ -2	-75 bis +20
IV Methanogenese	Bakterielle Acetat-Fermentation $2CH_2O + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- + CH_4$ $2CH_2O \rightarrow CH_4 + CO_2$ $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_4 + CO_2$ $4CH_3OH \rightleftharpoons 3CH_4 + CO_2 + 2H_2O$	-150 bis -280	-5 bis +18	k.A.
V >1 km	Abiotische Prozesse/ thermische Zersetzung von organischem Material	k.A.	-25 bis -3.5	-10 bis -25

niedrigen E_H -Werten kann organisches Material oxidiert und $\text{CO}_2/\text{CO}_3^{2-}$ freigesetzt werden. Fe^{2+} und CO_3^{2-} werden so gleichzeitig mobilisiert und können Siderit bilden (Curtis *et al.*, 1975; Lippmann, 1955; Lovley *et al.*, 2004).

Unter reduzierenden Bedingungen und sauren bis neutralen pH -Werten liegt Eisen in wässrigen Lösungen als Fe^{2+} vor. Bei steigendem Gehalt an O_2 , beispielsweise bei sinkendem Grundwasser, wird Fe^{2+} schnell oxidiert und in Form von Fe-Oxiden gefällt. Mineralumwandlungen wie von Ferrihydrit zu Goethit oder von Siderit zu Goethit finden langsam statt (u.a. Clayton *et al.*, 2005; Wiesli *et al.*, 2004).

Mikroorganismen können eine bedeutende Rolle bei Lösungsprozessen und Akkumulation eisenhaltiger Minerale durch Biomineralisationsprozesse haben (u.a. Brantley *et al.*, 2004; Crosby *et al.*, 2005; Icopini *et al.*, 2004; Lemos *et al.*, 2007; Sánchez-Román *et al.*, 2014; Sawicki *et al.*, 1995; Zachara *et al.*, 1998, 2002; Yates und Robbins, 1998). In reduzierenden Milieus sind Mikroorganismen in der Lage organisches Material zu oxidieren und gleichzeitig durch Elektronenübertragung Fe^{3+} oder Mn^{4+} zu reduzieren (Abschnitt 7.1.2 auf Seite 142; u.a. Ehrlich, 1996; Fuchs, 2007a; Lemos *et al.*, 2007). Diese bakteriellen Reaktionen laufen gemäß Taylor (1998) bevorzugt im neutralen bis leicht alkalischen pH -Bereich (pH 7.0 – 7.5) ab. Fe^{3+} ist im neutralen pH -Bereich, speziell in Süßwasserumgebungen, der dominante Elektronenakzeptor bei der Mineralisation von Kohlenstoff (Thamdrup, 2000).

Stehen in Gewässern Fe^{2+} und HCO_3^- -Ionen im Gleichgewicht, so kann die Sideritbildung durch mikrobiologische/anaerobe Prozesse begünstigt werden, weil durch Photosynthesereaktionen CO_2 entfernt wird. Weil anaerobe Bakterien ihre Energie beispielsweise aus der Oxidation von SO_4^{2-} und CO_3^{2-} beziehen, können diese Reaktionen als Katalysator wirken (Fuchs, 2007b).

Die mikrobielle Fe^{3+} -Reduktion von Eisen(hydr)oxiden kann beispielsweise im neutralen pH -Bereich durch *Geobacter* erfolgen (u.a. Lovley *et al.*, 2004). Gemäß Konhauser (1998) und Borch *et al.* (2010) sind Bakterien in der Lage, authigene Eisenminerale zu bilden. Die Biomineralisation erfolgt in zwei Schritten: (1) Eisen wird elektrostatisch an anionische Oberflächen von Zellwänden und organischer Polymere gebunden (Stumm und Sulzberger, 1992), die (2) zugleich als Kristallkeime dienen. Verknüpft mit der Oxidation von organischem Material können Mikroorganismen unter sub- bis anoxischen Bedingungen Eisen(hydr)oxide u.a. in Siderit umwandeln (Konhauser, 1998). Gemäß Lovley und Klug (1986) können Mikroorganismen generell in anaeroben Verhältnissen amorphe Eisen(hydr)oxide in ultrafeine Siderite umwandeln. Bakterielle Zellen können gemäß Konhauser (1998) auch für ein Initialstadium bei der Kristallbildung eisenreicher Tonmineralaggregate verantwortlich sein.

Biogene Methanvorkommen sind verbreitete Bestandteile in anoxischen Sedimenten und sind gemäß Whiticar *et al.* (1986) oft in Ablagerungsgebieten mit Süßwassermilieus, wie Seen und Sumpfgebieten, dokumentiert. Coleman *et al.* (1985), Mozley und Wersin (1992), Pearson (1979), Postma (1982) und Spiro *et al.* (1993) nehmen an, dass Sphärosiderite und Sideritkonkretionen durch Prozesse der Methanogenese (Tab. 7.4) in unverfestigten Sedimenten kleiner, lokaler, stehender Gewässer, wie Staubecken und Teichen, die reich an organischem Material sind, unter reduzierenden Bedingungen mit niedrigen Konzentrationen an gelöstem Sulfat gebildet werden. Vergleichbare Redoxprozesse haben in dem fluvial-lakustrinen Ablagerungsmilieu der 7A-Tone, wie beispielsweise sideritisierte Wurzeln in den Dünnschliffuntersuchungen belegen, stattgefunden.

7.2.4 C- und O-Isotope der Siderite und Toneisensteine

Die Siderite und Toneisensteine haben eine bimodale Verteilung der stabilen Kohlenstoffisotope mit $\delta^{13}\text{C}$ -Werten zwischen -3 und +2 ‰ und zwischen +4 und +9 ‰ bei invarianten Werten an Sauerstoffisotopen ($\delta^{18}\text{O} \approx -29$ ‰).

Aus den invarianten $\delta^{18}\text{O}$ -Werten kann abgeleitet werden, dass die Sideritbildungen in einem fluviatil geprägten Ablagerungsmilieu stattfanden und überwiegend durch die Sideritbildungstemperaturen und die isotopische Zusammensetzung der Porenwässer beeinflusst wurden (Baker *et al.*, 1995; Ludvigson *et al.*, 1998; Mazor, 1991; Ufnar *et al.*, 2002). Gemäß Ludvigson *et al.* (1998) findet die Bildung im Grundwasser mit einem Teufenbereich von wenigen Metern und bei relativ gleichbleibenden Temperaturen mit Variationen von weniger als 1 bis 2°C statt (Mazor, 1991). Negative $\delta^{18}\text{O}$ -Werte sind typisch für oberflächennahe Sedimente (Wilkinson *et al.*, 1992). Durch mikrobiologische Einflüsse können die O-Isotope frühdiagenetisch gebildeter Karbonate zu niedrigeren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten überprägt werden (Mortimer und Coleman, 1997). Den unterschiedlichen ^{13}C -Signaturen können generell verschiedene Redoxzonen zugeordnet werden:

Die $\delta^{13}\text{C}$ Isotopenverhältnisse zeigen den Einfluss von an ^{12}C bzw. ^{13}C angereicherten bodenbürtigen meteorischen Wässern an (Aziz *et al.*, 2003; Dunagan und Turner, 2004). Niedrige $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenwerte werden bei der bakteriellen Oxidation/Eisenreduktion in den Redoxzonen (I), (II) und (IV) gebildet (Tab. 7.4; Baker *et al.*, 1995; Irwin *et al.*, 1977; Irwin, 1980). Negative $\delta^{13}\text{C}$ -Werte spiegeln gemäß Huerta und Armenteros (2005) den Einfluss von isotopisch leichtem CO_2 biologischer Prozesse, beispielsweise einer Tümpelvegetation, sowie dem Eintrag von HCO_3^- -haltiger meteorischer Wässer des umliegenden Grundwassers wider.

Die Isotopensignatur der Toneisensteine zeigt reduzierende Ablagerungsbedingungen während der Methanogenese an. Die Methanbildung findet durch Acetat-Fermentation im Süßwassermilieu statt (Whiticar *et al.*, 1986). Methan wird von anaeroben, methanogenen Bakterien durch zwei mögliche Stoffwechselreaktionen produziert: Acetatfermentation und CO_2 -Reduktion (Curtis *et al.*, 1975; Hoefs, 1997; Mozley und Carothers, 1992; Tucker und Wright, 1990; Whiticar *et al.*, 1986). Durch die Fraktionierung von ^{12}C und ^{13}C während der Methanerzeugung wird das leichtere ^{12}C im CH_4 angereichert und das schwerere ^{13}C wird im verbleibenden CO_2 bzw. HCO_3^- angereichert. Bei der Sideritbildung wird bevorzugt schwereres ^{13}C eingebaut und angereichert (Raiswell, 1971).

Im Allgemeinen können gemäß Curtis *et al.* (1972), Fisher *et al.* (1998), Oana und Deevey (1960), Ufnar *et al.* (2004a) und Whiticar *et al.* (1986) positive $\delta^{13}\text{C}$ -Werte auch Böden in Feuchtgebieten zugeordnet werden. Hohe $\delta^{13}\text{C}$ -Werte können gemäß Valero-Garcés *et al.* (2000) und Melezhik *et al.* (2001) auch von Grundwässern, der Transpiration von Pflanzen und dem Austausch mit atmosphärischen CO_2 abgeleitet werden. Hohe $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in lakustrinen Karbonaten können einer hohen Rate an Wasseroberflächenproduktivität zugeordnet werden. Diese resultiert aus der Photosyntheseaktivität von Pflanzen (Dunagan und Driese, 1999).

Gemäß Aucour *et al.* (1993) und Bocherens *et al.* (1994) spiegeln die Zusammensetzungen der stabilen C-Isotope fossiler Pflanzen die Isotopenzusammensetzung der originalen lebenden Pflanze wider, da die Zusammensetzung der Kohlenstoffisotope von Pflanzen mit der Photosynthese verknüpft ist (Emery *et al.*, 1967; Smith und Epstein, 1971). Die kohlenstoffisotopische Zusammensetzung wird durch CO_2 der Bodenluft, dessen kohlenstoffisotopische Zusammensetzung durch die Verhältnisse von C3- und C4-Pflanzen des lokalen Ökosystems abhängt, gesteuert (Cerling und Quade, 1993). Die Werte der $\delta^{13}\text{C}$ -Isotope von Braunkohlen des Oberflözes im Tagebau Inden liegen nach Jones *et al.* (1997) im Mittel bei -26.29‰ und variieren zwischen -24.45 und -27.86‰ . Diese Werte entsprechen dem Wertebereich moderner C3-Pflanzen (Schidlowski, 1984; Cerling und Quade, 1993). Zeitabhängig können unterschiedlich leichter bzw. schwerer abbaubare organische Substanzen zersetzt werden, wodurch unterschiedliche isotopische Signaturen entstehen können.

Variierende $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in Konkretionen führen Ludvigson *et al.* (1998) auf wechselnde chemische Zusammensetzungen der Porenwässer zurück. Die Isotopenfraktionierung wird gemäß Fritz *et al.* (1971) durch bakterielle Prozesse und nicht durch sedimentäre Einflüsse

kontrolliert. Sphärosiderite wachsen bevorzugt unter Bedingungen, bei denen durch bakterielle Prozesse pedogene Eisen(hydr)oxide reduziert werden und Fe^{2+} verfügbar wird. Demnach können die Isotopensignaturen lokal variieren.

Viele moderne Siderite, insbesondere diejenigen die in sulfatarmen, terrestrischen Milieus (u.a. Seen und Tümpel) gebildet wurden, haben gemäß Ohmoto *et al.* (2004) sehr positive und variable ^{13}C -Werte (im Mittel $\approx 10\text{‰}$, die zwischen -5 und $+20\text{‰}$ schwanken). Ebenso zeigen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der 7A-Siderite, dass die Formationswässer an Kohlenstoff aus der Methanogenese angereichert waren. Gemäß Baker *et al.* (1995), Coleman (1993), Irwin *et al.* (1977), Ohmoto *et al.* (2004) und Pye *et al.* (1990) können Siderite mit $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von ca. 0 (-5‰ bis $+4\text{‰}$) auf eine Kombination von abgereicherten ^{13}C im Bikarbonat, welches bei der Methanoxidation gebildet wird, und angereichertem ^{13}C bei der CO_2 -Produktion während der Methanogenese gedeutet werden.

Der Vergleich von Kohlenstoffs Signaturen moderner Seen Ostafrikas, die gemäß Cerling *et al.* (1988) mit ^{13}C -Werte zwischen -3 und $+6\text{‰}$ und bei kleiner -4‰ für ostafrikanische Flüsse liegen, zeigt, dass die ^{13}C -Signaturen der 7A-Siderite nicht nur bestimmten Redoxzonen zugeordnet werden können, sondern auch bestimmten Ablagerungsmilieus.

In Abbildung 7.6 sind schematisch verschiedene Ablagerungsmilieus, Redoxbereiche, verfügbare Ionen, ^{13}C -Signaturen und Sideritbildungen zusammengestellt.

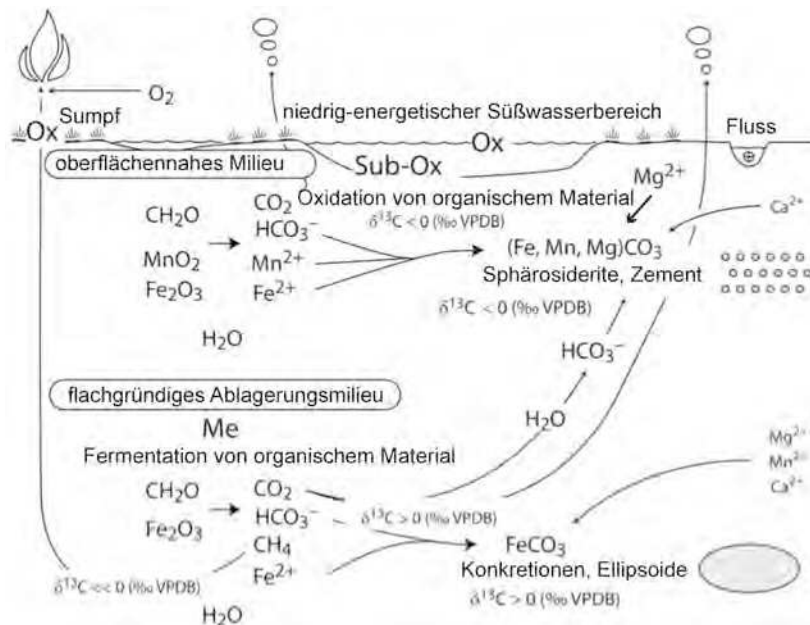


Abbildung 7.6: Ablagerungsmodell frühdiagenetischer, geochemischer Prozesse der Sideritbildung in einem terrestrischen Milieu. Ox = oxisches Milieu; Sub-Ox = suboxisches Milieu; Me = anoxisches Milieu/Methanogenese (Krajewski *et al.*, 2010; ergänzt).

Mit $\delta^{13}\text{C}$ -Werten zwischen ≈ -3 und $+2\text{‰}$ können die Sideritkonkretionen einer oberflächennahen Bildung durch bakterielle Oxidation und mikrobiologische Eisenreduktion den Redoxzonen I und II zugeordnet werden. $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen $\approx +4$ und $+9\text{‰}$ der Toneisensteine können durch ^{13}C -Anreicherungsprozesse von bakteriellen Fermentationsprozessen (Redoxzonen II) erklärt werden. Gemäß Felder und Gaupp (2003) finden diese frühdiagenetischen Sideritbildungen im oberflächennahen Sediment statt. Diese Isotopenfraktionierungen können auch durch lakustrine Bildungsprozesse erklärt werden (Dunagan und Driese, 1999). Eine Anreicherung an ^{13}C in Toneisensteinen erscheint durch eine Kombination beider Prozesse (Eisenreduktion mit Oxidation von organischem Material und Methanogenese) für das Ablagerungsmilieu der 7A-Horizonte plausibel.

7.3 Interpretation geophysikalischer Untersuchungen

Das Auflösungsvermögen geophysikalischer Standardmethoden im Bohrloch ist meist auf Bereiche im cm- bis dm-Maßstab begrenzt. Rider (2011) gibt für die Messung der natürlichen Radioaktivität ein Auflösungsvermögen bis zu 41 cm, der Dichtemessung bis zu 51 cm, der Messung des elektr. Widerstandes bis zu 76 cm und der Messung des elektr. Eigenpotentials bis zu drei Meter an.

7.3.1 Sedimentfarben

Der Parameter a^* ist ein Indikator für oxidierte und humose Bereiche, die sich von den Werten her überlappen können. Mit dem Farbwert a^* können Toneisensteine und Sideritkonkretionen trotzdem nur eindeutig identifiziert werden, wenn die Bereiche bereits partiell oxidiert sind. Im *bergfrischen* Zustand ist eine Unterscheidung nicht möglich. Weil die Messungen nur an Oberflächen möglich sind, kann auch keine räumliche Verteilung von Siderit dargestellt werden. Für die Detektion der Siderit- und Toneisensteinvorkommen im Horizont 7A sind Farbmessungen daher nur eingeschränkt nutzbar.

7.3.2 Magnetische Suszeptibilität

Eine Unterscheidung zwischen Siderit bzw. Toneisenstein von tonigen und siltigen Sedimenten ist gemäß den Literaturwerten in Tab. 7.5 grundsätzlich möglich. Eine klare Unterscheidung zwischen Sanden und Siderit bzw. Toneisenstein muss nicht immer gegeben sein, da sich die Wertebereiche überschneiden können.

Tabelle 7.5: Werte der magnetischen Suszeptibilität ($1 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$) von Sedimenten, Mineralen und Wasser.

Material	Geotek (2009)	Thompson und Oldfield (1986)	Mørk <i>et al.</i> (2002)
Gips	-10 bis -60	k.A.	k.A.
Kaolinit	-50	-2	k.A.
Calcit	-7.5 bis -39	-5	k.A.
Quarz	-13 bis -17	-6	k.A.
Feldspat	-13 bis -17	-5	k.A.
Siderit	32-270 ^{a)}	1000	1346
Illit	330-410	150	k.A.
Montmorillonit	330-410	50	k.A.
Lepidokrokit	k.A.	70	k.A.
Pyrit	5-3500	300	k.A.
Hämatit	500-40.000	700	k.A.
Goethit	k.A.	2000	k.A.
Ton	10-15 ^{a)}	100	249 ^{b)}
Silt	k.A.	k.A.	254 ^{b)}
Sand	0-931 ^{a)}	k.A.	130 ^{b)}
Kohle	k.A.	k.A.	73
Wasser	-9	-9	k.A.

k.A. = keine Angabe; a) Ahrens (1995); b) Mittelwert von 7000 Gesteinsmessungen, erhöhte Werte durch dispers verteilten Siderit, Goethit und Hämatit

In den 7A-Tonen und Silten sind die Anteile an Siderit und Toneisenstein durch die Messung der magnetischen Suszeptibilität detektierbar. Entsprechend des Mineralbestandes der Tone gibt es keine *störenden* Minerale wie Pyrit und Hämatit bzw. nicht in ausreichenden Anteilen, die höhere Werte gegenüber Tonen und Silten hervorrufen.

Je nach mineralogischer Zusammensetzung, insbesondere der Silte und Sande, müssen bei der Auswertung mögliche Anteile paramagnetischer oder ferrimagnetischer Minerale, wie Hämatit und Pyrit⁷ berücksichtigt werden.

7.3.3 Spektral induzierte Polarisation

In Laborversuchen ermittelte SIP-Effekte ermöglichen teilweise eine eindeutige Differenzierung zwischen Toneisensteinen und Tonen. Die Parameter Phase, Widerstand und imaginäre Leitfähigkeit zeigen eine signifikante Abhängigkeit von der Wassersättigung. Mit abnehmender Wassersättigung werden die Signale der SIP-Effekte stärker.

Mit dem spezifischen Widerstand und der imaginären Leitfähigkeit kann Toneisenstein durch einen deutlich höheren Widerstand von Tonen unterschieden werden. Die Phase zeigt für Toneisenstein generell niedrige Phasen mit einem signifikanten Maximum im niedrigen Frequenzbereich. Teilgesättigte Proben haben generell viel geringere Phasen im Bereich des Phasenmaximums, das mit abnehmender Wassersättigung zu höheren Frequenzen strebt.

Eine Differenzierung von Tonen in Abhängigkeit der Sideritgehalte wäre mit der imaginären Leitfähigkeit möglich, die mit dem Sideritgehalt korreliert ($r^2 = 0.75$). Allerdings muß der Siderit hierzu in der Tonmatrix eingebettet und nicht der Ton im Toneisenstein eingeschlossen sein. Sowohl Phase als auch spezifischer Widerstand hingegen ergaben keine relevanten Korrelationen.

Bei den vollgesättigten Proben ist das gesamte Porenvolumen mit Wasser gefüllt (Abb. 7.7). Der dominierende SIP-Mechanismus ist die Elektrolytleitfähigkeit, weil der Übergangswiderstand an der Phasengrenze Elektrolyt/Siderit höher ist als der des Elektrolyts. Der Strom nimmt den Weg des geringeren Widerstandes und fließt größtenteils um das Sideritmineral herum und es kommt nur zu einer geringeren Polarisation. Die für die Polarisation verantwortlichen Mechanismen (Membran-, Elektrodenpolarisation) werden dadurch umgangen.

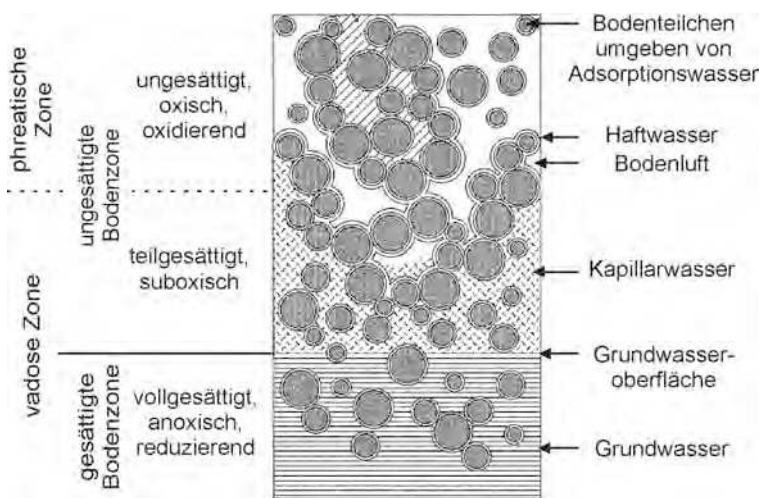


Abbildung 7.7: Bodenzoneierung nach Wasser-, Sauerstoffgehalt und Redoxbereichen (Hoelting und Coldewey, 2009; Morad, 1998 und Quast *et al.*, 2006; ergänzt).

Bei Teilsättigung ist die Oberflächenleitung der dominierende Leitungsmechanismus, denn das meiste Wasser beschränkt sich auf die Oberflächen des teils luftgefüllten Porenraums. Die Ionen können nicht mehr über den Elektrolyt ausweichen und die Phasengrenze Elektrolyt/Siderit wirkt als Barriere und bewirkt eine hohe Polarisation (Halisch und Weller, 2006; Telford *et al.*, 1990).

Das SIP-Modell für gesättigte bzw. teilgesättigte Tone mit und ohne Sideritgehalte sowie Toneisenstein ist in Abbildung 7.8 schematisch dargestellt.

⁷ und ggf. von Magnetit, Greigit und Pyrrhotin, die nicht nachgewiesen wurden

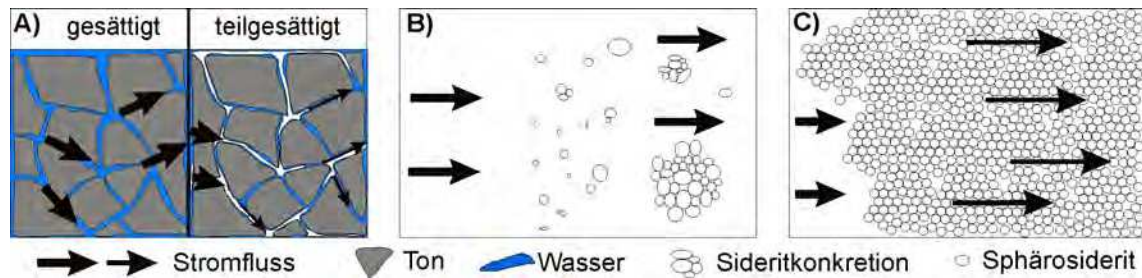


Abbildung 7.8: SIP-Modell für A) gesättigte bzw. teilgesättigte Tone, B) Tone mit und ohne Sideritgehalten und C) Toneisenstein; große und kleine Pfeile symbolisieren unterschiedliche Polarisierungseffekte.

Die in den teilgetrockneten Testproben gemessene Differenz im Betrag der Phasen kann aufgrund dieses Ergebnisses im Tagebau Hambach nicht erwartet werden, da die vollgesättigten Proben den Verhältnissen im Tagebau vermutlich besser entsprechen.

7.3.4 Geoelektrische Tomographie

Bei ausreichend hohem Kontrast und kleinem Elektrodenabstand (z.B. 2 m) lassen sich bei einer Eindringtiefe bis zu ungefähr neun Metern mittels spezifischer Widerstandsverteilungen Strukturen im Meter-Maßstab auflösen und identifizieren. Sandig-schluffige Rinnenstrukturen sind durch niedrigere spezifische Widerstände gekennzeichnet. Humose Lagen sind durch sehr hohe spezifische Widerstände von den umliegenden Lockergesteinen gut zu unterscheiden. Tone sind an sehr geringen Widerständen zu erkennen.

Der Vergleich der Messergebnisse mit den anstehenden Schichten zeigt ein erhöhtes Vorkommen von Toneisensteinkonkretionen in den ersten 40 m des Messprofils. Die Ergebnisse zeigen, dass großflächige Sideritvorkommen einen IP-Effekt verursachen. Eine genaue Lokalisierung und Vorhersage der Verbreitung ist jedoch nicht möglich. Ohne einen Abgleich mit den tatsächlichen Vorkommen ist eine Interpretation schwierig bis unmöglich.

Die Auswertung der Phasenverschiebung liefert eine geringe räumliche Auflösung. Sie dient hauptsächlich der Trendermittlung. Organikreiche Lagen zeigen geringe Phasen, humose Tone zeigen mittlere Phasen und Tone werden durch höhere Phasen angezeigt. Toneisenstein wird durch sehr hohe Phasen charakterisiert. Teilweise gibt es oberflächennahe Bereiche mit sehr niedrigen Phasen, welche vermutlich durch Restwässer verursacht werden.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass eine Kombination und Korrelation von verschiedenen Messungen, die Chance Siderit zuverlässig zu detektieren, steigert (Abb. 7.9). Die Dichtemessung zeigt einen deutlichen Peak, der mit hohen Farbwerten, hohen Werten der magnetischen Suszeptibilität, großen Gehalten von Fe^{2+} und Ca^{2+} sowie niedrigen Gehalten an Si^{4+} und K^{+} übereinstimmt (rote Linien). Ein zweiter deutlicher Peak in der Dichtemessung korreliert nicht mit den anderen Parametern. Dies liegt wahrscheinlich an einem Siderit-/Toneisensteinvorkommen, welches in der Bohrlochwand ausgebildet ist, im Bohrkern aber nicht (rot gestrichelt). Genauso sind Siderit-/Toneisensteinvorkommen, die im Bohrkern vorhanden sind, aber nicht oberflächlich auftreten, nicht immer durch alle Parameter erkennbar.

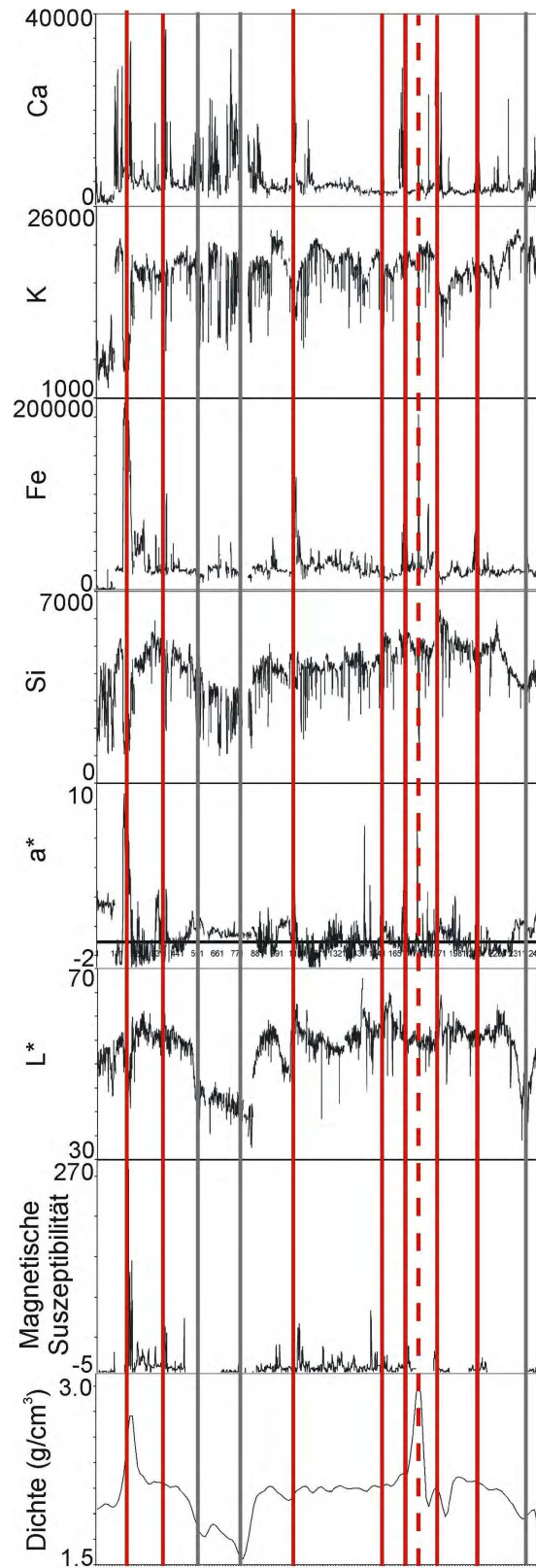


Abbildung 7.9: Korrelation geophysikalischer Messungen. Im Bohrloch: Dichte; an Bohrkernen: Sedimentoptik, magnetische Suszeptibilität und Elementanalysen am Beispiel der Bohrkern des Profils 4; rot = Siderit-/Toneisenstein, grau = markante Lithologiewechsel.

7.4 Ausbildung und Verbreitung der 7A-Horizonte

Für die Erstellung des Genesemodells ist es wichtig, die mineralogischen, chemischen und geophysikalischen Erkenntnisse mit den sedimentologischen Merkmalen der 7A-Horizonte zu verknüpfen. In den folgenden Abschnitten werden die geologischen Rahmenbedingungen wie Liefergebiet, Sedimentationsraten, Ablagerungsgebiet und Siderit- bzw. Toneisensteinbildungsprozesse beschrieben, bevor aus diesen das Genesemodell abgeleitet wird.

7.4.1 Ablagerungsgebiet der 7A-Horizonte

Das obermiozäne *Inden*-Flusssystem⁸ ist durch das erweiterte Einzugsgebiet des Ur-Rheins und der großflächigen Verbreitung innerhalb der südwestlichen Niederrheinischen Bucht geprägt. Es kommt zur Ausbildung von Rur und Erft während dieses Zeitabschnittes. Aus dem südlich angrenzenden Rheinischen Schiefergebirge werden durch Verwitterung und Erosion Sedimente und eisenhaltige Lösungen in die flache Niederrheinische Bucht transportiert. Das Flusssystem durchquert die Küstenebene in Richtung der weiter nordöstlich verlaufenden Küstenlinie (u.a. Hermanns, 1991; Schäfer *et al.*, 2005). Das *Inden*-Flusssystem besteht, beispielsweise vergleichbar mit dem obermiozänen Ablagerungssystem des Madrid-Beckens (Spanien; Wright *et al.*, 1997), aus einem Mosaik von Sumpfgebieten, Flussrinnen, Flachwasserseen und Überflutungsflächen.

In der südwestlichen Niederrheinischen Bucht werden fünf Wechselfolgen von siltig-sandigen und tonigen Sedimenten abgelagert. Die Sedimente lassen in ihrem lithologischen Aufbau charakteristische sedimentologische Merkmale von fluviatil geprägten Ebenen erkennen. Typische Merkmale der mäandrierenden und verzweigten, obermiozänen und pliozänen Flusssysteme sind u.a. Rinnen-, Ufer- und Flutablagerungen (u.a. Abraham, 1994; Belz, 1992). Regional sind diese unterschiedlich ausgebildet und können lokal auch komplett verschieden aufgebaut sein. Im Tagebau Hambach variiert die Ausbildung der 7A-Horizonte auf teilweise sehr kurzen Entfernungen. Die sedimentäre Fazies des Horizontes 7A dürfte generell dem von Gebka *et al.* (1999) entwickelten Faziesmodell für den Horizont 7F entsprechen (Abb. 7.10). Im Nordosten sind diese überwiegend aus tonigen und im Südwesten überwiegend aus siltig-sandigen Ablagerungen zusammengesetzt. Zudem treten Faziesunterschiede auch in kleinskaligen Bereichen auf, beispielsweise entlang von Flussrinnen und Altarmen.

Die 7A-Horizonte sind generell durch eine diskontinuierliche Sedimentation geprägt. Erosion⁹ und Sedimentation variieren lokal durch syngenetische, differentielle Senkungen und Hebungen der tektonisch begrenzten Schollen (Schäfer, 1994). Tektonische Rahmenbedingungen hatten entscheidenden Einfluss auf die Ausbildung des Flusssystems, was an der Fließrichtung parallel zu dem generell NW-SE-verlaufenden Schollenbau erkennbar ist. Im Bereich der Erftscholle ist ein kontinuierliches Absinken zusätzlich durch die Kompaktion des Hauptflözes gegeben.

Profildifferenzierungen und teilweise abrupte Körnungswechsel sind charakteristische Merkmale für unterschiedliche Entfernungen zum Flusssystem bzw. zu Flussrinnen. Die überwiegend fluviatil dominierten Ablagerungen bestehen meist nicht aus einer kontinuierlichen Abfolge, sondern sind oft durch Diskordanzen charakterisiert. Erosionsstrukturen, wie eingeschnittene Flussrinnen, sind in den südlicheren Tagebaubereichen verbreitet (Abschnitte 2 und 2.5). Im Nordosten sind solche markanten Erosionsstrukturen seltener ausgebildet. Demnach liegen hier vermutlich reliefbedingt ruhigere Ablagerungsbedingungen vor. Dies erklärt auch die ungewöhnlich mächtig ausgebildeten Tonhorizonte.

⁸ Flusssystem in der südlichen Niederrheinischen Bucht während der *Inden-Schichten*

⁹ Überflutungsereignisse können geringmächtige, schichtparallele Diskordanzen verursacht haben

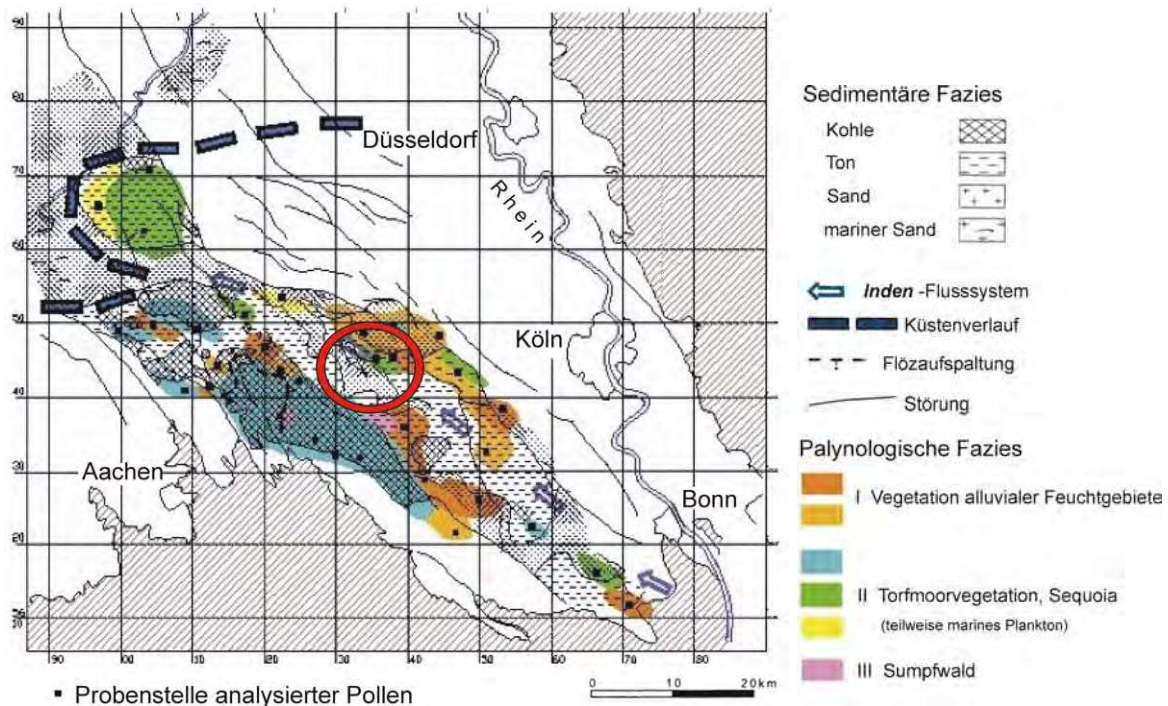


Abbildung 7.10: Sedimentäre Fazies und Fauna der *Inden-Schichten*. Die Lage des Tagebaus Hambach ist gekennzeichnet (Ashraf *et al.*, 1997 und Gebka *et al.*, 1999; ergänzt).

Der Übergang von Braunkohle zum Ton hat zwar eine scharfe Grenze, aber durch die teilweise hohen humosen Anteile haben sich Faktoren wie Klima, Vegetation und Relief bzw. Ablagerungsgebiet nur langsam verändert.

In dem überwiegend wassergesättigten Ablagerungsumfeld, ähnlich wie in kohleführenden Ablagerungen in Mittel- und Nord-Großbritannien (u.a. Besly und Fielding, 1989), kommt es in dem miozänen Flusssystem zur überwiegenden Bildung von organischen, alluvialen und hydromorphen Böden. Bedingt durch das dynamische Ablagerungsgeschehen kommt es lateral und vertikal zu vielfältigen Ausbildungen von Sediment- bzw. Bodenentwicklungen mit entsprechenden Sediment- bzw. Bodenprofilen. Charakteristisch sind kleinräumige, abrupte Wechsel sowie fließende Übergänge. In diesen *Mikrofazies*-Bereichen führen außerdem schwankende Wasserspiegel und temporäre Trockenperioden zu einer großen Vielfalt von Profiltypen.

Gemäß Nanson und Croke (1992) können mächtige Tonakkumulationen in Ufer- und Insel-sedimenten sowie in humiden Milieus Torfbildungen und lakustrine Sedimente in niedrig-energetischen Überflutungsflächen abgelagert werden. In Überflutungsflächen anastomosierender Flusssysteme koexistieren verschiedene Flussrinnenstadien nebeneinander. Neue Flussrinnen bilden sich durch Uferdammbrüche (*crevasse splays*), während andere Flussrinnen langsam abgeschnitten und verfüllt werden (*oxbow lakes*). Die Flussrinnen eines anastomosierenden Flusses haben eher gerade Verläufe als ausgeprägte Schleifen, die Flachlandebenen mit Sumpfflächen und Seen einschließen (Nanson und Croke, 1992; Smith, 1986). In Abbildung 7.11 ist als Beispiel der Oberlauf des Columbia Flusses, Kanada, dargestellt.

In Abbildung 7.12 sind Rinnen- und Flachwasserbereiche für einen Abschnitt im Oberlauf des Columbia Flusses skizziert. Als Beispiel rezenter Überflutungsablagerungen eines anastomosierenden Flusssystems untersuchte Smith (1986) den Magdalena Fluss in Kolumbien, Südamerika. Sandige Sedimente von niedrig sinuosen, nah beieinanderliegenden Flussrinnen bilden bis zu 600 m breite Flussablagerungen mit bis zu 10 km breiten *crevasse-splay* Sandschichten. Diese Sande werden von feinkörnigen Seen- und Marschablagerungen überdeckt, die eine flächenmäßig größere laterale Ausdehnung als die *crevasse-splay* Sande haben. Braunkohleflöze

7 Interpretation und Diskussion

und humose Lagen sind häufig zwischengeschaltet (Smith, 1986). Die Anzahl von flachen Seen, die Größenordnungen zwischen Pfützen bis zu Seen mit 125 m² großen Ausdehnungen und Teufen bis zu 13 m haben (die im Durchschnitt um Teufen von zwei Meter variieren), liegt für den Magdalena Fluss bei über Tausend. Durch Bohrungen konnte Smith (1986) in den rollig-bindigen Wechselfolgen der Überflutungsablagerungen des Magdalena Flusses mehr als 50 m mächtige feinkörnige Sedimente, z.T. mit geringmächtigen Torflagen, nachweisen. Von dieser Wechselfolge wurden allein 24 m in einer Zeitspanne von 10.000 Jahren abgelagert.



Abbildung 7.11: Anastomosieren der Oberlauf des Columbia Flusses mit Überflutungsflächen, Breite des Tales ≈ 1.5 km (Makaske *et al.*, 2002).

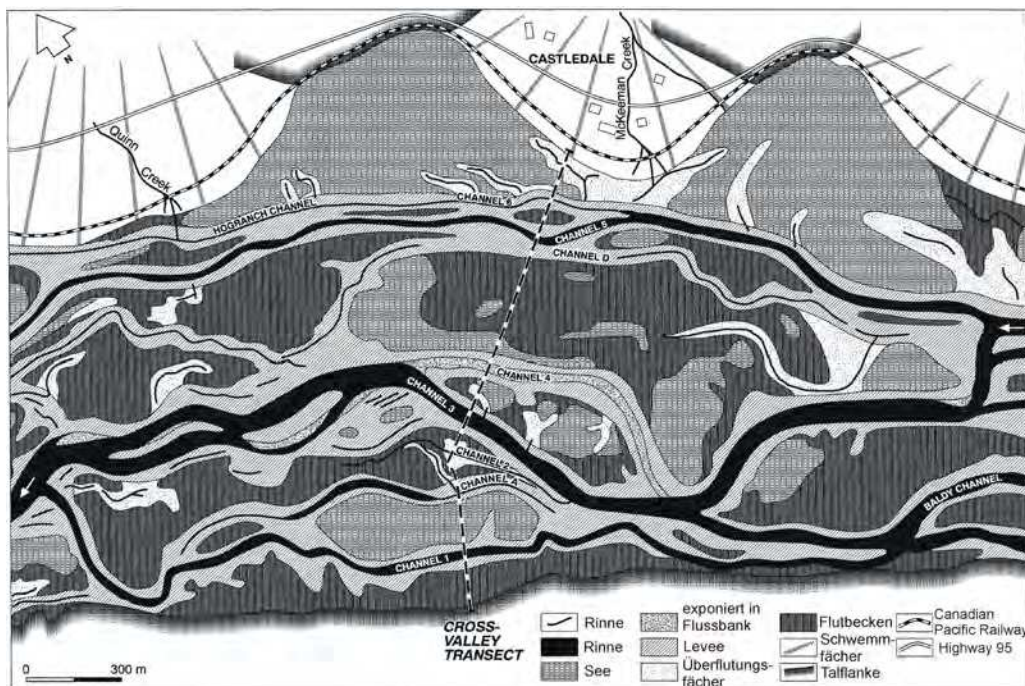


Abbildung 7.12: Geomorphologische Karte des anastomosierenden Oberlaufes des Columbia Flusses (Makaske *et al.*, 2002).

Das flussdominierte Delta des Rapaädno in Schweden ist ein rezent es Beispiel eines niedrig-energetischen Flusssystem s. In Abbildung 7.13 sind zwei Aufnahmen im Abstand von vier Jahren, einmal im Sommer/Herbst und einmal im Frühjahr, gegenübergestellt. Der Vergleich veranschaulicht die Dynamik mit der sich Rinnenverläufe und die Lage von Seen, Zwischenstromflächen bzw. Flachwasserbereichen verlagern können.



Abbildung 7.13: Rezent, flussdominiertes Delta des Rapaädnö, Schweden; großes Foto: 2006 (Schneller, 2006); kleines Foto: 2002 (Andren, 2002).

Die Zeiträume für die Verlagerung von Flussrinnen werden von Makaske *et al.* (2002) für den Oberlauf des anastomosierenden Columbia Flusses, Kanada, zwischen 800 und 3000 Jahren und von Törnqvist (1994) für das Rhein-Meuse Delta, Niederlande, zwischen 500 und 5000 Jahren angegeben.

Typische Ablagerungen für Flusssysteme mit einem hohen Verlagerungspotential bezüglich ihres Verlaufes sind Uferdämme (*levees*), Sedimentfächer von Uferdammbrüchen (*crevasse splays*), Auensedimente (*overbank-fines*), Überflutungsflächen (*floodplains*), alte Flussläufe/Altarme (*oxbow lakes*), Sumpfgebiete (*swamps/backswamps*) und Torfmoore (*peat bogs*). Mit zunehmender Entfernung von der Hauptrinne nehmen sowohl Sedimentmächtigkeiten als auch Korngrößen ab (Smith und Smith, 1980).

Hohe Akkumulationsraten von Überflutungsablagerungen der *Dunvegan Formation* des Kiskatinaw Flusses, Kanada, spiegeln fließende Übergänge zwischen lokaler Ablagerung von Überschwemmungsfächern und lokaler Seen wider (McCarthy *et al.*, 1999). Dieser Prozess findet hauptsächlich zufällig statt, ist nicht vorhersagbar und ist das Ergebnis von gleichzeitig ablaufenden Ablagerungen wie Überflutungsflächen, Seen und topographisch erhöhten Gebieten, in denen sich auch Böden entwickeln konnten. Aus den Ablagerungen können keine laterale Beziehungen (Angaben über Entfernungen) zwischen einzelnen Flussrinnen abgelesen werden. Dementsprechend ist aktuell eine Vorhersage von Rinnenverläufen auch im Referenzbereich der *Inden-Schichten* im Tagebau Hambach schwierig.

Vergleichbare Ablagerungsbedingungen, entsprechend denen der *Inden-Schichten* im Tagebau Hambach, lagen u.a. auch bei der Bildung sideritführender Sedimente der *Nanushuk Formation*, Nord Alaska, vor: die fluviatil-deltaische Abfolge besteht aus fein- bis mittelkörnigen Sandsteinen und karbonatischen Tonsteinen von Überflutungsebenen sowie dünnen Braunkohlenflözen aus Moor- bzw. Sumpfgebieten (Ufnar *et al.*, 2004a).

In fluviatil abgelagerten Sanden der *Dunvegan Formation* in Kanada beschreiben McCarthy *et al.* (1999) Sphärosiderite die bis zu 6 cm groß sind, organische Fragmente enthalten, typischerweise Pseudomorphosen um Wurzelspuren bilden und teilweise randlich oxidiert sind. In Sandsteinen kommen auch Tonklasten, teilgerundete Fe-Mn-Oxide und *clay-coatings* vor.

In Überflutungsflächen anastomosierender Flusssysteme koexistieren verschiedene Flussrinnenstadien nebeneinander (Makaske *et al.*, 2002). Charakteristisch für Überflutungsflächen sind Wechsellagen von Ton, Silt und Feinsand, in die häufig organisches Material eingelagert

ist. *Oxbow lakes* sind durch feinkörnige Ablagerungen sowie von pflanzlichem Detritus aufgefüllt. Gleiches gilt für Seen, die in einem letzten Verlandungsstadium in Moorlandschaften übergehen und bei hohen Grundwasserspiegeln auch für periodisch überflutete Uferbereiche.

Die Vielfalt von Prozessen, die an der Bildung von Überflutungsflächen beteiligt sind, ist sehr groß (Miall, 1985; Nanson und Croke, 1992). Überflutungsflächen bilden sich während langer Zeiträume und spiegeln sich wiederholende Prozesse (u.a. Klima, Strömungsgeschwindigkeit, Sedimentfracht, Hydrologie, Geomorphologie¹⁰) wider (Nanson und Croke, 1992).

Die erbohrte und aufgeschlossene Sedimentabfolge der *Inden-Schichten* lässt in ihrer lithologischen Abfolge eine für fluviatile Ebenen charakteristische sedimentologische Entwicklung erkennen. Die höheren Tongehalte der *Inden-Schichten* im Tagebau Hambach, gegenüber den restlichen Deckschichten, deuten gemäß Hermanns (1991) auf eine distalere Position in der Überflutungsebene hin.

Die Akkumulation der 7A-Tonhorizonte ist durch episodische Überflutungs- und Sedimentationsereignisse sowie teilweiser Bodenbildung gekennzeichnet. Die periodischen Hochflutablagerungen bilden sich während der Subsidenzphasen in der Niederrheinischen Bucht. Die Akkumulation der Sedimente gleicht die Absenkungsrate aus. Die Sedimente werden stets in einem wassergesättigten Milieu abgelagert. Charakteristisch hierfür sind u.a. Sphärosiderite und Sideritkonkretionen, humose Lagen sowie die überwiegend grau gefärbten Tone. Bedingt durch die flache Morphologie ist der Grundwasserspiegel oberflächennah ausgebildet und wird durch saisonale Schwankungen beeinflusst. Typische Merkmale *trockener* Abschnitte sind die Bildung von (1) Oxidationszonen der Sphärosiderite, (2) *clay coatings/Harnischbeläge*, (3) Trocknungsrisse, (4) Marmorierungen und (5) Wurzelbioturbation (u.a. Besly und Fielding, 1989; Driese *et al.*, 1995; McCarthy *et al.*, 1999).

Die 7A-Tonhorizonte haben meist Mächtigkeiten von wenigen Metern, seltener im 10er und 20er Meterbereich. Hermanns (1991) beschreibt Tonhorizonte mit maximal 25 m Mächtigkeit. Die untersuchten Profile sind in der Regel toniger und mächtiger ausgebildet als vergleichbare Ablagerungen, beispielsweise der *Dunvegan Formation* (McCarthy *et al.*, 1999). Äquivalente sandig dominierter Überflutungsablagerungen, entsprechend des kanadischen Flusssystems, wurden im Tagebau Hambach nicht detaillierter untersucht, da diese in der Arbeitsböschung des *Toneisenstein-Problembereiches* nicht aufgeschlossen waren. Dennoch kommen auch sandig dominierte Sedimente in den Ablagerungen des *Inden*-Flusssystems, in der Regel südlich, westlich und östlich des Profils 3, vor.

Die tonigen Überflutungsablagerungen des Profils 3 erreichen Mächtigkeiten bis zu 30 m (Abschnitt 4.1 auf Seite 54). Diese Mächtigkeiten ohne Einschaltungen siltiger oder sandiger Lagen sind außergewöhnlich, zumal diese lokal begrenzt in dem fluviatilen Flusssystem vorkommen. Überflutungsablagerungen sind normalerweise durch großflächiges, laterales Wachstum gekennzeichnet. Dieses äußerst ortsspezifische Auftreten wird von Kraus und Aslan (1993) und Aslan und Autin (1998) als lokale Variationen der Sedimentanlieferung und Drainagebedingungen von autozyklischen Flussrinnenverlagerungen und lokaler Topographie interpretiert. Die Akkumulation der mächtigen 7A-Tone ist demnach im *Toneisenstein-Problembereich* auf relativ ortsfeste Hauptrinnenverläufe zurückzuführen.

Generell variiert die Verbreitung von tonig bzw. sandig dominierten Überflutungsablagerungen lokal. Ergänzende Untersuchungen an Bohrkernen zeigen im *Toneisenstein-Problembereich* östlich der Böschungskante (Stand 2009) Wechsel von tonigen mit sandigen Ablagerungen.

Die feinklastischen Sedimente wurden wie u.a. auch bei von Gebka *et al.* (1999), Hermanns (1991) und Schäfer *et al.* (2005) untersuchten Sedimenten in Überflutungsebenen (*floodplains*, *alluvial plains*) bzw. Deltaebenen (*delta plains*) abgelagert.

Das Redoxmilieu im Ablagerungsgebiet unterscheidet sich deutlich von dem im Liefergebiet.

¹⁰ Im Englischen *base level changes*

Während im Rheinischen Schiefergebirge unter oxidierenden Bedingungen die Mobilisierung des Eisens als Eisen(hydr)oxide erfolgt (Felix-Henningsen, 1990; Spies, 1986), liegen im Ablagerungsgebiet überwiegend reduzierende Bedingungen vor. Durch die hohen Grundwasserstände ist die oxische Zone in den Sedimenten sehr geringmächtig ausgebildet.

Bei wechselnden Wassersättigungen bzw. sich verändernden Redox-Verhältnissen kann es durch Lösungs- und Fällungsreaktionen von Eisen(hydr)oxiden und Siderit zu Konkretions- und Zementbildungen kommen. Die Verbreitung der Sphärosiderite und Sideritkonkretionen der 7A-Horizonte kann auch durch bodenbildende Prozesse erklärt werden, da die Mobilität von Fe^{2+} mit zunehmender Sedimentakkumulation abnimmt, und die Bildungen in bestimmten Teufenabschnitten stattfinden. Die Verbreitung der Siderite ist meist schichtparallel, kann aber, bedingt durch die variierenden physikochemischen Ablagerungsbedingungen, lokal unterschiedlich ausgeprägt sein.

7.4.2 Sedimentationsraten

Die mittlere Sedimentationsrate für den Horizont 7 beträgt 0.1 mm/Jahr. Hierfür wurden folgende Annahmen zu Grunde gelegt: (1) ein Ablagerungszeitraum von ca. 4 Millionen Jahren (Haq *et al.*, 1987; Schäfer *et al.*, 2005), (2) eine Sedimentmächtigkeit von 100 m nach Kompaktion und (3) eine Ablagerung ohne Erosionsereignisse.

Unter der Annahme, dass die Sedimentationszeiträume der Horizonte 7A bis 7F jeweils gleich lang waren, ergibt sich für den Horizont 7A bei (1) einem Ablagerungszeitraum von ca. 670.000 Jahren, (2) einer mittleren Mächtigkeit von 40 m nach Kompaktion und (3) einer Ablagerung ohne Erosionsereignissen eine mittlere Sedimentationsrate von 0.06 mm/Jahr.

Nach Haq *et al.* (1987) und Schäfer *et al.* (2005) beträgt der Sedimentationszeitraum für den Horizont 7A ca. 2 Millionen Jahre. Demnach liegt die mittlere Sedimentationsrate bei ungefähr 0.02 mm/Jahr.

Für den Horizont 7F geben Gebka *et al.* (1999) eine Sedimentationsrate von ungefähr 0.5 mm/Jahr für einen geschätzten Zeitraum von 100.000 Jahren mit einer Sedimentmächtigkeit zwischen einem und 15 m an. Hermanns (1991) hingegen gibt für den Horizont 7F eine Sedimentationsrate von 0.2 mm/Jahr (ohne Korrektur der Kompaktion) an.

Variierende Sedimentationsraten vergleichbarer Ablagerungsräume werden von Jones *et al.* (1997) für die Torfbildung in modernen Süßwassergebieten mit mindestens 0.5 mm/Jahr angegeben. Middleton und Campbell (1996) geben eine mittlere Sedimentationsrate von 0.15 mm/Jahr für Tonsteine der Oberen Waikato Kohleformation, Neuseeland an.

Gemäß Nanson und Croke (1992) sind organikreiche und lakustrine Ablagerungen typische Merkmale von Überflutungsflächen, die mit 4-60 mm/Jahr hohe Sedimentationsraten haben können. Dies ist mit rasch absinkenden Beckenstrukturen und vorrückenden Deltas verknüpft. Bei rezenten Untersuchungen von Überflutungsablagerungen des Magdalena Flusses, ein anastomosierendes Flusssystem in Kolumbien, gibt Smith (1986) eine Sedimentationsrate von 3.8 mm/Jahr an. Gemäß Bridge (1984) liegen die mittleren Sedimentationsraten für Überflutungsablagerungen im Allgemeinen bei 3 mm/Jahr (jeweils nach der Kompaktion) und bei langlebigen Überflutungsflächen liegen diese gemäß Makaske *et al.* (2002) für das dynamische anastomosierende Flusssystem des Columbia Flusses bei ca. 1.75 mm/Jahr und in rezenten Überflutungsablagerungen gemäß Smith (1986) bei 2.4 mm/Jahr. In Überflutungsebenen in Großbritannien sind jährliche Sedimentationsraten von 0-10 mm pro Jahr dokumentiert (Walling und He, 1994). Sedimentationsraten obermiozäner Deltaablagerungen des Baikalsees, Sibirien, geben Sapota *et al.* (2006) mit 0.13 mm/Jahr an.

Auch für die Ablagerungen des Horizontes 7A haben stark variierende Sedimentationsraten vorgelegen. Überlieferten Erosionen nach dürfte die tatsächliche Sedimentationsrate regional und zeitweise größer als 0.02 mm/Jahr sein. Andererseits muss die Sedimentationsrate zeit-

weilig so gering gewesen sein, dass Bodenbildung mit Durchwurzelung stattfinden konnte. Möglich sind auch saisonale Unterschiede sowie kurze Unterbrechungen der Sedimentation.

7.4.3 Bodenbildende Prozesse

Bodenbildende Prozesse spielen bei den Ablagerungen der 7A-Horizonte eine wichtige Rolle, da durch die Zersetzung von organischem Material CO_2 freigesetzt wird und es u.a. durch mikrobiologische Aktivität (Abschnitt 7.2.3; u.a. Munch, 2011) zur Fe^{2+} -Akkumulation kommt, die lokal sehr begrenzt sein kann.

Vermutlich fand während des Sedimenteintrages zeitweise Bodenbildung statt, so dass teilweise schlecht entwickelte Böden bzw. nur Initialstadien dieser ausgebildet sind. Möglich sind auch kurze Unterbrechungen der Sedimentation.

Die Identifikation von Paläoböden basiert gemäß Besly und Fielding (1989) und Leckie *et al.* (1989) hauptsächlich auf grauen Farben, Wurzelresten, Wurzelspuren und Marmorierungen. Weitere typische Merkmale bodenbildender Prozesse sind Karbonatkonkretionen, Gipsanreicherungen und Harnische, die durch saisonale Schwankungen des Wasserspiegels verursacht werden (Aslan und Autin, 1998; Freytet und Verrecchia, 2002; Wieder und Yaalon, 1974). *Clay coatings* sind weit verbreitete mikromorphologische Merkmale in Böden und in feinkörnigen Flachwasserablagerungen und sind Anzeichen für Trockenperioden (McCarthy und Plint, 1998; McCarthy *et al.*, 1999). In der Zone von oszillierendem Grundwasser kommt es bei entsprechenden E_H/pH -Bedingungen und mikrobiologischer Aktivität zur Sideritbildung (Siehl und Thein, 1989). Eine Anreicherung von Eisen in Oberböden ist gemäß Mansfeldt *et al.* (2012) ein typisches Merkmal für hohe Grundwasserspiegel in sandigen, fluviatilen Ablagerungen von Ebenen. Die Sideritkonkretionen können daher als Anzeiger für Paläoböden verwendet werden, da in den feinkörnigen Böden eine Mobilität von Eisen nach der Sedimentation gar nicht oder nur stark begrenzt gegeben ist. Wurzelspuren können gemäß Retallack und Dilcher (2012) mit Ton bzw. Sphärosideriten gefüllt sein. Gemäß Quast *et al.* (2006) kommen auch entlang von Wurzelspuren kleine Karbonatkonkretionen vor.

In dem überwiegend wassergesättigten Ablagerungsumfeld kommt es, ähnlich wie durch Besly und Fielding (1989) beschrieben, in dem miozänen *Inden*-Flusssystem zur überwiegenden Bildung von organischen, alluvialen und hydromorphen Böden. Bedingt durch den dynamischen Ablagerungsverlauf kommt es lateral und vertikal zu vielfältigen Ausbildungen von Bodenentwicklungen und Boden- bzw. Sedimentprofilen die teilweise scharf voneinander abgetrennt und teils fließend ineinander übergehen. Schwankende Wasserspiegel und temporäre Trockenperioden führen zu einer großen Vielfalt von Profiltypen.

Paläoböden in wassergesättigten Ablagerungsräumen können gemäß Besly und Fielding (1989) in drei Gruppen unterteilt werden:

1. Alluviale Paläoböden:
grau bis weiß, keine Schichtung, sideritisierte Wurzeln, vereinzelte Sideritkonkretionen,
2. hydromorphe¹¹ Paläoböden/reduzierende Gleye:
grau bis weiß, selten marmoriert, lagige Karbonatknollen, sideritisierte Wurzeln, Pflanzenhäcksels, diffus verteilte Sideritkonkretionen und -Zemente und
3. teildrainierte Paläoböden/schwach organische Gleye und Semi-Gleye:
grau bis weiß, obere oxidierte, bunte Zone mit Marmorierungen und tiefere, reduzierte Zone mit sideritisierten Wurzeln, teilweise oxidiert, knollige und vereinzelte Siderit- und Sphärosideritkonkretionen, Trockenrisse.

Nach der sequenzstratigraphischen Gliederung von Paläoböden und Sedimenten eines Flusssystems einer Küstenebene am Beispiel der *Dunvegan Formation* (NE British Columbia,

¹¹im Englischen *argillaceous*

Kanada; McCarthy *et al.*, 1999) entsprechen die Tone des Untersuchungsgebietes in vielen Merkmalen komplexen Böden von Überflutungsflächen und Paläoböden von Zwischenstromlandablagerungen in feinkörnig dominierten Überflutungsablagerungen.

Auch in den 7A-Horizonten sind diese Merkmale ausgebildet und können in den Böschungen, Bohrkernen und Dünnschliffen beobachtet werden. Genauso kommen grünlich-grau gefärbte Bereiche vor, die große Mengen an Siderit und organischem Material enthalten und auf reduzierende Bedingungen in schlecht drainierten, hydromorphen Böden hinweisen (u.a. Driese *et al.*, 1995; Ludvigson *et al.*, 1998; Khadkikar *et al.*, 2000; McCarthy *et al.*, 1999; Pimentel *et al.*, 1996). Wurzelspuren sind teilweise noch als organisches Material erhalten, teilweise von Sphärosideriten umsäumt und teilweise komplett sideritisiert und möglicherweise silifiziert. Vereinzelt sind erhaltene Wurzelreste von feinen Gipskristallen umsäumt (mikroskopische Beobachtungen).

Gemäß Huisman *et al.* (2000) und Stanjek und Marchel (2008) wird Bodenbildung maßgeblich durch Trocknungs- und Vernässungszyklen beeinflusst (Abb. 7.14). Durch zyklische Schrumpfungs- und Schwellprozesse werden typische Strukturen ausgebildet (Barnishel und Bertsch, 1989). Während wiederholter Trocknungs- und Vernässungszyklen bilden sich Risse und Siderit wird teilweise oxidiert. Gut erhaltene Kartenhausstrukturen der Tone lassen eine Bildung in bis zu drei Meter Tiefe vermuten (Dong *et al.*, 2008). Häufig bilden Tonminerale bänderartige Anordnungen, die in Winkeln von ≈ 60 und 120° zueinander verlaufen und gemäß Driese *et al.* (2010) wahrscheinlich Bodentrocknung und Aufquellen widerspiegeln (in Dünnschliffaufnahmen sichtbar). Für Schrumpfrisse sprechen die geringe Anhäufung von Eisen(hydr)oxiden in diesen Tonbändern.

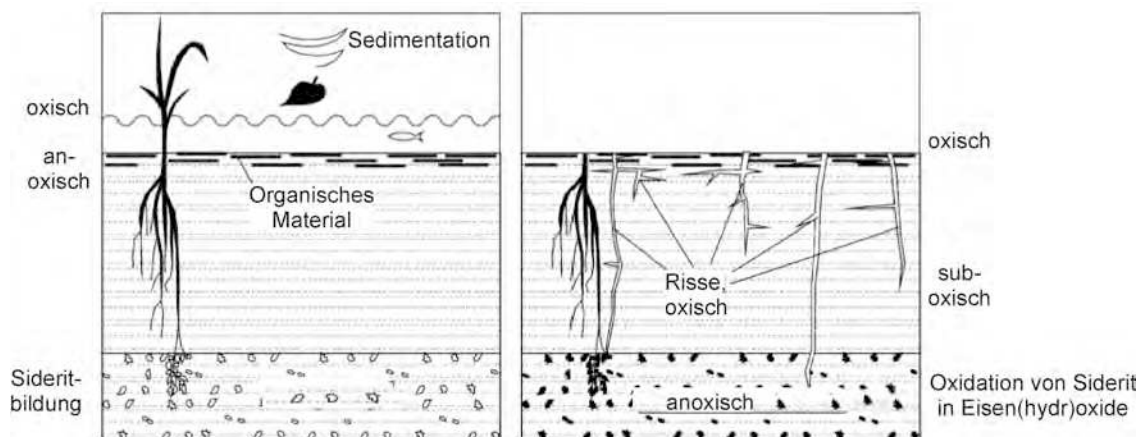


Abbildung 7.14: Modell der Ablagerung sideritischer Tone mit Bodenbildung während Vernässungszyklen (links) und Austrocknungszyklen (rechts; Huisman *et al.* (2000); geändert).

Die verschiedenen ausgebildeten Siderit- und Toneisensteine entsprechen in vielen Merkmalen Vorkommen frühdiagenetischer, pedogener Prozesse. Dies wird an einigen Beispielen erläutert:

Calcretes sind Anzeiger für oberflächennahe Bedingungen in alluvialen Systemen (Alonso-Zarza und Jones, 2007):

Flache Grundwasserspiegel können die Bildung großflächiger, lagiger Bildung u.a. von Karbonaten, Sulfaten und authigener Tonminerale fördern (Pimentel *et al.*, 1996). Es können *phreatische*¹² oder *valley-/Grundwasser-Calcretes* und *Gypcretes* entstehen. Pimentel *et al.* (1996) beschreiben für paläogene, alluviale Sequenzen in Südportugal drei verschiedene Karbonatformen: (1) bis zu 0.8 g/g mit Karbonaten zementierte basale Konglomerate, (2) Karbonatkonkretionen und -Ellipsoide in tonigen Abschnitten und (3) das Top der Sequenzen wird

¹² wassergesättigter Bereich unterhalb des Grundwasserspiegels

aus bis zu 20 m mächtigen Schichten mit diffus verteilten Karbonaten, Karbonatkonkretionen und -Geoden, zusammengewachsenen Konkretionen bis hin zu massigen, kristallinen und harten Karbonaten aufgebaut (Pimentel *et al.*, 1996).

Unter den Paläoböden des *Unteren Mississippi* gibt es 10 m mächtige Tonablagerungen, die Marmorierungen, Eisen- und Calcit-*nodules*, Gipsanreicherungen und Harnische enthalten (Aslan und Autin, 1998). Typische Merkmale von Sumpfflächenablagerungen sind graue Farben, das Vorkommen von Marmorierungen, Knollen und Harnischen, deren Bildung durch saisonale Schwankungen des Wasserspiegels verursacht werden (Aslan und Autin, 1998).

Palustrine Karbonate sind gemäß Wright und Platt (1995) gewöhnliche Bildungen in saisonal gefluteten Ablagerungen wie beispielsweise Überflutungsebenen.

Abschnitte mit oxidierenden Bedingungen begünstigen Bioturbationsprozesse, bei denen es zu einer Umverteilung von Eisen(hydr)oxiden und reaktiver organischer Substanz kommt. Dies führt zu einer besseren Verfügbarkeit von Eisen und CO₂ und der Sideritbildung. Abhängig von der mikrobiellen Aktivität wird O₂ mehr oder weniger schnell verbraucht und die Bodenverhältnisse wechseln von oxidierend zu reduzierend. In anoxischen Mileus ist Fe³⁺ von Eisen(hydr)oxiden einer der wichtigsten Elektronenakzeptoren, weil Mikroorganismen Elektronen übertragen, die sie bei der metabolischen Oxidation von organischem Material erhalten haben (Cornell und Schwertmann, 1996; Konhauser, 2006; Weber *et al.*, 2006).

7.4.4 Genese der Siderite und Toneisensteine

Vergleichbare Ablagerungsbedingungen, entsprechend denen der *Inden-Schichten* im Tagebau Hambach, lagen u.a. bei der Bildung sideritführender Sedimente der *Nanushuk Formation*, Alaska, vor: die fluviatil-deltaische Abfolge besteht aus fein- bis mittelkörnigen Sandsteinen, karbonatischen Tonsteinen von Überflutungsebenen und dünnen Braunkohlenflözen von Moor- bzw. Sumpfgeländen (Ufnar *et al.*, 2002, 2004a). Die Sideritbildung in Tonen ist oft an siltige oder sandige Lagen gebunden, in denen bevorzugt Porenwässer während der Diagenese migrieren können (Curtis *et al.*, 1975; Raiswell, 1971). Gemäß Thomka und Lewis (2013) können Siderite auch ausschließlich in feinkörnigen Ablagerungen entstehen. Sideritellipsoide bilden sich gemäß Pye (1981) sowohl in sandigen als auch in tonigen, hydromorphen Böden.

Das Besondere und Einzigartige an den Vorkommen im *Toneisenstein-Problembereich* ist:

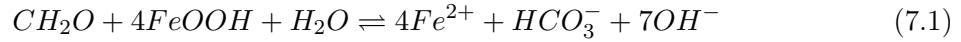
1. verschieden große Konkretionen und Ellipsoide (µm bis dm),
2. verschieden große Bänke (mm bis dm-mächtig und bis zu mehreren 100 m Ausbreitung),
3. teilweise lagige Sideritbildungen,
4. fast reine Sideritphasen (terrestrische Bildung),
5. gleichzeitiges Vorkommen von Sphärosideriten, Konkretionen, Ellipsoiden und Bänken,
6. stellenweise Sideritzemente und
7. überwiegend in einem bis zu 30 m mächtigen Tonhorizont.

In den 7A-Horizonten sind weder zyklische Abfolgen der verschiedenen Siderit- und Toneisensteinvorkommen ausgebildet, noch nehmen diese mit der Teufe an Größe zu.

Für die Entstehung der Siderite gelten die bereits in Abschnitt 3.2.2 ab Seite 39 aufgeführten geochemischen Voraussetzungen. Alle diese chemischen Voraussetzungen haben generell und mit lokalen Variationen in den 7A-Horizonten vorgelegen:

pH-Werte $\approx$ 6 bis 11

Die Bandbreite von pH-Werten in Böden und Sedimenten variiert in der Regel zwischen sauren bis schwach alkalischen Bereichen. Die pH-Werte können durch Pufferreaktionen, mikrobiologische Aktivität und Zersetzung von organischem Material beeinflusst werden. Eine wichtige Reaktion ist gemäß Irwin (1980) die Gleichung 7.1, weil der pH-Wert ansteigt und die Sideritbildung begünstigt wird:



Kretzschmar (2010) gibt pH-Werte für mitteleuropäische Oberböden zwischen 2.6 und 7.2 an. Die stark sauren pH-Werte sind typisch für Waldstandorte. In Sumpf- und Mooregebieten können auch stark saure Milieus mit pH-Werten von $\approx$ 3 bis 5 vorliegen (Teichmüller *et al.*, 1998). In anderen Klimazonen hingegen können mit pH = 9.9 auch stark alkalische Milieus in Oberböden vorliegen (Kretzschmar, 2010). Optimale pH-Werte für die Sideritbildung sind demnach gegeben.

 E_H -Werte $\approx$ 0 bis -0.5 V

In terrestrischen Sedimenten variieren die E_H -Werte zwischen -0.25 und +0.5 V. Hämatit und Goethit sind typisch für die Bildung bei positiven E_H -Werten. Ihre Entstehung fand bereits während periodisch auftretender oxidischer Bedingungen und durch den Tagebaubetrieb statt. Der Stabilitätsbereich durch Bioreduzierungsprozesse von Eisenmineralen in der Amazonasregion, Brasilien, liegt gemäß Lemos *et al.* (2007) für Siderite bei E_H = -0.3 bis 0.0 V und bei pH = 5.0 bis 7.5.

In den wassergesättigten Ablagerungen der 7A-Tone gab es reduzierende, anaerobe Bedingungen (negative E_H -Werte), da beispielsweise organische Substanz zersetzt bzw. erhalten wurde, Siderit gebildet wurde und die feinkörnigen Sedimente typisch grau, teilweise grünlich-grau gefärbt sind.

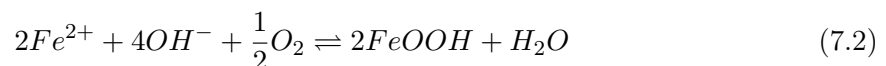
 HS^- -Konzentration $< 10^{-7}$ mol/L

In Flusssystemen und generell in Süßwasser liegen im Allgemeinen geringe Schwefel- bzw. Sulfatkonzentrationen vor (Ludvigson *et al.*, 1998; Raiswell, 1972; Stumm und Morgan, 1996). Hinweise auf marine Einflüsse, die zu höheren Schwefelkonzentrationen führen, gibt es in den untersuchten Profilen nicht. Als schwefelhaltige Minerale sind nur in geringen Mengen Sulfide (Pyrit/Markasit) und Sulfate (Jarosit, Alunit, Gips) identifiziert worden. Die Sulfate sind typisch für Verwitterungsreaktionen und teilweise auch für bodenbildende Prozesse. Die Sulfide können bei ausreichendem Schwefelangebot autochthon gebildet werden, wobei Sulfidbildungen typisch für marine Umgebungen sind (Postma, 1982). Zudem finden Methanogenese und Fermentationsprozesse bevorzugt bei niedrigen Sulfatgehalten statt (Coleman *et al.*, 1985; Krajewski *et al.*, 2010; Mozley und Wersin, 1992).

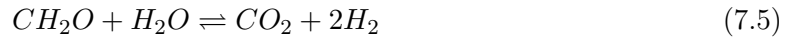
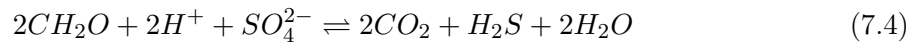
Die Sulfatgehalte waren so niedrig, dass sich kaum Pyrit- bzw. Markasitkristalle anstelle von Siderit gebildet haben (Berner und Raiswell, 1984).

 O_2 -Konzentration $< 10^{-6}$ mol/L

Typische Merkmale von Grundwasser-*Calcretes* sind grünlich-graue Farben, Marmorierungen und Oxidationsbereiche durch Wechsel von aeroben und anaeroben Milieus (Pimentel *et al.*, 1996). Geläufige Reaktionen von eisenhaltigen Mineralen und organischer Substanzen (CH_2O), die unter Beteiligung aerober Organismen ablaufen, sind:



Typische Reaktionen bei Beteiligung anaerober Organismen sind die Reaktionen 7.1 bis 7.6. Die Reaktion 7.1 läuft durch Fe^{3+} -reduzierende Organismen in der Redoxzone II (Tab. 7.4 auf Seite 156), die Reaktion 7.4 durch Sulfat-reduzierende Organismen in der Redoxzone III ab. Die Fermentierungsreaktion 7.5 und der Methanogeneseprozess 7.6 finden beide in der Redoxzone IV statt.



Organische Substanz als CO_2 -Quelle und CO_2 -Partialdrücke $> 10^{-6}$ mol/L

Durch Zersetzungs- bzw. Umwandlungsprozesse von organischem Material in mineralische und chemische Komponenten entsteht auch CO_2 bzw. H_2CO_3 , HCO_3^- oder CO_3^{2-} (u.a. Blume *et al.*, 2010). Im Untersuchungsgebiet (7A-Horizonte) waren Pflanzen verbreitet, was durch generell humose Lagen, fossile Pflanzenreste und sideritisierte Wurzeln belegt ist. Bei der mikrobiologischen Zersetzung des organischen Materials werden Protonen und Elektronen frei, die gewöhnlich während Redoxprozessen durch Elektronenakzeptoren wie O_2 , NO_3^- , Fe^{3+} , SO_4^{2-} und CO_2 aufgenommen werden (u.a. Li *et al.*, 2012; siehe auch Abschnitt 7.2.3 auf Seite 155).

Stumm und Morgan (1996) geben für die Verteilung von Kohlenstoff ($\text{CO}_{2(aq)}$, HCO_3^- , H_2CO_3 und CO_3^{2-}) in natürlichen Wässern folgende Werte als Alkalinität¹³ an:

- Meerwasser 2.3×10^{-3} mol/L. ,
- Flusswasser 10^{-4} bis 5×10^{-3} mol/L. ,
- Grundwasser (USA) 5×10^{-4} bis 10^{-3} mol/L und
- Regenwasser 10^{-5} bis 5×10^{-5} mol/L.

Sumpf- und Moorwasser haben nach Teichmüller *et al.* (1998) generell hohe CO_2 -Werte. Auch in Überflutungsgebieten liegen gemäß Stallard und Edmond (1987) und Zhu *et al.* (2013) bis zu über 100-fache Übersättigungen an CO_2 vor.

Bei hohen Übersättigungen an $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ und Fe^{2+} kann sich Siderit auch außerhalb den häufig beschriebenen Bildungsbedingungen bilden (Lemos *et al.*, 2007). Dies liegt unter anderem daran, dass (1) niedrige CO_2 -Partialdrücke in Böden die Bildung von CaCO_3 fördern (Browne und Kingston, 1993) und (2) das Aktivitäts- bzw. Löslichkeitsprodukt von Karbonaten in natürlichen, anaerob-aquatischen Systemen wesentlich höher sein kann als in Laborversuchen ermittelt. Dies liegt möglicherweise an der Verfügbarkeit von Karbonatkomplexen (Übersicht in Jensen *et al.*, 2002). Die Löslichkeit von $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ sinkt bei fallendem CO_2 -Partialdruck: niedrige CO_2 -Partialdrücke fördern in Böden die Bildung von CaCO_3 und sind eine wichtige Quelle für Karbonate in modernen *Calcretes* (Browne und Kingston, 1993). Weitere Indizien für die Sideritbildung aus stark übersättigten Lösungen sind die oft rundliche Gestalt und Konkretionsbildungen, die typisch für diagenetische Sideritanreicherungen in Böden sind (Fritz *et al.*, 1971; Pye, 1984).

Fe^{2+} -Konzentration » $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ -Konzentration

Hohe Fe^{2+} -Konzentrationen (≥ 1 mg/L) haben vorgelegen, da sich Siderit autochthon gebildet hat (Emerson, 1976).

¹³ Alkalinität = $[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$

In Wasser, insbesondere in Süßwasser wie in Flüssen, Seen und Grundwasser, liegt Eisen in reduzierter Form vor. Im Grundwasser können mit bis zu 100 mg/L an Fe^{2+} generell höhere Konzentrationen an gelöstem Eisen vorliegen als mit bis zu 10 mg/L Fe^{2+} in oberflächennahem Wasser. Humussaure Moorwässer können durch Erniedrigung des pH -Wertes eine Reduzierung von Fe^{3+} bewirken. Für das Wasser eines Torfmoores geben Gorham *et al.* (1985) Fe^{2+} -Gehalte von bis zu 9.5 mg/L an. Fe^{2+} wird in reduzierenden Milieus von Sumpf- und Mooregebieten leicht gelöst, durch organische Komplexbildner bzw. als Ionen transportiert und wieder ausgefällt (Picard und Felbeck Jr., 1976; Teichmüller *et al.*, 1998). Eisen kann gemäß Fuchs (2007b) auch als molekulare Eisenkomplexe (*Siderophore*) mit sehr geringen Löslichkeiten (Stabilitätskonstante = 10^{30} - 10^{50} L/mol bei $\text{pH} = 7$) transportiert werden. Brinkmann und Kramm (1978) führen den Eintrag von Eisen hauptsächlich auf den synsedimentären Eintrag von Eisen-Humin-Verbindungen zurück. Auch Fe^{3+} -Verbindungen mit Bakterien und organischem Material werden häufig abgelagert (Taillefert *et al.*, 2000). Mittlere Eisengehalte in Torfen liegen bei bis zu 0.055 g/g (Grosse-Bauckmann, 1980). In Moorwässern kann Eisen in ionarer Form als $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2$ transportiert werden (u.a. Correns, 1942).

In oximorphen Bodenhorizonten von Gleysolen in Nordwestdeutschland sind bis zu 0.41 g/g an Eisen gelöst (Mansfeldt *et al.*, 2012). Diese massive Anreicherung von Eisen ist mehr oder weniger stark zementiert und bekannt als *bog iron* oder *Raseneisenstein*. Stark reduzierende Bedingungen mit E_H -Werten < -100 mV sind typisch für diese Bodenhorizonte unterhalb des Grundwasserspiegels (Mansfeldt *et al.*, 2012).

Eine mögliche Fe^{2+} -Quelle sind detritische Minerale aus dem Rheinischen Schiefergebirge (Felder, 2002), die durch tiefgründige Verwitterung eisenreicher Ton-, Silt- und Sandsteine, vulkanischer Gesteine und Erzlager unter tropisch-subtropischen Bedingungen entstanden. Vor allem durch lateritische/ferralitische Verwitterungsprozesse und Bodenbildungen kam es lokal zu Anreicherungen von Fe^{3+} , Al^{3+} bzw. Mn^{3+} und zur Bildung von Tonmineralen sowie von Eisen(hydr)oxiden in der sogenannten *Mesozoisch-tertiären-Verwitterungsdecke* (Felix-Henningsen, 1990). Entsprechend Blume (2010), Goldbery und Beyth (1984), Hunt *et al.* (1977) und Tsao *et al.* (2012) liegen die Eisengehalte in Ablagerungen lateritischer Verwitterung zwischen 0.16 und 0.46 mol/mol. Die Eisen(hydr)oxide und Tonminerale wurden anschließend fluviatil in die Niederrheinische Bucht transportiert. Möglich wäre ein Transport als Eisen(hydr)oxid-*coatings* an detritischen Mineralen, die bei den Dünnschliffuntersuchungen nicht identifiziert wurden, diese aber bei anderen Fundorten als Eisenlieferant für die Sideritbildung nachgewiesen wurden (Curtis *et al.*, 1986; Lovley, 1987; Matsumoto und Iijima, 1981).

Bei einer möglichen Eisenanlieferung durch detritische Minerale kann zwischen Tonmineralen und Eisen(hydr)oxiden unterschieden werden. Theoretisch verfügbare Eisenanteile der 7A-Tonminerale können an Hand der aktuellen tonmineralogischen Zusammensetzung und maximaler Eisengehalte geschätzt werden: Kaolinit (0 g/g Fe_2O_3), Illit (0.05 g/g Fe_2O_3) und Smektit (0.2 g/g Fe_2O_3) ergeben bei durchschnittlichen gleichen Anteilen an Tonmineralen im Mittel ungefähr 0.08 g/g Fe_2O_3 . Bei vollständiger Fe^{2+} -Mobilisierung aus den Tonmineralen entspricht dies einem Anteil von 0.074 g/g. Dies entspricht etwa zu 3/4 dem durchschnittlichen Sideritanteil in den 7A Tonen. Demnach könnten Tonminerale eine von mehreren Fe^{2+} -Quellen darstellen.

Sphärosiderite, Sideritkonkretionen und Sideritzemente

Die Bildung der Sphärosiderite und Sphärosideritkonkretionen hat im wassergesättigten Porenraum stattgefunden, so dass ein nahezu ungestörtes Wachstum möglich war. Je nach Konzentrationsgefälle von Fe^{2+} und CO_3^{2-} bildeten sich unterschiedlich große Sphären und teilweise, wie in Dünnschliffaufnahmen zu sehen, auch mehrere Generationen nebeneinander.

Im frühen Stadium ihrer Entstehung ist die Verteilung durch an lokal verbreitete bakterielle Aktivität gebunden. Lokal kam es zur Bildung von zementierten Bereichen und zum Zusammenwachsen einzelner Sphären unter Bildung von Mikrokonkretionen und Konkretionen, die unterschiedliche Mengen an Tonmatrix umwachsen haben.

Clotted textures sind Bildungen dichter (kryptokristalliner/feinstkörniger) Konkretionen in einer größeren Matrix mikrokristalliner Siderite. *Clotted textures* sind typisch für *gereifte Calcretes* (Abbildung 3.8 auf Seite 42), die in der vadosen Zone durch Zusammenwachsen von Sphärosideriten bzw. Sideritkörnern entstehen (Wright und Tucker, 2009). Es sind charakteristische Bildungen in rezenten und subrezentem Böden (Khadkikar *et al.*, 2000). Feinstkörnige Karbonate sind durch Einschlüsse von Tonmineralen während der Bildung in der vadosen Zone orange, bräunlich oder grau gefärbt (Wieder und Yaalon, 1982; Quast *et al.*, 2006).

Während des Pflanzenwachstums bilden sich bereits Sphärosiderite entlang von Wurzeln. Dies bedeutet, dass die Siderite sich in den obersten Boden- bzw. Sedimentschichten gebildet haben. Nach dem Absterben dienten Pflanzenpartikel selber, ebenso wie Tonminerale, auch als Keime für die Sphärosiderite. Teilweise sind Pflanzenreste in Konkretionen konserviert worden. Die Erhaltung der organischen Substanz weist auf eine Bildung im anaeroben Milieu hin.

Toneisensteinellipsoide und -Toneisensteinbänke

Die Entstehung von Toneisensteinellipsoiden ist auf die gleichen Prozesse zurückzuführen, wobei diese wahrscheinlich über längere Zeiträume und bis in größere Teufen stattfinden. Außerdem muss eine anisotrope Verteilung von Fe^{2+} und CO_3^{2-} vorliegen, damit sich keine kleineren, homogener verteilten Vorkommen, wie Sphärosiderite und Konkretionen, bilden. Die Form der meist flachen, länglichen Toneisensteine spiegelt die lokal bzw. gerichtet ausgebildeten Konzentrationsgefälle innerhalb der Sedimente wider. Lokal bilden sich Toneisensteinellipsoide, die während der Kompaktion solange weiterwachsen, wie Fe^{2+} bzw. CO_3^{2-} verfügbar sind.

Kurz nach der Ablagerung der 7A-Tone verändern sich die Permeabilitätsbedingungen und Anisotropien können sich in feinkörnigen Sedimenten ausbilden (Raiswell, 1971). Die Formen von Ellipsoiden spiegeln diese Sedimenteigenschaften durch bevorzugtes Wachstum entlang von Schichtungen wider. Während des Sideritwachstums sinkt die Konzentration von Fe^{2+} im Porenwasser und es entstehen Konzentrationsgefälle um die Konkretionen herum. So kann es sein, dass innerhalb der gleichen Lithologie frühe Konkretionsbildungen, die in porösem, unkompaktiertem Sediment entstehen, sphärischer ausgebildet sind als zu einem späteren Zeitpunkt entstandene Konkretionen in kompaktiertem, anisotrop geschichtetem Sediment (Raiswell, 1971). Die Vorkommen von Geodenlagen werden als Episoden verstärkter organischer Sedimentation gedeutet (Lippmann, 1955).

Ellipsoide könnten gemäß Leonowicz (2007) *load-type* Strukturen darstellen, die innerhalb einer sideritisierten Schicht gebildet werden und durch das höhere Gewicht und noch plastischen Eigenschaften der Tonschicht in die darunterliegenden Tone absinken. In den 7A-Tonen ist dies jedoch unwahrscheinlich, weil keine typischen *load-type* Strukturen sichtbar sind. In u.a. von Lippmann (1955) und Raiswell (1971) beschriebenen Geoden gibt es in tonigen Bereichen erkennbare Feinschichtungen die durch Zementationsprozesse während des Wachstums erhalten blieben. Auch ein Aufbiegen der 7A-Tone um die Toneisensteine durch Verdrängung beim Wachstum oder durch die Kompaktion der 7A-Tone, ist nicht zu beobachten.

Die Bildung der Toneisensteinellipsoide im oberflächennahen Porenraum ist theoretisch unwahrscheinlich. In frisch sedimentiertem Tonschlamm würde das Porenvolumen von ungefähr 70-90 Vol – % (Helting, 1988), bei Tonschlamm in 200 m Teufe gemäß Hamilton (1976) von ungefähr 68 Vol – %, einer vollständigen Ausfüllung durch Siderit als *Negativzement* entsprechen. Aber das Gewicht der wachsenden Toneisensteinellipsoide würde diese in das unver-

festigte Sediment versenken, bevor das gesamte Porenvolumen ausgefüllt ist. Außerdem gibt es keine Verdrängungs- bzw. Kompaktionsstrukturen die auf ein Einsinken hindeuten. Zudem ist es unwahrscheinlich, dass sich bei diesem hohen Porenvolumen nur lokal dm-große Ellipsoide bilden und keine großflächigen Sideritbänke. Hohe Porositäten sind die Folgen einer kartenhausähnlichen Anordnung der Tonminerale, dessen Freiräume mit Wasser ausgefüllt sind (Helting, 1988). Dies bedeutet, dass bei der Entstehung der frühdiagenetischen Toneisensteinellipsoide das Porenvolumen in den oberflächennahen Sedimenten und Böden stark verringert war.

In oberflächennahen Sedimenten kommt es in permeableren Bereichen lokal zur Ausfällung von FeCO_3 . In Pfützen können beispielsweise sehr kleinräumig durch Photosynthese von Algen und mikrobiologischer Aktivität stark erhöhte Konzentrationen von Fe^{2+} und CO_3^{2-} auftreten. Sideritellipsoide können sich auch während der Methanogenese in kleinen, lokalen stehenden Gewässern bilden (Pearson, 1979; Postma, 1982; Spiro *et al.*, 1993). Typisch für mikrobiologisch gesteuerte Toneisensteinbildungen sind knollig-wulstige Formen. Durch Cyanobakterien sowie Algenmatten können Karbonatschlämme produziert werden (u.a. Wright und Platt, 1995). Grüne Algen in kleinen Flachmoorseen kommen bevorzugt im Zentrum und in *pH*-neutralen Bereichen vor (Taylor, 1998). In Moorgebieten können gemäß Grosse-Bauckmann (1980) Karbonate durch die Photosynthese von Wasserpflanzen ausgefällt werden. Die lagige und gehäufte Bildung in Flachwasserbereichen wird durch Verdunstung und Fe^{2+} -Anreicherung (als Ionen, Kolloide, Humatkomplexe und Laugung durch Humussäure) begünstigt.

In Abhängigkeit von der Geometrie der Flachwasserbereiche bilden sich unterschiedlich geformte und unterschiedlich große Siderite und Toneisensteine aus. Das (Weiter-) Wachsen der Ellipsoide erfolgt kompaktionsbedingt durch Konzentrationsgefälle, die hauptsächlich durch lateral migrierende Fluide gesteuert werden und semikontinuierliche Horizonte bilden können.

Eine weitere Erklärung für die Bildung von Toneisensteinknollen und -ellipsoiden können auch eisenreiche Ton- bzw. Pedoklasten und Ferriklasten sein, die bei Überschwemmungen in das Abalgerungsgebiet transportiert werden. Diese könnten mikrofaziell eine Eisenquelle darstellen, die in Verbindung mit mikrobieller Aktivität zur Toneisensteinbildung führen. Vergleichbare Prozesse vermuteten Huisman und Kiden (1998) für die Bildung von Sideritkonkretionen bei der intensiven Verwitterung von Tonmineralen. Auch hierbei ist eine lagige Verbreitung gegeben.

7.5 Genesemodell der 7A-Horizonte

In Abbildung 7.15 ist das obermiozäne *Inden*-Flusssystem mit Verbreitung von Siderit und Toneisenstein dargestellt. Die Rinnenverläufe basieren auf der Interpretation der Verbreitung von Sand und Ton: Flussrinnen werden für Bereiche angenommen in denen die Mächtigkeit der Tone am geringsten und die Mächtigkeit der Sande am größten ist.

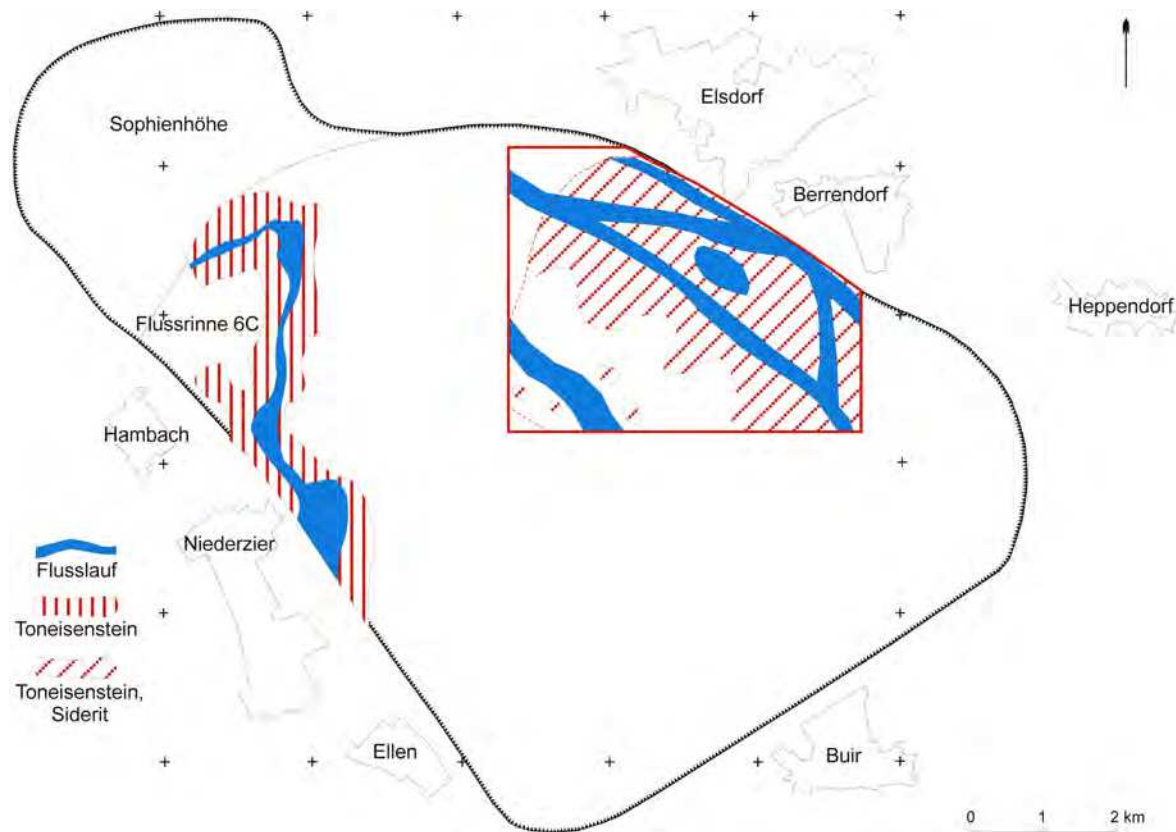


Abbildung 7.15: Skizzierte Ausbildung des obermiozänen SE-NW ausgerichteten *Inden*-Flusssystems mit Verbreitung von Siderit- bzw. Toneisensteinvorkommen; aktueller Untersuchungsbereich = rote Umrandung; ergänzt durch die Flussrinne im Zwischenmittel des Flözes Garzweiler (Abschnitt 2.4.2 ab Seite 17).

Polygenetische Prozesse haben zu den Siderit- und Toneisensteinvorkommen geführt:

Der großflächigen Eisenmobilisierung während der lateritischen Verwitterung im Mesozoikum und im Paläogen im Rheinischen Schiefergebirge stehen mit der lokalen, überwiegend miozänen Siderit- und Toneisensteinakkumulation in der Niederrheinischen Bucht ein generell kürzeres Zeitfenster und ein flächenmäßig kleineres Ablagerungsgebiet gegenüber. Im Ablagerungsgebiet der südlichen Niederrheinischen Bucht kommt es in Sedimentationsfallen zu Eisenkonzentrationen, welche bei ausreichendem Angebot an Bikarbonat als Siderit ausgebildet sind. Auch im Tagebau Hambach gibt es lokal abgegrenzte Vorkommen. Im Falle der *Inden-Schichten* sind im Nordosten unterschiedlich ausgebildete Siderite und Toneisensteine großflächig verbreitet.

Im westlichen und südlichen Abbaugbiet werden beispielsweise die Ablagerungen durch Flussrinnen und überwiegend sandige Sedimente dominiert. Dort waren verhärtete Lagen in Form von dünnen Bänken und von Sideritkonkretionen im Uferbereich einer Flussrinne ausgebildet (Wienck, 1987). Diese Sideritvorkommen sind etwas älter als die der 7A-Horizonte und entstanden in einem rinnendominierten Bereich des Flusssystems. Die Vorkommen ent-

lang dieser Flussrinne sprechen für eine fluviatile Anlieferung der Fe^{2+} -Ionen. Vereinzelte, nicht untersuchte konglomeratische Vorkommen von Toneisensteinen im Referenzgebiet und im nördlichsten, sandig ausgebildeten *Toneisenstein-Problembereich* belegen, dass Siderit- und Toneisensteinvorkommen auch dort in einem dynamischeren Abschnitt des Flusssystems gebildet bzw. umgelagert wurden.

Im nördlichen *Toneisenstein-Problembereich* gibt es die verschiedensten Formen und Größen von vereinzelt und lagigen Sideriten und Toneisensteinen. Diffus verteilte Sphärosiderite und Sideritkonkretionen sind Zeugnisse von bodenbildenden Prozessen. Sideritzemente und Toneisensteinbänke sprechen für grundwasserspiegelnahe Bildungen. Die Entstehung und Verbreitung von Toneisensteinknollen und -ellipsoiden sind ebenfalls frühdiagenetische Bildungen. Diese sind zwar häufig lagig verbreitet, können aber dennoch unterschiedlich geformt sein und in ihren mineralogischen Zusammensetzungen variieren. Bei Uferdammbrüchen kann es zu teilweiser Aufbereitung feinklastischer und torfig-kohliger Ablagerungen kommen, wie es u.a. durch teilweise aufgearbeitete Tonklasten und Tongerölle (Abraham, 1994) und (Hermanns, 1991) belegt ist. Diese können, durch Mikroorganismen begünstigt, in Mikrofaziesbereichen als Ausgangssubstrat für eine lokale Sammelkristallisation von Knollen und Ellipsoiden im unverfestigtem Sediment dienen.

In Abbildung 7.16 ist die Genese der 7A-Horizonte für den *Toneisenstein-Problembereich* im Tagebau Hambach skizziert:

A) Das Ende der Torfbildung des späteren Flözes Garzweiler setzt mit einer verstärkten fluviatilen Sedimentschüttung aus dem Niederrheinischen Schiefergebirge ein. In der flach geneigten südlichen Niederrheinischen Bucht werden Produkte der intensiven Verwitterung des Liefergebietes abgelagert. Im Referenzbereich werden in einem rinnendominierten Gebiet überwiegend sandige Sedimente abgelagert. Im nördlicher gelegenen *Toneisenstein-Problembereich* kommen größtenteils tonige Sedimente zur Ablagerung. Bei vergleichbaren klimatischen Bedingungen, die bereits bei der Bildung der Torfablagerungen herrschten, gibt es in den Uferbereichen von Flussrinnen und Seebecken sowie in den Überflutungsgebieten (episodische bzw. stagnierende Flachwasserbereiche) ein reichhaltiges Pflanzenwachstum. Durch erneuten Sediimenteintrag kommt es lokal zur Akkumulation organikreicher, feinkörniger Ablagerungen. Je nach den vorliegenden Redoxbedingungen kommt es bereits in den obersten Zentimetern zur Umwandlung von leicht zersetzbarem organischem Material und zur Freisetzung von CO_2 . In durchwurzelter, tonreichen Sedimenthorizonten bilden sich, begünstigt durch Wurzelatmung und Reduzierung detritischer Eisen(hydr)oxide, μm -große Sphärosiderite.

Durch sporadische, lokale Fließbewegungen der Ton-Sphärosiderit-Wasser-Suspension sowie durch punktuell erhöhte mikrobiologische Aktivität bzw. heterogene Keimbildung kommt es zu Anhäufungen von Sphärosideriten. Das Sideritwachstum findet teilweise in mehreren Kristallisationsabschnitten statt, die beispielsweise durch wechselnde Redox-Bedingungen beeinflusst werden. Wechselnde Redox-Milieus wurden durch jahreszeitliche und untergeordnet tektonisch beeinflusste Schwankungen des Grundwasserpiegels gesteuert. Lokale Veränderungen des Redox-Milieus werden durch Überflutungsereignisse, Rinnenverlagerungen und Seenbildung geprägt.

B) Als Folge der Torfsetzung kommt es zur weiteren Akkumulation von Böden bzw. Sedimenten. Lokal findet erneut Pflanzenwachstum statt. Durch Rinnenverlagerungen kommt es zu einer anderen Verteilung der Flachwasserbereiche und der faziellen Ausbildung. Diese mikrofaziellen Veränderungen führen zu unterschiedlich verbreiteten Sphärosideritbildungen. Die Sphärosiderite werden bevorzugt lagenweise und schichtparallel abgelagert, da diese wiederholt oberflächennah entstehen. Bei ausreichendem Angebot an Fe^{2+} und CO_3^{2-} wachsen die Sphärosiderite und können cm-große Konkretionen bilden. Bei sehr großem Angebot an Fe^{2+} und CO_3^{2-} , beispielsweise durch hohe Permeabilität im Sediment und hoher Mobilität

bzw. Nachlieferung, können sich in größeren Bereichen Sideritzemente bilden. Möglicherweise sind sowohl aufgearbeitete Pedo- und Ferriklasten als auch Wasseransammlungen (Pfützen, Wasserlinsen, permeablere Bereiche...) innerhalb von Tonen Ausgangspunkte bzw. eine Fe^{2+} -Quelle für die Toneisensteinbildung. In Abhängigkeit von Geometrie und Morphologie der Wasseransammlungen bzw. Klasten bilden sich die unterschiedlichen Formen von Siderit und Toneisenstein aus. Das Wachsen der Ellipsoide erfolgt infolge von Konzentrationsgefällen ausgleichender hauptsächlich horizontal und untergeordnet vertikal migrierender Fluide.

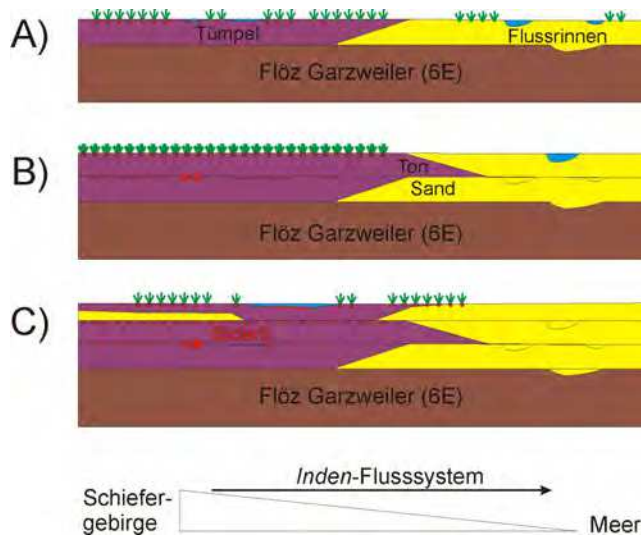


Abbildung 7.16: Genesemodell der 7A-Horizonte im Untersuchungsgebiet.

A) Ende der Torfbildung, Beginn der Sedimentation, Pflanzenwachstum, Sphärosideritbildung;
 B) Bodenbildung, Pflanzenwuchs und Sphärosiderit-, Konkretionswachstum,
 C) Sedimentakkumulation, Bildung von Sphärosideriten, Konkretionen und Toneisensteinen.

C) Durch wiederholten Sedimenteintrag mit Pflanzenwachstum und Sideritbildung wird ein neuer siderit- bzw. toneisensteinführender Horizont abgelagert. In Flachwasserbereichen stehender Gewässer findet, begünstigt durch Algenbildung, eine erhöhte Biomobilisation von CO_3^{2-} und Fe^{2+} statt, wodurch sich bevorzugt Toneisensteine bilden. Je nach Größe und Form der Flachwasserbereiche bilden sich bis zu mehrere 100te m^2 große, bankige Vorkommen, bis zu mehrere dm^2 große *Toneisensteinplatten* oder bis zu mehrere meterlange rinnenförmige Toneisensteinvorkommen. Im Horizont 7A werden insgesamt fünf feinkörnige Horizonte, die vier typisch ausgebildete Toneisenstein-Horizonte enthalten, abgelagert.

Die lithofazielle Entwicklung des Inden-Flusssystems wird im Bereich des Tagebaus Hambach durch mehrere aktive Flussrinnen, Altarme, Altarmseen, Uferdammbrüche, Flachwasserbereiche wie Tümpel und Seebecken sowie wassergesättigten Überflutungs- und Zwischenstromeebenen geprägt (Abb 7.17).

Die Entstehung von Siderit findet in diesem dynamischen Ablagerungsgebiet in verschiedenen (Mikro-) Faziesbereichen statt. In den großflächigen Zwischenstromeebenen und Überflutungsebenen entstehen hauptsächlich Sphärosiderite. Diese Bereiche sind durch Wechsel der Redoxverhältnisse geprägt. Die Bildung der frühdiagenetischen Siderite kann beispielsweise auf methanogene Fermentationsprozesse in unverfestigten Sedimenten offener Seen und Tümpel zurückgeführt werden.

In den wassergesättigten Landbereichen kommt es teilweise zur Torfbildung bzw. zur Ablagerung humoser Horizonte. In Flachwassergebieten entstehen massige Toneisensteine. Die Form und Größe der Toneisensteine kann in Kombination mit den lokalen Übersättigungsverhältnissen als treibende Kraft für ihr Wachstum denen von Pfützen, Rinnen und Tümpeln entsprechen, in denen diese entstehen. Die teils charakteristische horizontweise Ausbildung der Siderit- und Toneisensteinvorkommen findet während geringer Sedimentationsraten bei gleichzeitig ablaufenden, bodenbildenden Prozessen statt.

Die schichtparallele bzw. bankige Verbreitung kann mehrere Gründe haben:

1. Bildungsprozesse in den obersten Zentimetern während der Ablagerung,
2. Bildungsprozesse in leitfähigeren Schichten: höhere Silt- bzw. Sandanteile in den Tonen bzw. vor der Kompaktion,
3. schwankende Grundwasserspiegel,
4. unterschiedliche Verfügbarkeit von Fe^{2+} bzw. CO_3^{2-} ,
5. Bildung während geringerer Sedimentationsraten.

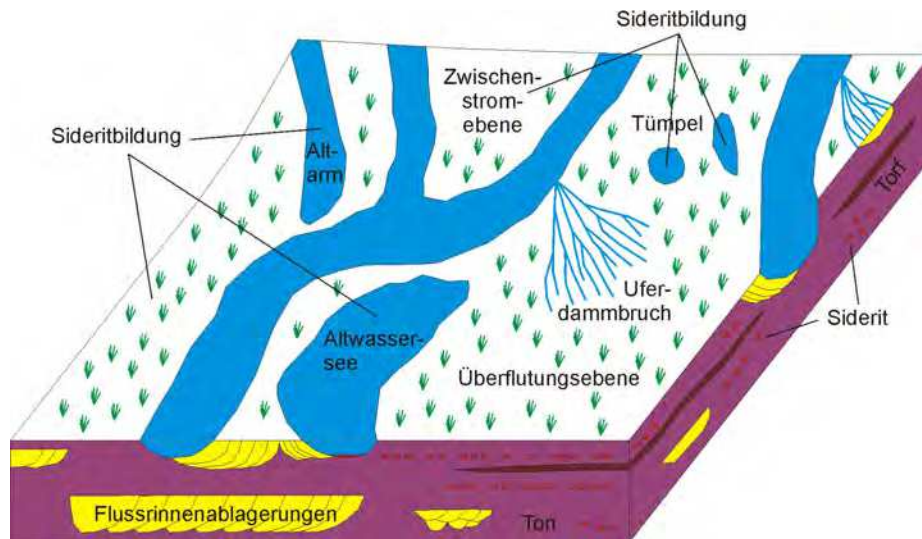


Abbildung 7.17: Obermiozänes *Inden*-Flusssystem mit Verbreitung von Ton-, Sand- sowie Siderit- und Toneisensteinvorkommen (nach Morad, 1998).

Auffallend ist, dass in humosen Horizonten kein Siderit vorkommt, sondern in den liegenden und hangenden Reduktionshorizonten. Ähnliche Beobachtungen machten Roeschmann (1962) in Wurzelböden des Ruhrkarbons, Wemmer (1909) in der tertiären Braunkohlenformation zwischen Köln und Bonn und Hermanns (1991) in den Hambacher Deckschichten. Dies kann auf höhere Sedimentationsraten hinweisen, bei denen organisches Material konserviert und nicht zersetzt wurde.

Ergebnisse pollenanalytischer Untersuchungen (mündliche Mitteilung Dr. Utescher, Universität Bonn) stimmen mit dem Genesemodell überein. Aus dem *Toneisenstein-Problembereich* wurden die Proben 30 und 67 des Profils 3 palynologisch untersucht. Beide Proben haben eine sehr geringe Palynomorphen-Konzentration¹⁴ (gelegentlich stärker korrodierte Pinaceae, Alnus, Polypodiaceae: lokale Farn-Vegetation). Organischer Detritus (disperse Kutikeln¹⁵) ist dagegen sehr häufig. Dies spricht dafür, dass die Tone vermutlich in einem kurzen Zeitraum, beispielsweise als Überflutungsablagerungen, sedimentiert wurden.

Die Pollenanalyse der Probe R4 des Referenzprofils ergab ein diverses Palynomorphenspektrum mit gut erhaltenen Komponenten von lokaler und regionaler Vegetation (u.a. Gebka *et al.*, 1999; von der Brellie *et al.*, 1981). Ein deutlicher Anzeiger für offene *swamplakes* sind im Pollenspektrum enthaltene Pollen von *Pinus*. Das deutet auf geringere Sedimentationsraten und Hydrodynamik im Vergleich zu dem nördlichen Bereich hin. Gelegentlich tritt lakustrines Plankton (*Botryococcus*) auf. Die Position dieses Tones in dem insgesamt grobklastischen Bereich deutet auf Ablagerungen eines Altarmes hin.

¹⁴ Palynomorphen sind Pollen, Sporen und Mikrofossilien

¹⁵ Kutinschicht, die zum Schutz bzw. zur Verringerung der Verdunstung über der Epidermis liegt

8 Zusammenfassung und Fazit

8.1 Zusammenfassung

Seit ungefähr Mitte 2005 gibt es im basalen Bereich der *Inden-Schichten* (Horizont 7A) im Nordosten des Tagebaus einen Bereich, in dem es zu Leistungsminderungen beim Abbau des Deckgebirges unmittelbar im Hangenden des Flözes Garzweiler kommt. Dieser *Toneisenstein-Problembereich* wird durch einen etwa 30 bis 40 m mächtigen, meist komplett tonigen Horizont mit unterschiedlichen Anteilen an Siderit und Toneisenstein aufgebaut. In dem Horizont 7A waren bis Mitte 2005 diese beiden charakteristischen Merkmale, ein mächtiger Tonhorizont und variable Vorkommen von Siderit und Toneisenstein, nicht ausgebildet.

Generell bestehen die 7A-Ablagerungen im Untersuchungsgebiet aus Tonen mit geringmächtigen und auskeilenden Sandlagen eines dynamischen fluviatilen bis lakustrinen Ablagerungsgebietes. Im südlicher gelegenen Referenzbereich sind sandige Ablagerungen eines rinnen-dominierten Bereiches des Flusssystems ausgebildet. Der nördlicher gelegene *Toneisenstein-Problembereich* ist durch flache Rinnen mit Altarmen, Altarmseen, Flachwasserbereichen, wie beispielsweise Seen, Tümpel und Sümpfe, sowie Überflutungsgebieten geprägt. Die Rinnenverläufe, wie auch die Verbreitung der Sedimente und Siderit- bzw. Toneisensteinvorkommen, variierten während der Ablagerung der einzelnen Horizonte.

Die 7A-Horizonte wurden generell bei niedrigen Sedimentationsraten, die zeitweise und lokal schwankten, abgelagert. Während mehrerer ruhigerer Sedimentationsabschnitte kam es teilweise verstärkt zur Entstehung von Sphärosideriten und zu Bodenbildungen.

Während der Ablagerung der feinkörnigen Sedimente war der Grundwasserspiegel sehr oberflächennah ausgebildet, so dass in diesen meist reduzierende Bedingungen vorlagen. Oxidierende Bedingungen gab es oberhalb des Grundwasserspiegels, insbesondere in siltig-sandigen Bereichen von Rinnen- und Uferablagerungen. Wechselnde Redox-Milieus wurden durch saisonale, jahreszeitliche und untergeordnet tektonisch bedingte Schwankungen des Grundwasserspiegels beeinflusst. Lokale Veränderungen des Redox-Milieus sind durch Überflutungsereignisse, Rinnenverlagerungen und Seenbildung geprägt.

Die 7A-Tone haben im *Toneisenstein-Problembereich* eine recht homogene mineralogische Zusammensetzung. Variationen liegen überwiegend an den unterschiedlichen Anteilen an Siderit und untergeordnet an unterschiedlichen Siltanteilen. Die Tonminerale setzen sich ungefähr zu jeweils einem Drittel aus Kaolinit, Illit¹ und Smektit¹ zusammen. Leicht erhöhte Quarzgehalte kommen mit niedrigeren Kaolinitgehalten vor. Im Umfeld von Sideritkonkretionen und Toneisensteinen gibt es keine mineralogische Veränderungen, wie beispielsweise abnehmende Smektitgehalte in Richtung von Toneisensteinen, die auf diese hinweisen.

Auch die relativ homogene chemische Zusammensetzung ergibt keine Hinweise auf die Entstehung und Verteilung von bzw. die Entfernung zu Toneisensteinen.

¹ als röntgenographisch quantifizierte Phasen bzw. zu zwei Dritteln aus der Summe an Illit, Smektit und Illit/Smektit-Wechselagerungen

Basierend auf petrographischen, mineralogischen und geochemischen Untersuchungen der Siderite und Toneisensteine können nachstehende Schlussfolgerungen getroffen werden:

1. den stabilen Sauerstoffisotopen ($\delta^{18}\text{O} \approx -29\text{‰}$) nach stammt der Sauerstoff aus der Zersetzung organischen Materials,
2. die bimodale Verteilung der stabilen Kohlenstoffisotope ($\delta^{13}\text{C}$ zwischen -3 und $+2\text{‰}$ und zwischen $+4$ und $+9\text{‰}$) zeigt an, dass der Kohlenstoff durch suboxische und Eisen-Reduktionsprozesse mit geringer Beteiligung methanogener Prozesse geliefert wurde,
3. die Zonierungen von Sphärosideriten zeigen variierende Redox-Verhältnisse an,
4. die Sphärosiderite sind frühdiagenetisch, unter anoxischen Bedingungen, nahe des Grundwasserspiegels entstanden,
5. das benötigte Fe^{2+} wurde hauptsächlich durch die Reduktion detritischer eisenhaltiger Minerale geliefert,
6. CO_3^{2-} durch die Zersetzung organischen Materials freigesetzt und
7. die Verteilung von Toneisenstein-Vorkommen ist nicht an die tonmineralogische Zusammensetzung gekoppelt.

8.2 Grenzen und Möglichkeiten der Vorhersage

Bei der Detektion von Siderit sind die Untersuchungsmethoden nach den verschiedenen Einsatzmöglichkeiten zu unterscheiden:

1. *in situ* im Bohrloch,
2. mit mobilen bzw. stationären Geräten an Bohrkernen bzw. Einzelproben und
3. mit mobilen Geräten im Tagebau.

Es gibt mehrere Möglichkeiten Siderit zu detektieren:

1. Zu den Standardverfahren im Bohrloch gehören: Dichtemessung sowie Messung des elektrischen Widerstandes und der natürlichen Radioaktivität.
Limitierende Faktoren dieser Methoden sind die Detektion von Siderit nur in einer geringmächtigen Ebene (bis zu wenigen dm; "2D") und mit zu geringen Eindringtiefen, um isoliert ausgebildete Siderit- und Toneisensteinvorkommen in der Tonmatrix zu erfassen.
2. Im Labor bzw. im Tagebau getestete Messmethoden zur Sideritdetektion sind: RFA/Eisengehalts-Messungen (Bohrkernscanner), Messungen der magnetischen Suszeptibilität (Bohrkernscanner) und der (spektral) induzierten Polarisation (Einzelproben im Labor, Profilmessungen im Tagebau).

Die eindeutige Identifikation von Siderit ist mit diesen drei Methoden möglich. Jedoch sind RFA-Messungen im Bohrloch nicht anwendbar. Die Ergebnisse der magnetischen Suszeptibilitätsmessungen zeigen eine zu geringe, gerichtete (2D) Eindringtiefe, um flächendeckend die verteilten Siderit- und Toneisensteinvorkommen zu erfassen. Die Identifikation von Siderit mit der spektral induzierten Polarisation ist an Einzelproben möglich, konnte aber bei den Profilmessungen im Tagebau nicht reproduziert werden. Ein (S)IP-Bohrlochtool ist in der Entwicklung, konnte jedoch bis dato noch nicht durch Probemessungen getestet werden.

Die Grenzen bei den Standardverfahren sind ein zu geringes räumliches Auflösungsvermögen der geophysikalischen Methoden, insbesondere bei dem angewandten Bohrraster, da die Siderite und Toneisensteine nicht als durchgehende Schicht ausgebildet sind. Die Ergänzung durch Bohrkernansprachen verbessert bereits die Detektion von Toneisensteinen und ermöglicht zusätzlich die Erfassung sideritischer Bereiche. Durch Hinzunahme des U/Th-Verhältnisses gibt es einen weiteren Parameter zur Toneisensteindetektion, der aus einem angewendeten Standardverfahren generiert werden kann.

Die Auswertung der angewandten geophysikalischen Methoden zeigt, dass generell eine Differenzierung zwischen sideritischen und toneisensteinführenden Sedimenten nicht möglich ist. Dies hat mehrere Gründe, die an den Siderit- und Toneisensteinvorkommen selber und den Bildungsbedingungen in dem Ablagerungsgebiet liegen. Hieraus lassen sich auch die Grenzen der angewendeten und anwendbarer geophysikalischer Methoden für die Detektion der isolierten Siderit- und Toneisensteinvorkommen ableiten:

1. nur ein- bis zweidimensionale Erfassungsbereiche,
2. zu geringe Eindringtiefen, bei Bohrlochstandardverfahren im dm-Bereich,
3. bei Geoelektrik Beeinflussung durch den Grad der Wassersättigung möglich,
4. begrenzte Eindringtiefen bzw. Auflösung bei Methoden von der Geländeoberfläche aus.

8.3 Fazit

Schwierig gewinnbare Bereiche treten generell in 10er Meter mächtigen Tonhorizonten und einem bis zu 40 m mächtigeren Deckgebirge als im Referenzbereich auf, wobei eine eindeutige bodenmechanische Unterscheidung zwischen *schwierig* und *normal* gewinnbar nicht möglich ist. In den schwierig gewinnbaren Tönen sind jedoch Siderit- und Toneisensteinvorkommen verbreitet.

Mit dem Genesemodell kann die Entstehung dieser schwierig gewinnbaren Bereiche und insbesondere der Siderit- und Toneisensteinbildungen rekonstruiert werden. Die Siderit- und Toneisensteinvorkommen sind aber durch lokal begrenzte (mikrofazielle) Prozesse in einem Ablagerungsgebiet entstanden, in dem sich die Lage von Rinnen, Altarmen, Seen und Überflutungsflächen durch dynamische Sedimentationsabläufe stetig und vor allem kleinskalig veränderte. Die Hypothese, dass aus der tonmineralogischen Zusammensetzung das Auftreten von sideritischen Bereichen vorhergesagt werden könnte, hat sich nicht bestätigt, denn es wurden keine Beziehungen oder Eigenschaften der Tone gefunden, die dies erlauben. Auch aus der chemischen Zusammensetzung ergeben sich keine Hinweise bezüglich der Verbreitung der Siderit- und Toneisensteinvorkommen.

Für die lokal und isoliert verbreiteten Vorkommen kann mit dem angewandten Bohrraster und den geophysikalischen Messungen keine detaillierte, großflächige Kartierung bzw. Vorhersage der Siderit- und Toneisensteinvorkommen erstellt werden, da die Auflösung für diese Siderit- und Toneisensteinvorkommen zu gering ist. Den Erkenntnissen dieser Studie nach gibt es mehrere genetische Gründe, warum die Vorhersage der Siderit- und Toneisensteinvorkommen für den Tagebaubetrieb nicht optimiert werden kann:

1. diese sind in einem dynamischem Flusssystem mit variierenden Rinnenverläufen und Flachwasserbereichen entstanden,
2. es gibt variable Formen und Größen von Siderit und Toneisenstein,
3. diese kommen in variablen Anteilen im Sediment vor,
4. diese sind isoliert und unregelmäßig verbreitet und
5. es gibt selten großflächig verbreitete, dafür aber stellenweise massig ausgebildete Siderit- bzw. Toneisensteinschichten.

Mit Hilfe routinemäßiger Bohrkernansprache und Abgleich mit den Ergebnissen der Bohrlochmessungen war die Detektion bereits verbessert worden. Um eine zuverlässige Vorhersage für den Gewinnungsbetrieb zu erhalten, müsste ein deutlich engmaschigeres Bohrraster angewendet werden, was wirtschaftlich nicht vertretbar ist.

Abgesehen von der Option, eine Bohrungsverdichtung vorzunehmen, können alternativ geophysikalische Erkundungsverfahren gesucht werden, die auch bei dem derzeitigen Bohrlochabstand ausreichend räumliche Information zur Sideritverteilung liefern könnten. Erste

Erkundungen mit elektrischen Verfahren (Messungen mit Sekundär Induzierter Polarisation, SIP) konnten zumindest größere Rinnenstrukturen abbilden. Eine weitere Methode ist Bodenradar/*ground penetrating radar*, welches Kontraste in der Dielektrizitätszahl misst und somit zwischen dem wassergesättigten Ton und impermeablen Toneisensteinbänken differenzieren könnte. Für die Abteilung Geologie und Lagerstätte wurden bereits Bodenradarmessungen durchgeführt. Auf Grund der hier nicht vorgestellten Ergebnisse konnten jedoch keine Toneisensteinvorkommen detektiert werden. Aus diesem Grund wurden bei dieser Arbeit keine weiteren Bodenradaruntersuchungen durchgeführt.

Generelle Anforderungen für die Detektion der facettenreichen, isoliert ausgebildeten Siderit- und Toneisensteinvorkommen sind:

1. eine hohe räumliche Auflösung zur Abbildung bis zu ein Meter kleiner Strukturen,
2. eine große räumliche Erfassung von 100en Quadratmetern bis Quadratkilometern großer Bereiche und
3. eine Darstellung der Bereiche bis in Teufen von mindestens 50 m.

Abschließend ist festzustellen, dass die Detektion von Siderit bei den eingesetzten und getesteten Untersuchungsmethoden zwar eindeutig möglich ist, eine Vorhersage der unregelmäßig und isoliert auftretenden Siderit- und Toneisensteinvorkommen aber nur durch ein deutlich engeres Bohrlochraaster verbessert werden könnte.

Literaturverzeichnis

- Abdel-Wahab, A. und McBride, E. F. (2001) Origin of giant calcite-cemented concretions, Temple Member, Qasr El Sagha Formation (Eocene), Faiyum Depression, Egypt. *Journal of Sedimentary Research*, **71**(1), 70–81.
- Abraham, M. (1994) *Untersuchungen zur sedimentologischen Entwicklung der fluviatilen Deckschichten (Miozän, Pliozän) der Rheinischen Braunkohle*. Dissertation, Universität Bonn.
- Adams, J. und Weaver, C. (1958) Thorium to uranium ratios as indications of sedimentary processes: example of concept of geochemical facies. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **42**, 387–430.
- Ahorner, L. (1962) Untersuchungen zur quartären Bruchtektonik der Niederrheinischen Bucht. *Eiszeitalter u. Gegenwart*, **13**, 24–105.
- Ahrens, T. J., *Rock Physics & Phase Relations: A Handbook of Physical Constants*, AGU Reference Shelf. American Geophysical Union, Washington DC, 1995.
- Akulov, N. I. (2006) Nodules in carbonaceous sediments of the Southern Tunguska basin. *Lithology and Mineral Resources*, **41**(1), 73–84.
- Alçiçek, H. (2009) Late Miocene nonmarine sedimentation and formation of magnesites in the Acigöl Basin, southwestern Anatolia, Turkey. *Sedimentary Geology*, **173**(1-4), 115–135.
- Alietti, A., Brigatti, M. F. und Poppi, L. (1979) An Illite/Montmorillonite interlayer mineral in porphyritic rock of "Alpe di Suiuisi" (BZ-Italy): The chemistry of I/M interlayer minerals. *Clay Minerals*, **14**, 39–46.
- Alonso-Zarza, A. (2003) Palaeoenvironmental significance of palustrine carbonates and calcretes in the geological record. *Earth-Science Reviews*, **60**, 261–298.
- Alonso-Zarza, A. und Jones, B. (2007) Root calcrete formation on Quaternary karstic surfaces of Grand Cayman. *Geologica Acta*, **5**(1), 77–88.
- Altaner, S. P. (1986) Comparison of rates of smectite illitization with rates of K-feldspar dissolution. *Clays and Clay Minerals*, **34**(5), 608–611.
- Altaner, S. P. und Ylagan, R. F. (1997) Comparison of structural models of mixed-layer illite/smectite and reaction mechanisms of smectite illitization. *Clays and Clay Minerals*, **45**(4), 517–533.
- Anand, R. R., Gilkes, R. J., Armitage, T. M. und Hillyer, J. W. (1985) Feldspar weathering in lateritic saprolite. *Clays and Clay Minerals*, **33**(1), 31–43.
- Andren, H. (2002) *Flusstypen*, Universität Bonn, *Geographie, Verwildeter Fluss*. Habilitationsschrift. URL <http://www.geographie.uni-bonn.de/dias-flusstypen>.
- Anovitz, L. M. und Essene, E. J. (1987) Phase Equilibria in the System CaCO₃-MgCO₃-FeCO₃. *Journal of Petrology*, **28**(2), 389–414.

- Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W. und Nichols, M. C., *Handbook of Mineralogy. Volume I, Elements, Sulfides, Sulfosalts*. Mineral Data Publishing, 2003a.
- Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W. und Nichols, M. C., *Handbook of Mineralogy. Volume II, Silica, Silicates*, Band 1 und 2. Mineral Data Publishing, 2003b.
- Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W. und Nichols, M. C., *Handbook of Mineralogy. Volume III, Halides, Hydroxides, Oxides*. Mineral Data Publishing, 2003c.
- Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W. und Nichols, M. C., *Handbook of Mineralogy. Volume IV, Arsenates, Phosphates, Vanadates*. Mineral Data Publishing, 2003d.
- Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W. und Nichols, M. C., *Handbook of Mineralogy. Volume V, Borates, Carbonates, Sulfates*. Mineral Data Publishing, 2003e.
- Ashraf, A. R. und Mosbrugger, V. (1995) Palynologie und Palynostratigraphie des Neogens der Niederrheinischen Bucht. Teil 1: Sporen. *Palaeontographica Abteilung B*, **235**(1-6), 61–173.
- Ashraf, A. R., Mosbrugger, V. und Utescher, T. (1997) Palynological studies in the Neogene of the open-pit mines Inden and Bergheim (Lower Rhine Embayment, Germany). *Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg*, **201**, 29–46.
- Aslan, A. und Autin, W. J. (1998) Holocene flood-plain soil formation in the southern lower Mississippi Valley: Implications for interpreting alluvial paleosols. *Geological Society of America Bulletin*, **110**(4), 433–449.
- Aucour, A.-M., Hillaire-Marcel, C. und Bonnefille, R., *Climate Change in Continental Isotopic Records*, Kapitel A 30,000 year record of ^{13}C and ^{18}O changes in organic matter from an Equatorial peatbog. 78, Geophysical Monograph, 1993.
- Aziz, H., Sanz-Rubio, E., Calvo, J., Hilgen, F. und Krijgsman, W. (2003) Palaeoenvironmental reconstruction of a middle Miocene alluvial fan to cyclic shallow lacustrine depositional system in the Calatayud Basin (NE Spain). *Sedimentology*, **50**, 211–236.
- Bahrig, B. (1989) Stable isotope composition of siderite as an indicator of the paleoenvironmental history of oil shale lakes. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **70**, 139–151.
- Bailey, S. (1980) Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals. *American Mineralogist*, **65**, 1–7.
- Bailey, S. (1982) Nomenclature for regular interstratifications. *Clay Minerals*, **17**, 243–248.
- Bailey, S., Brindley, G., Kodama, H. und Martin, R. (1982) Report of the Clay Minerals Society Nomenclature Committee for 1980-1981: Nomenclature for regular interstratifications. *Clays and Clay Minerals*, **30**, 76–78.
- Baker, J., Kassan, J. und Hamilton, P. (1995) Early diagenetic siderite as an indicator of depositional environment in the Triassic Rewan Group, southern Bowen Basin, eastern Australia. *Sedimentology*, **43**, 77–88.
- Barnishel, R. I. und Bertsch, P. M., *Minerals in Soil Environments*, Kapitel Chlorites and hydroxy-interlayered vermiculite and smectite. Soil Science Society of America Book Series, 1989, 729–788.

- Beck, R. und Andreassen, J.-P. (2010) Spherulitic Growth of Calcium Carbonate. *Crystal Growth and Design*, **10**, 2934–2947.
- Becker, B. und Asmus, S. (2005) Beschreibung und Korrelation der känozoischen Lockergesteinsschichten der Grundgebirgsbohrungen im Umfeld des Braunkohlen-Tagebaus Hambach. *Scriptum*, **13**, 61–74.
- Belz, G. (1992) *Systematisch-paläoökologische und paläoklimatische Analyse von Blattfloren im Mio-/Pliozän der Niederrheinischen Bucht (NW-Deutschland)*. Dissertation, Universität Tübingen.
- Bergmann, J. und Kleeberg, R. (1998) Rietveld analysis of disordered layer silicates. *Proc. 5th European Conf. on Powder Diffraction (EPDIC 5), Parma, Italy, May 24-28, 1997. Mat. Sci. Forum*, **278–281**, 300–305.
- Berner, R. A. (1968) Rate of concretion growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **32**(5), 477–483.
- Berner, R. A., *Principles of chemical sedimentology*. McGraw-Hill, New York, 1971.
- Berner, R. A. (1981) A new chemical classification of sedimentary environments. *Journal of Sedimentary Petrology*, **51**(2), 359–365.
- Berner, R. A. und Holdren Jr, G. R. (1979) Mechanism of feldspar weathering—II. Observations of feldspars from soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**(8), 1173–1186.
- Berner, R. A. und Raiswell, R. (1984) C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. *Geology*, **12**(6), 365–368.
- Besly, B. M. und Fielding, C. R. (1989) Palaeosols in Westphalian coal-bearing and red-bed sequences, central and northern England. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **70**(4), 303–330.
- Birkenhauer, J. (1970) Der Klimagang im Rheinischen Schiefergebirge und in seinem näheren und weiteren Umland zwischen dem Mitteltertiär und dem Beginn des Pleistozäns. *Erdkunde*, **24**(4), 268–284.
- Bjørkum, P. und Walderhaug, O. (1990) Geometrical arrangement of calcite cementation within shallow marine sandstones. *Earth-Science Reviews*, **29**, 145–161.
- Blume, H.-P., *Lehrbuch der Bodenkunde*, Kapitel Bodenentwicklung und Bodensystematik. Springer Spektrum, Heidelberg, 2010, 273–361.
- Blume, H.-P., Brümmer, G. W., Horn, R., Kandeler, E., Kögel-Knabner, I., Kretschmar, R., Stahr, K. und Wilke, B.-M., *Lehrbuch der Bodenkunde*. Springer Spektrum, Heidelberg, 2010.
- Boardman, E. L. (1989) Coal measures (Namurian and Westphalian) Blackband Iron Formations: fossil bog iron ores. *Sedimentology*, **36**(4), 621–633.
- Bocherens, H., Friis, E. M., Mariotti, A. und Pedersen, K. R. (1994) Carbon isotope abundances in Mesozoic and Cenozoic fossil plants: palaeoecological implications. *Lethaia*, **347–358**.
- Boenigk, W. (1978) Die flußgeschichtliche Entwicklung der Niederrheinischen Bucht im Jungtertiär und Altquartär. *Eiszeitalter u. Gegenwart*, **28**, 1–9.

- Boenigk, W. (1981) Die Gliederung der tertiären Braunkohlendeckschichten in der Ville (Niederrheinische Bucht). *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, **29**, 193–263.
- Boersma, J. R., *Clastic Tidal Sedimentology*, Band 16, Kapitel A large flood-tidal delta and its successive spill-over apron: detailed proximal-distal facies relationships (Miocene Lignite Suite, Lower Rhine Embayment, Germany). *Can. Soc. Petrol. Geol. Mem.*, 1991, 227–307.
- Boersma, J. R., Gelder, A. v., Groot, T. D. und Puidgefabregas, C. (1981) Formen fluviatiler Sedimentation in neogenen und jüngeren Ablagerungen im Braunkohlentagebau Frechen (Niederrheinische Bucht). *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, **29**, 275–307.
- Bohrmann, G. und Thiede, J., Diagenesis in Eocene claystones, ODP site 647, Labrador Sea, Formation of complex authigenic carbonates, smectites, and apatite. In: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, Vol. 105* (S. P. Srivastava, M. Athur und B. Clement, Editoren), Band 105, Kapitel 10. Ocean Drilling Program, 1989, 137–154.
- Borch, T., Kretzschmar, R., Kappler, A., Cappellen, P. V., Ginder-Vogel, M., Voegelin, A. und Campbell, K. (2010) Biogeochemical Redox Processes and their Impact on Contaminant Dynamics. *Environmental Science & Technology*, **44**(1), 15–23.
- Borchardt, G., *Minerals in soil environments*, Kapitel Smectites. Soil Science Society of America [SSSA], Madison, WI, USA, 1989, 675–727.
- Bourman, R. P. und Ollier, C. D. (2002) A critique of the Schellmann definition and classification of ‘laterite’. *CATENA*, **47**(2), 117–131.
- Braga, M. A., Paquet, H. und Begonha, A. (2002) Weathering of granites in a temperate climate (NW Portugal): granitic saprolites and arenization. *Catena*, **49**, 41–56.
- Brantley, S. L., Liermann, L. J., Gynn, R. L., Anbar, A., Icopini, G. A. und Barling, J. (2004) Fe isotopic fractionation during mineral dissolution with and without bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**(15), 3189–3204.
- Brede, R. (2010) *Zerstörungsfreie Kernlogmessungen sedimentoptischer, geochemischer und geophysikalischer Eigenschaften von Toneisensteinen als Grundlage zur Detektion im Bohrkern*. Diplomarbeit, Universität Köln.
- von der Brelie, G. (1968) Zur mikrofloristischen Schichtengliederung im rheinischen Braunkohlenrevier. *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, **41**, 29–42.
- von der Brelie, G., Hager, H. und Kothen, H. (1981) Neue Gesichtspunkte zur pollenstratigraphischen Gliederung des Pliozäns in der Niederrheinischen Bucht. *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, **29**, 265–274.
- Bridge, J. S. (1984) Large-scale facies sequences in alluvial overbank environments. *Journal of Sedimentary Research*, **54**(2), 583–588.
- Brigatti, M. F. (1983) Relationships between composition and structure in Fe-rich smectites. *Clay Minerals*, **18**, 177–186.
- van den Bril, K. und Swennen, R. (2008) Sedimentological control on carbonate cementation in the Luxembourg Sandstone Formation. *Geologica Belgica*, **12**(1-2), 3–23.
- Brindley, G., *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*, Kapitel Order-disorder in clay mineral structures. Mineralogical Society Monograph 5, Mineralogical Society, London., 1980, 125–195.

- Brindley, G. und Brown, G., *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*, Band 5. Mineralogical Society, London, 1984.
- Brinkmann, K. und Kramm, U. (1978) Sedimentäre Eisenerze und ihr geochemisches Bildungsmilieu in den tertiären Deckschichten der Rheinischen Braunkohle, Tagebau Frechen. *Geologische Rundschau*, **68**(1), 365–379.
- Browne, G. und Kingston, D. (1993) Early diagenetic spherulitic siderites from Pennsylvanian palaeosols in the Boss Point Formation, Maritime Canada. *Sedimentology*, **40**(3), 467–474.
- Brunner, M. (2012) *Eignung geophysikalischer Messverfahren zur Detektion von Siderit, Untersuchung der physikalischen Eigenschaften siderithaltiger und sideritfreier Sedimente*. Bachelor-/Masterarbeit, RWTH Aachen.
- Bruno, J., Wersin, P. und Stumm, W. (1992) On the influence of carbonate in mineral dissolution: II. The solubility of FeCO_3 (s) at 25° and 1 atm total pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 1149–1155.
- van der Burgh, J. (1973) Hölzer der Niederrheinischen Braunkohlenformation, 2. Hölzer der Braunkohlengruben „Maria Theresia“ zu Herzogenrath, „Zukunft West“ zu Eschweiler und „Victor“ (Zülpich Mitte) zu Zülpich. Nebst einer systematisch-anatomischen Bearbeitung der Gattung Pinus L. *Review of Palaeobotany and Palynology*, **15**(2-3), 73–275.
- van der Burgh, J. (1984) Some palms in the miocene of the lower rhenish plain. *Review of Palaeobotany and Palynology*, **40**(4), 359–374.
- van der Burgh, J. (1987) Miocene floras in the lower Rhenish Basin and their ecological interpretation. *Review of Palaeobotany and Palynology*, **52**(4), 299–366.
- van der Burgh, J. (1988) Some local Floras from the Neogene of the lower Rhenish basin. *Tertiary Research*, **9**, 181–212.
- Canfield, D. E. (1994) Factors influencing organic carbon preservation in marine sediments. *Chemical Geology*, **114**(3–4), 315–329.
- Cappenberg, T. E. (1974a) Interrelations between sulfate-reducing and methane-producing bacteria in bottom deposits of a fresh-water lake. I. Field observations. *Antonie van Leeuwenhoek*, **40**(2), 285–295.
- Cappenberg, T. E. (1974b) Interrelations between sulfate-reducing and methane-producing bacteria in bottom deposits of a fresh-water lake. II. Inhibition experiments. *Antonie van Leeuwenhoek*, **40**(2), 297–306.
- Carothers, W. W., Adami, L. H. und Rosenbauer, R. J. (1988) Experimental oxygen isotope fractionation between siderite-water and phosphoric acid liberated CO_2 -siderite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**(10), 2445–2450.
- Carter, E. C., Ohno, Y., Pointer, M. R., Robertson, A. R., Sève, R., Schanda, J. D. und Witt, K., *Colorimetry*. CIE, Commission Internationale de l’Eclairage, 2004.
- Cerling, T. E. und Quade, J. (1993) Stable Carbon and Oxygen Isotopes in Soil Carbonates. *Geophysical Monograph*, **78**, 217–231.
- Cerling, T. E., Bowman, J. R. und O’Neil, J. R. (1988) An isotopic study of a fluvial-lacustrine sequence: The Plio-Pleistocene Koobi Fora Sequence, East Africa. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, **63**, 335–356.

- Chai, L. und Navrotsky, A. (1996) Synthesis, characterization, and enthalpy of mixing of the (Fe,Mg)CO₃ solid solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**(22), 4377–4383.
- Chamley, H., *Clay sedimentology*, Kapitel Lacustrine clay sedimentation. Springer Verlag, Berlin, 1989a, 75–94.
- Chamley, H., *Clay sedimentology*, Kapitel Ferriferous clay granules and facies. Springer Verlag, Berlin, 1989b, 213–234.
- Chamley, H., *Clay sedimentology*, Kapitel Early processes. Springer Verlag, Berlin, 1989c, 333–358.
- Chamley, H., *Clay sedimentology*. Springer Verlag, Berlin, 1989d.
- Chamley, H., *Clay sedimentology*, Kapitel Clay Formation through weathering. Springer Verlag, Berlin, 1989e, 21–50.
- Chamley, H., *Clay sedimentology*, Kapitel Depth of burial. Springer Verlag, Berlin, 1989f, 359–389.
- Chang, L. L. Y., Howie, R. A. und Zussmann, J., *Rock Forming Minerals Volume 5B: Non-silicates: Sulphates, Carbonates, Phosphates and Halides*. The Geological Society, 1998.
- Choi, K. S., Khim, B. K. und Woo, K. S. (2003) Spherulitic siderites in the Holocene coastal deposits of Korea (eastern Yellow Sea): elemental and isotopic composition and depositional environment. *Marine Geology*, **202**(1–2), 17–31.
- Christensen, N. B. (1995) Stable isotope geochemistry of siderite concretions from Jurassic sedimentary rocks on Bornholm (Denmark). *Bulletin of the Geological Society of Denmark*, **42**, 47–56.
- Clayton, R. E., Hudson-Edwards, K. A., Malinovsky, D. und Andersson, P. (2005) Fe isotope fractionation during the precipitation of ferrihydrite and transformation of ferrihydrite to goethite. *Mineralogical Magazine*, **69**(5), 667–676.
- Coleman, M. (1993) Microbial processes: Controls on the shape and composition of carbonate concretions. *Marine Geology*, **113**, 127–140.
- Coleman, M. und Raiswell, R. (1981) Carbon, oxygen and sulphur isotope variations in concretions from the Upper Lias of N.E. England. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**, 329–340.
- Coleman, M., Berner, R., Durand, B., Meadows, P. und Eglinton, G. (1985) Geochemistry of Diagenetic Non-Silicate Minerals Kinetic Considerations [and Discussion]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **315**(Series A, Mathematical and Physical Sciences), 39–56.
- Coleman, M. L., Hedrick, D. B., Lovley, D. R., White, D. C. und Pye, K. (1993) Reduktion of Fe(III) in sediments by sulphate-reducing bacteria. *Nature*, **361**, 436–438.
- Cornell, R. M. und Schwertmann, U., *The Iron Oxides - Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*. VCH, Weinheim, 1996.
- Correns, C. W. (1942) Der Eisengehalt der marinen Sedimente und seine Entstehung. *Archiv Lagerstättenf.*, **75**, 47–57.

- Crerar, D. A., Knox, G. W. und Means, J. L. (1979) Biogeochemistry of bog iron in the New Jersey Pine Barrens. *Chemical Geology*, **24**(1–2), 111–135.
- Crosby, H. A., Johnson, C. M., Roden, E. E. und Beard, B. L. (2005) Coupled Fe(II)-Fe(III) Electron and Atom Exchange as a Mechanism for Fe Isotope Fractionation during Dissimilatory Iron Oxide Reduction. *Environmental Science & Technology*, **39**(17), 6698–6704.
- Croudace, I. W., Rindby, A. und Rothwell, R. G., *New Techniques in Sediment Core Analysis*, Kapitel ITRAX: description and evaluation of a new multi-function X-ray core scanner. 267, Geological Society of London, Special Publications, 2006, 51–63.
- Cuadros, J., *Interstratified Clay Minerals: Origin, Characterization and Geochemical Significance*, Kapitel Crystal-chemistry of mixed-layer clays. AIPEA Educational Series No. 1, Digilabs, Bari, Italy, 2010, 11–33.
- Cuadros, J. (2012) Clay crystal-chemical adaptability and transformation mechanisms. *Clay Minerals*, **47**(2), 147–164.
- Curtis, C. und Coleman, M., *Roles of Organic Matter in Sediments*, Kapitel Controls on the precipitation of early diagenetic calcite, dolomite and siderite concretions in complex depositional sequences. 38, SEPM, Special Publication, 1986, 23–33.
- Curtis, C., Pearson, M. und Somogyi, V. (1975) Mineralogy, chemistry, and origin of a concretionary siderite sheet (clay-ironstone band) in the Westphalian of Yorkshire. *Mineralogical Magazine*, **40**, 385–393.
- Curtis, C. D. und Spears, D. A. (1968) The formation of sedimentary iron minerals. *Economic Geology*, **63**(3), 257–270.
- Curtis, C. D., Petrowski, C. und Oertel, G. (1972) Stable Carbon Isotope Ratios within Carbonate Concretions: a Clue to Place and Time of Formation. *Nature*, **235**, 98–100.
- Curtis, C. D., Coleman, M. L. und Love, L. G. (1986) Pore water evolution during sediment burial from isotopic and mineral chemistry of calcite, dolomite and siderite concretions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**(10), 2321–2334.
- Davidson, P. (1994) Ternary iron, magnesium, calcium carbonates: A thermodynamic model for dolomite as an ordered derivative of calcite-structure solutions. *American Mineralogist*, **79**, 332–339.
- Davidson, P. M., Symmes, G. H., Cohen, B. A., Reeder, R. J. und Lindsley, D. H. (1993) Synthesis of the new compound $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ and experimental constraints on the $(\text{Ca,Fe})\text{CO}_3$ join. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**(23–24), 5105–5109.
- Day-Stirrat, R., Loucks, R., Milliken, K., Hillier, S. und van der Pluijm (2008) Phyllosilicate orientation demonstrates early timing of compactional stabilization in calcite-cemented concretions in the Barnett Shale (Late Mississippian), Fort Worth Basin, Texas (U.S.A). *Sedimentary Geology*, **208**, 27–35.
- De Craen, M., Swennen, R., Keppens, C., Macaulay, C. und Kiriakoulakis, K. (1999a) Bacterially mediated formation of carbonate concretions in the oligocene Boom clay of northern Belgium. *Journal of Sedimentary Research*, **69**(5), 1098–1106.

- De Craen, M., Swennen, R. und Keppens, E. (1999b) Petrography and geochemistry of septarian carbonate concretions from the Boom Clay Formation (Oligocene, Belgium). *Geologie en Mijnbouw*, **77**, 63–76.
- DeLaune, R. D. (1986) The use of δC signature of C-3 and C-4 plants in determining past depositional environments in rapidly accreting marshes of the mississippi river deltaic plain, Louisiana, U.S.A. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, **59**, 315–320.
- Dellwig, O., Watermann, F., Brumsack, H. J. und Gerdes, G. (1999) High-resolution Reconstruction of a Holocene Coastal Sequence (NW Germany) Using Inorganic Geochemical Data and Diatom Inventories. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **48**(6), 617–633.
- Dill, H. G. und Techmer, A. (2009) The geogene and anthropogenetic impact on the formation of per descensum vivianite–goethite–siderite mineralization in Mesozoic and Cenozoic siliciclastic sediments in SE Germany. *Sedimentary Geology*, **217**(1–4), 95–111.
- Dinis, P. und Soares, A. F. (2007) Controlling factors on clay mineral assemblages: insights from facies analysis of Pliocene to Pleistocene coastal margin deposits, Western Portugal. *Geologica Acta*, **5**(2), 177–192.
- Dix, G. R. und Mullins, H. T. (1987) Shallow, subsurface growth and burial alteration of Middle Devonian calcite concretions. *Journal of Sedimentary Research*, **57**(1), 140–152.
- Dohrmann, R., Rüping, K., Kleber, M., Ufer, K. und Jahn, R. (2009) Variation of preferred orientation in oriented clay mounts as a result of sample preparation and composition. *Clays and Clay Minerals*, **57**, 686–694.
- Dong, H. und Lu, A. (2012) Mineral–Microbe Interactions and Implications for Remediation. *Elements*, **8**(2), 95–100.
- Dong, H., Kukkadapu, R. K., Fredrickson, J. K., Zachara, J. M., Kennedy, D. W. und Kostandarithes, H. M. (2003) Microbial Reduction of Structural Fe(III) in Illite and Goethite. *Environmental Science & Technology*, **37**(7), 1268–1276.
- Dong, H., Jaisi, D. P., Kim, J. und Zhang, G. (November–December 2009) Microbe–clay mineral interactions. *American Mineralogist*, **94**(11–12), 1505–1519.
- Dong, J., Zhang, S., Jiang, G., Zhao, Q., Li, H., Shi, X. und Liu, J. (2008) Early diagenetic growth of carbonate concretions in the upper Doushantuo Formation in South China and their significance for the assessment of hydrocarbon source rock. *Science in China Series D: Earth Sciences*, **51**(9), 1330–1339.
- Doveton, J. H., *Sedimentary Modeling: Computer simulations and methods for improved parameter definition*, Kapitel Lithofacies and geochemical facies profiles from nuclear wireline logs: New subsurface templates for sedimentary modeling. Kansas Geological Survey, Bulletin 233, 1991, 101–110.
- Driese, S., Ludvigson, G., Roberts, J., Fowle, D., González, S. J., L.A., Valuva, V. und McKay, L. (2010) Micromorphology and stable-isotope geochemistry of historical pedogenic siderite formed in PAH-contaminated alluvial clay sols, Tennessee, U.S.A. *Journal of Sedimentary Research*, **80**, 943–954.
- Driese, S. G., Simpson, E. L. und Eriksson, K. A. (1995) Redoximorphic Paleosols in alluvial and lacustrine deposits, 1.8 Ga Lochness Formation, Mount Isa, Australia; pedogenic

- processes and implications for paleoclimate. *Journal of Sedimentary Research*, **65**(4a), 675–689.
- Drits, V. A. und Zviagina, B. B. (2009) *Trans*-vacant and *cis*-vacant 2:1 layer silicates: structural features, identification, and occurrence. *Clays and Clay Minerals*, **57**(4), 405–415.
- Drits, V. A., Besson, G. und Muller, F. (1995) An improved model for structural transformations of heat-treated aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates. *Clays and Clay Minerals*, **43**(6), 718–731.
- Drits, V. A., Sakharov, B. A., Lindgreen, H. und Salyn, A. L. (1997) Sequential structure transformation of illite-smectite-vermiculite during diagenesis of Upper Jurassic shales from the North Sea and Denmark. *Clay Minerals*, **32**, 351–371.
- Dudek, T. (2012) Clay minerals as palaeoenvironmental indicators in the Bathonian (Middle Jurassic) ore-bearing clays from Gnaszyn, Kraków-Silesia Homocline. *Acta Geologica Polonica*, **62**(3), 297–305.
- Dunagan, S. P. und Driese, S. G. (1999) Control of terrestrial stabilization on Late Devonian palustrine carbonate deposition; Catskill Magnafacies, New York, U.S.A. *Sedimentary Research*, **69**, 772–783.
- Dunagan, S. P. und Turner, C. E. (2004) Regional paleohydrologic and paleoclimatic settings of wetland/lacustrine depositional systems in the Morrison Formation (Upper Jurassic), Western Interior, USA. *Sedimentary Geology*, **167**(3-4), 269–296.
- Düro, F., Gliese, J., Heide, G., Kley, W., Kühn-Felten, H., Lange, G., Neuber, H., Schalich, J., Schimm, W., Wenner, H. und Wichtmann, H., *Tagebau Hambach und Umwelt, Auswirkungen eines geplanten Tagebaus im Rheinischen Braunkohlenrevier*. Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen, Krefeld, 1977.
- Durrance, E. M., *Radioactivity in geology: Principles and applications*. John Wiley & Sons, Ltd., New York, 1986.
- Dziubińska, B. und Narebski, W. (2004) Siderite concretions in paleocene series of polish part of the eastern Flysch Carpathians. *Mineralogica Polonica*, **35**(2), 79–93.
- Eckardt, C. (1984) *Die Genese von Toneisensteinen und verfestigten Sanden in den nieder-rheinischen Braunkohlentagebauen*. Diplomarbeit, RWTH Aachen.
- Effenberger, H., Mereiter, K. und Zemmann, J. (1981) Crystal structure refinements of magnesite, calcite, rhodochrosite, siderite, smithonite and dolomite, with discussion of some aspects of the stereochemistry of calcite type carbonates. *Zeitschrift für Kristallographie*, **156**, 233–243.
- Eggleton, R. A. und Buseck, P. R. (1980) High resolution electron microscopy of feldspar weathering. *Clays and Clay Minerals*, **28**(3), 173–178.
- Ehrlich, H. L. (1996) How microbes influence mineral growth and dissolution. *Chemical Geology*, **132**, 5–9.
- Eichhorn, A. (2008) *Technisch-Wirtschaftliche Untersuchung des Einflusses von Toneisenstein auf den Großgerätebetrieb im Tagebau Hambach*. Diplomarbeit, TU Berlin.

- El-ghali, M., Tajori, K., Mansurbeg, H., Ogle, N. und Kalin, R. (2006) Origin and timing of siderite cementation in Upper Ordovician glaciogenic sandstones from the Murzuq basin, SW Libya. *Marine and Petroleum Geology*, **23**(4), 459–471.
- Elbracht, J. (2002) *Karbonatische Zementation pleistozäner Lockersedimente NW-Deutschlands*. Dissertation, Universität Hannover.
- Emerson, S. (1976) Early diagenesis in anaerobic lake sediments: chemical equilibria in interstitial waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **40**(8), 925–934.
- Emery, K. O., Wigley, R. L., Bartlett, A. S., Rubin, M. und Barghoorn, E. S. (1967) Freshwater Peat on the Continental Shelf. *Science*, **158**(3806), 1301–1307.
- Emmerich, K. und Smykatz-Kloss, W. (2002) Exothermic effects in soils during thermal analysis. *Clay Minerals*, **37**, 575–582.
- Eslinger, E., Highsmith, P., Albers, D. und deMayo, B. (1979) Role of iron reduction in the conversion of smectite to illite in bentonites in the Disturbed Belt, Montana. *Clays and Clay Minerals*, **27**(5), 327–338.
- Faßbender, K. (1991) *Sedimentologische, tonmineralogische und chemische Untersuchungen am Reuver-Ton*. Diplomarbeit, Universität Köln.
- Felder, M. (2002) *Paläolimnologische Untersuchungen zu Siderit- und Aragonitbildung in schwarzpelitdominierten, paläogenen Seen Mitteleuropas*. Dissertation, Universität Jena.
- Felder, M. und Gaupp, R. (2003) Zur Genese von Sideritanreicherungen in den See-Sedimenten von Baruth, Sachsen. *Z. geol. Wiss.*, **31**(4-6), 313–329.
- Felder, M. und Gaupp, R. (2006) The $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ signatures of siderite - a tool to discriminate mixis patterns in ancient lakes. *Z. dt. Ges. Geowiss.*, **157**(3), 387–410.
- Felix-Henningsen, P., *Die mesozoisch-tertiäre Verwitterungsdecke (MTV) im Rheinischen Schiefergebirge - Aufbau, Genese und quartäre Überprägung*, Band Relief, Boden, Paläoklima Vol. 6. Gebrüder Bornträger Stuttgart, 1990.
- Fisher, Q. J., Raiswell, R. und Marshall, J. D. (1998) Siderite concretions from nonmarine shales (Westphalian A) of the Pennines, England: controls on their growth and composition. *Journal of Sedimentary Research*, **68**(5), 1034–1045.
- Franken, H. (2008) *Technische und wirtschaftliche Betrachtung von Sonderbetriebskonzepten zur Leistungssteigerung im Tonpaket der 5. & 6. Sohle im Tagebau Hambach*. Diplomarbeit, RWTH Aachen.
- Fredrickson, J. K., Zachara, J. M., Kennedy, D. W., Dong, H., Onstott, T. C., Hinman, N. W. und Li, S.-M. (1998) Biogenic iron mineralization accompanying the dissimilatory reduction of hydrous ferric oxide by a groundwater bacterium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**(19-20), 3239–3257.
- Freytet, P. und Verrecchia, E. (2002) Lacustrine and palustrine carbonate petrography: an overview. *Journal of Paleolimnology*, **27**(2), 221–237.
- Frisbee, N. M. und Hossner, L. R. (1995) Siderite Weathering in Acidic Solutions under Carbon Dioxide, Air and Oxygen. *J. Environ. Qual.*, **24**(5), 856–860.

- Fritz, P., Binda, P. L., Folinsbee, F. E. und Krouse, H. R. (1971) Isotopic composition of diagenetic siderites from Cretaceous sediments in western Canada. *Journal of Sedimentary Research*, **41**(1), 282–288.
- Froelich, P., Klinkhammer, G., Bender, M., Luedtke, N., Heath, G., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B. und Maynard, V. (1979) Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**(7), 1075–1090.
- Frost, R. L., Ruan, H., Klopogge, J. T. und Gates, W. P. (2000) Dehydration and dehydroxylation of nontronites and ferruginous smectite. *Thermochimica Acta*, **346**, 63–72.
- Fuchs, G., *Allgemeine Mikrobiologie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2007a.
- Fuchs, G., *Allgemeine Mikrobiologie*, Kapitel Die Mikroorganismen - eine kurze Einführung. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2007b, 3–28.
- Füchtbauer, H. und Richter, D. K., *Sediment-Petrologie Teil II: Sedimente und Sedimentgesteine*, Kapitel Karbonatgesteine. Schweitzerbart, Stuttgart, 1988, 233–434.
- Gallagher, P. und Warne, S. (1981) Thermomagnetometry and thermal decomposition of siderite. *Thermochimica Acta*, **43**, 253–267.
- Garrels, R. M. und Christ, C. L., *Solutions, minerals, and equilibria*. Harper and Row, New York, 1965.
- Gauri, K. und Kalterherberg, J. (1966) Sedimentstrukturen aus den Niederrheinischen Braunkohleschichten des Miozäns. *Sedimentology*, **6**, 115–133.
- Gebka, M., Mosbrugger, V., Schilling, H.-D. und Utescher, T. (1999) Regional-scale palaeoclimate modelling on soft proxy-data basis - an example from the Upper Miocene of the Lower Rhine Embayment. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleocology*, **152**, 225–258.
- Gehring, A. U. und Hofmeister, A. M. (1994) The transformation of lepidocrocite during heating: a magnetic and spectroscopic study. *Clays and Clay Minerals*, **42**, 409–415.
- Gendler, T. S., Shcherbakov, V. P., Dekkers, M. J., Gapeev, A. K., Gribov, S. K. und McClelland, E. (2005) The lepidocrocite–maghemite–hematite reaction chain—I. Acquisition of chemical remanent magnetization by maghemite, its magnetic properties and thermal stability. *Geophysical Journal International*, **160**(3), 815–832.
- Geologisches-Landesamt (1984) Petrographische Untersuchungen an verfestigten Sedimentlagen aus den Braunkohle-Tagebauen Hambach und Fortuna. nicht veröffentlicht, Geologisches Landesamt NRW.
- Geotek (2009) *Multi-Sensor Core Logger*. Geotek Limited, 3 Faraday Close, Daventry, Northamptonshire NN11 8RD.
- Gharrabi, M. und Velde, B. (1995) Clay mineral evolution in the Illinois basin and its causes. *Clay Minerals*, **30**, 353–364.
- Gliese, J. (1971) Fazies und Genese der Kölner Schichten (Tertiär) in der südlichen Niederrheinischen Bucht. *Sonderveröff. Geol. Inst. Univ. Köln*, **19**.
- Gliese, J. (1977a) Die Ablagerungen klastischer Gesteine während der Entstehung der rheinischen Braunkohlenflöze. *Braunkohle*, (Heft 4), 121–124.

- Gliese, J., *Tagebau Hambach und Umwelt, Auswirkungen eines geplanten Tagebaus im Rheinischen Braunkohlenrevier*, Kapitel Allgemein-geologische Beschreibung der Lagerstätte. Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen, Krefeld, 1977b, 39–43.
- Gliese, J. und Hager, H. (1978) On Brown coal Resources in the Lower Rhine Embayment (West Germany). *Geologie en Mijnbouw*, **57**, 517–525.
- Goldberg, R. und Beyth, M. (1984) Lateritization and ground water alteration phenomena in the Triassic Budra Formation, south-western Sinai. *Sedimentology*, **31**(4), 575–594.
- Gorham, E., Eisenreich, S. J., Ford, J. und Santelmann, M. V., *Chemical Processes in Lakes*, Kapitel The chemistry of bog waters. John Wiley & Sons, New York, 1985.
- Gothan, W. (1909) Braunkohlenhölzer des Rheinischen Tertiärs. *Jahrb. d. Preuß. geol. Landesanst.*, **Teil I**(Heft 3), 516–532.
- Goudie, A. S., *Chemical sediments and geomorphology: precipitates and residua in the near-surface environment*, Kapitel Calcretes. Academic Press, London, 1983, 93–132.
- Graber, E. (1996) Isotopic composition of diagenetic carbonate concretions at the Cretaceous-Tertiary boundary in south-central Texas, USA: Implications for their growth. *Carbonates and Evaporites*, **11**(1), 59–69.
- Graf, D. L. (1961) Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates. *American Mineralogist*, **46**, 1283–1316.
- Gránásky, L., Pusztai, T., Tegze, G., Warren, J. und Douglas, J. (2005) Growth and form of spherulites. *Physical Review E*, **72**, 1–15.
- Grathoff, G. H. und Moore, D. M. (1996) Illite polytype quantification using WILDFIRE©calculated x-ray diffraction patterns. *Clays and Clay Minerals*, **44**, 835–842.
- Grathoff, G. H. und Moore, D. M. (2002) Characterization of the Waukesha Illite: A mixed-polytype illite in the Clay Mineral Society repository. *American Mineralogist*, **87**(11-12), 1557–1563.
- Grosse-Bauckmann, G., *Moor- und Torfkunde*, Kapitel Stoffliches. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1980.
- Grotzinger, J., Jordan, T. H., Press, F. und Siever, R., *Allgemeine Geologie*. Springer Spektrum, 2008.
- Grygar, T., Kadlec, J., Zigova, A., Mihaljevic, M., Nekutova, T., Lojka, R. und Svetlik, I. (2009) Chemostratigraphic correlation of sediments containing expandable clay minerals based on ion exchange with Cu(II) Triethylenetetramine. *Clays and Clay Minerals*, **57**(2), 168–182.
- Guggenheim, S. und Martin, R. T. (1995) Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and Clay Minerals*, **43**, 255–256.
- Guggenheim, S., Alietti, A., Drits, V. A., Formoso, M., Galan, E., Köster, H., Paquet, H., Watanabe, T., Bain, D. und Hudnall, W. H. (1997) Report of the Association Internationale pour l' Étude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 1996. *Clays and Clay Minerals*, **45**, 298–300.

- Guggenheim, S., Adams, J. M., Bain, D., Bergaya, F., Brigatti, M. F., Drits, V. A., For-
moso, M., Galán, E., Kogure, T. und Stanjek, H. (2006) Summary of recommendations of
nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internatio-
nale pour l' Étude des Argiles (AIPEA) nomenclature committee for 2006. *Clays and Clay
Minerals*, **54**(6), 761–772.
- Hager, H. (1968) Zur Gleichstellung und Genese der Flöze im rheinischen Braunkohlenrevier.
Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., **16**, 73–84.
- Hager, H. (1977) Zur geologischen Gliederung der Schichtenfolge im Rheinischen Braunkoh-
lenrevier. *Braunkohle*, **4**, 116–124.
- Hager, H. (1981) Das Tertiär des Rheinischen Braunkohlenreviers: Ergebnisse und Probleme.
Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., **29**, 529–563.
- Hager, H. (1993) The origin of the Tertiary lignite deposits in the Lower Rhine region, Ger-
many. *International Journal of Coal Geology*, **23**, 251–262.
- Hager, H. und Prüfert, J., *Geologie am Niederrhein*, Kapitel Tertiär. GLA NRW, 1988.
- Halisch, M. und Weller, A. (2006) Spektrale induzierte Polarisierung (SIP) an Lockermaterial:
Einfluss von Einbaumethodik, Feinkornanteil und Wassergehalt auf die Messergebnisse.
Technische Mitteilungen, **99**(1/2), 250–253.
- Hamilton, E. L. (1976) Variations of Density and Porosity with Depth in Deep-sea Sediments.
Journal of Sedimentary Petrology, **46**(2), 280–300.
- Hanesch, M., Stanjek, H. und Petersen, N. (2006) Thermomagnetic measurements of soil iron
minerals: the role of organic carbon. *Geophysical Journal International*, **165**, 53–61.
- Haney, E. B., Haney, R. L., Hossner, L. R. und White, G. N. (2006) Neutralization Potential
Determination of Siderite (FeCO₃) Using Selected Oxidants. *J. Environ. Qual.*, **35**(3),
871–879.
- Haq, B. U., Hardenbol, J. und Vail, P. R. (1987) Chronology of fluctuating sea levels since
the Triassic. *Science*, **235**, 1156–1166.
- Heim, D., *Tone und Tonminerale*. Enke-Verlag, 1990.
- Heiri, O., Lotter, A. F. und Lemcke, G. (2001) Loss on ignition as a method for estimating
organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results.
Journal of Paleolimnology, **25**, 101–110.
- Heling, D., *Sediment-Petrologie Teil II: Sedimente und Sedimentgesteine*, Kapitel Ton- und
Siltsteine. Schweitzerbart, Stuttgart, 1988, 185–231.
- Hermanns, K. (1986) *Geologische Untersuchung des Ton 7F (Obermiozän) im Bereich des
Tagebaus Hambach (Niederrheinische Bucht)*. Diplomarbeit, Universität Bonn.
- Hermanns, K. (1991) *Untersuchungen in neogenen Tonschichten des Rheinischen Braun-
kohlenreviers, südliche Niederrheinische Bucht*. Dissertation, Universität Bonn.
- Hermanns, K. und von der Hocht, F. (1990) Ein erster Befund von Bohrspuren in einem Ton
und Diskussion der Bohrspuren in der Braunkohle. *Natur am Niederrhein*, **5**(2), 63–65.

- Herrig, E. und Ullrich, B. (2006) Die Konkretionen aus dem Untereozän-Ton von Friedland (Mecklenburg-Vorpommern/Nordostdeutschland) – Ichnofossilien und Genese der Phosphorit-Konkretionen. *Neubrandenburger Geol. Beitr.*, **6**, 26–57.
- Heuser, M., Andrieux, P., Petit, S. und Stanjek, H. (2013) Iron-bearing smectites: a revised relationship between structural Fe, *b* cell edge lengths and refractive indices. *Clay Minerals*, **48**, 97–103.
- Hilden, H. und Thiermann, A., *Geologie am Niederrhein*, Kapitel Kreide. GLA NRW, 1988.
- Hillier, S., *Clay Materials Used in Construction*, Kapitel Formation and alteration of clay materials. Geological Society, 2006, 29–71.
- Hiss, M., Jansen, F. und Prüfert, J. (2005) Das Tertiär des Niederrheins in der Stratigraphischen Tabelle von Deutschland 2002. *Newsl. Stratigr.*, **41**(1-3), 307–312.
- Hoefs, J., *Stable Isotope Chemistry*. Springer Verlag, Berlin, 1997.
- Hoelting, B. und Coldewey, W. G., *Hydrogeologie: Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie*. Spektrum, Akademischer Verlag, Heidelberg, 2009.
- Hoth, K., Brause, H., Döring, H., Kahlert, S., E. Schultka, Volkmann, N., Berger, H.-J., Adam, C., Felix, M. und Wünsche, M., *Die Steinkohlenlagerstätte Zwickau*. Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie, Bergbau in Sachsen, Band 15, 2009.
- Hoth, N. (2003) *Modellgestützte Untersuchungen zur Grundwassergüteentwicklung in Braunkohleabraumkippen und deren Abstrom unter Berücksichtigung natürlicher Rückhalt- und Abbauprozesse*. Dissertation, TU Freiberg.
- Houben, T. (2012) *Eignung von SIP zur Sideritdetektion, untersucht anhand von Messungen im Tagebau Hambach*. Bachelor-/Masterarbeit, RWTH Aachen.
- Hounslow, M. (2001) The crystallographic fabric and texture of siderite in concretions: implications for siderite nucleation and growth processes. *Sedimentology*, **48**, 533–557.
- Hower, J., Eslinger, E., Hower, M. und Perry, E. (1976) Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: 1. Mineralogical and chemical evidence. *Geological Society of America Bulletin*, **87**(5), 725–737.
- Huerta, P. und Armenteros, I. (2005) Calcrete and palustrine assemblages on a distal alluvial-floodplain: A response to local subsidence (Miocene of the Duero basin, Spain). *Sedimentary Geology*, **177**(3-4), 253–270.
- Huggett, J., Gale, A. und McCarty, D. (2010) Petrology and palaeoenvironmental significance of authigenic iron-rich clays, carbonates and apatite in the Claiborne Group, Middle Eocene, NE Texas. *Sedimentary Geology*, **228**, 119–139.
- Huggett, J. M., *Encyclopedia of Geology, Vol. 3*, Kapitel Glauconites. Elsevier, Amsterdam, 2005, 542–548.
- Huggett, J. M. und Cuadros, J. (2005) Low-temperature illitization of smectite in the late eocene and early oligocene of the Isle of Wight (Hampshire basin), U.K. *American Mineralogist*, **90**(7), 1192–1202.
- Huggett, J. M. und Cuadros, J. (2010) Glauconite formation in lacustrine/palaeosol sediments, Isle of Wight (Hampshire Basin), UK. *Clay Minerals*, **45**(1), 35–49.

- Huisman, D. J. und Kiden, P. (1998) A geochemical record of Late Cenozoic sedimentation history in the southern Netherlands. *Geologie en Mijnbouw*, **76**(4), 277–291.
- Huisman, D. J., Vermeulen, F. J. H., Baker, J., Veldkamp, A., Kroonenberg, S. B. und Klaver, G. T. (1997) A geological interpretation of heavy metal concentrations in soils and sediments in the southern Netherlands. *Journal of Geochemical Exploration*, **59**(3), 163–174.
- Huisman, D. J., Klaver, G. T., Velde, B. und van Os, B. J. H. (2000) Geochemical compositional changes at the Pliocene-Pleistocene transition in fluviodeltaic deposits in the Tegelen-Reuver area (southeastern Netherlands). *International Journal of Earth Sciences*, **89**, 154–169.
- Hunt, P. A., Mitchell, P. B. und Paton, T. R. (1977) "Laterite profiles" and "lateritic ironstones" on the hawkesbury sandstone, Australia. *Geoderma*, **19**(2), 105–121.
- Hupe, A. P. und Gokarn, A. N. (1990) Studies in the Thermal Decomposition of Natural Siderites in the Presence of Air. *International Journal of Mineral Processing*, **28**, 209–220.
- Hütsch, B., *Mikrobiologie von Böden - Biodiversität, Ökophysiologie und Metagenomik*, Kapitel Mikrobiologie und Ökophysiologie des Methankreislaufs. 15, Springer-Verlag, Berlin, 2011.
- Icopini, G., Anbar, A., Ruebush, S., Tien, M. und Brantley, S. (2004) Iron isotope fractionation during microbial reduction of iron: The importance of adsorption. *Geology*, **32**(3), 205–208.
- Iijima, A. und Matsumoto, R. (1982) Berthierine and chamosite in coal measures of Japan. *Clays and Clay Minerals*, **30**(4), 264–274.
- Irwin, H. (1980) Early diagenetic carbonate precipitation and pore fluid migration in the Kimmeridge Clay of Dorset, England. *Sedimentology*, **27**, 577–591.
- Irwin, H., Curtis, C. und Coleman, M. (1977) Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates forming during burial of organic-rich sediments. *Nature*, **269**, 209–213.
- Jagodzinski, H. (1949) Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluss auf die Röntgeninterferenzen. I. Berechnung des Fehlordnungsgrades aus den Röntgenintensitäten. *Acta Crystallographica A*, **2**, 201–207.
- Jasmund, K., Lagaly, G., Köster, H., Kohler, E., Müller-Vonmoos, M., Niederbudde, E., Schüller, K.-H., Schwertmann, U. und Störr, M., *Tonminerale und Tone - Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt*. Steinkopff Verlag Darmstadt, 1993.
- Jensen, D. L., Boddum, J. K., Tjell, J. C. und Christensen, T. H. (2002) The solubility of rhodochrosite (MnCO_3) and siderite (FeCO_3) in anaerobic aquatic environments. *Applied Geochemistry*, **17**, 503–511.
- Jones, B. und Manning, D. A. C. (1994) Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chemical Geology*, **111**(1–4), 111–129.
- Jones, T., Fortier, S., Roessler, V., Utescher, T. und Ashraf, A. (1997) $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio double cyclicity in a Miocene browncoal: isotopic signals and orbital forcing. *Terra Nova*, **9**, 19–23.
- Jørgensen, B. B., *The Major Biogeochemical Cycles and their interaction*, Band SCOPE 21, Kapitel Process at the sediment-water intersurface. Wiley and Sons, West Sussex, 1993.

- Kaczorek, D. und Sommer, M. (2003) Micromorphology, chemistry, and mineralogy of bog iron ores from Poland. *Catena*, **54**(3), 393–402.
- Kahnt, M. (1984) *Untersuchungen über das Auftreten von sedimentologischen, mineralogischen und mikrotextuellen Veränderungen der Ton-Schichten 7, 9A, 11 und 13 (Schneider & Thiele 1965) des Braunkohlen-Deckgebirges bei unterschiedlich starken Bodenbewegungen in der Westrandböschung des Tagebaus Fortuna*. Diplomarbeit, Universität Köln.
- Kandeler, E., *Mikrobiologie von Böden - Biodiversität, Ökophysiologie und Metagenomik*, Kapitel Mikrobiologie und Biochemie des Kohlenstoffkreislaufs. 10, Springer-Verlag, Berlin, 2011.
- Kantorowicz, J. D. (1990) Lateral and vertical variations in pedogenesis and other early diagenetic phenomena, Middle Jurassic Ravenscar Group, Yorkshire. *Proceedings of the Yorkshire Geological and Polytechnic Society*, **48**(1), 61–74.
- Kappler, A. und Straub, K. L. (2005) Geomicrobiological Cycling of Iron. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **59**(1), 85–108.
- Kaufhold, S., Dohrmann, R., Ufer, K., Kleeberg, R. und Stanjek, H. (2011) Termination of swelling capacity of smectites by Cu_{trien} exchange. *Clay Minerals*, **46**, 411–420.
- Khadkikar, A. S., Chamyal, L. S. und Ramesh, R. (2000) The character and genesis of calcrete in Late Quaternary alluvial deposits, Gujarat, western India, and its bearing on the interpretation of ancient climates. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **162**(3–4), 239–261.
- Kholodov, V. N. und Butuzova, G. Y. (2008) Siderite formation and evolution of sedimentary iron ore deposition in the Earth's history. **50**(4), 299–319.
- Kim, J., Dong, H., Seabaugh, J., Newell, S. und Eberl, D. D. (2004) Role of Microbes in the Smectite-to-Illite Reaction. *Science*, **303**(830–832).
- Kissinger, H. E., McMurdie, H. F. und Simpson, B. S. (1956) Thermal Decomposition of Manganous and Ferrous Carbonates. *Journal of the American Ceramic Society*, **39**(5), 168–172.
- Klappa, C. F. (1980) Rhizoliths in terrestrial carbonates: classification, recognition, genesis and significance. *Sedimentology*, **27**(6), 613–629.
- Kleeberg, R. und Bergmann, J. (2002) Quantitative phase analysis using the Rietveld method and a fundamental parameter approach. *Proceedings of the II International School on Powder diffraction*, 63–76.
- Klein, C., *Mineral Science*. John Wiley & Sons, Ltd., New York, 2002.
- Klein, N. und Lieven, U. (2007) Eine Sumpfschildkröte (Bataguridae) aus dem Ober-Miozän der Niederrheinischen Bucht (NW-Deutschland). *Paläontologische Zeitschrift*, **81**(2), 105–112.
- Klitzsch, N. (2004) *Ableitung von Gesteinseigenschaften aus Messungen der spektralen induzierten Polarisation (SIP) an Sedimentgesteinen*. Dissertation, RWTH Aachen.
- Klostermann, J. (1983) Die Geologie der Venloer Scholle (Niederrhein). *Geol. Jb.*, **A66**, 3–115.

- Klostermann, J., *Geologie am Niederrhein*, Kapitel Quartär. GLA NRW, 1988.
- Knipptertz, M., Lehmkuhl, F. und Stanjek, H. (2008) *Bodenkundliche Übungen. Skript zum Praktikum*. RWTH-Aachen.
- Knox, G. J. (1977) Caliche profile formation, Saldanha Bay (South Africa). *Sedimentology*, **24**(5), 657–674.
- Knufinke, H.-U. und Kothen, H. (1997) Die Tektonik der Niederrheinischen Bucht vor, während und nach der Hauptflözbildung. *Braunkohle*, **49**(5), 473–480.
- Kodama, H. und Dean, R. S. (1980) Illite from Eldorado, Saskatchewan. *Canadian Mineralogist*, **18**, 109–118.
- Konhauser, K. O. (1998) Diversity of bacterial iron mineralization. *Earth-Science Reviews*, **43**(3-4), 91–121.
- Konhauser, K. O., *Introduction to Geomicrobiology*. Blackwell, London, 2006.
- Kortenski, J. und Sotirov, A. (2004) Petrography of the Neogene lignite from the Sofia basin, Bulgaria. *International Journal of Coal Geology*, **57**(2), 117–126.
- Köster, H. M., *Tonminerale und Tone - Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt*, Kapitel Beschreibung einzelner Tonminerale. Steinkopff Verlag Darmstadt, 1993.
- Köster, H. M., Ehrlicher, U., Gilg, H. A., Jordan, R., Murad, E. und Onnich, K. (1999) Mineralogical and chemical characteristics of five nontronites and Fe-rich smectites. *Clay Minerals*, **34**(4), 579–599.
- Kostka, J. E., Stucki, J. W., Nealson, K. H. und Wu, J. (1996) Reduction of structural Fe(III) in smectite by a pure culture of *Shewanella putrefaciens* strain MR-1. *Clays and Clay Minerals*, **44**(4), 522–529.
- Kostka, J. E., Haefele, E., Viehweger, R. und Stucki, J. W. (1999) Respiration and Dissolution of Iron(III)-Containing Clay Minerals by Bacteria. *Environmental Science & Technology*, **33**(18), 3127–3133.
- Kothen, H. (1997) Die Entstehung der Braunkohle in der sich wandelnden Niederrheinischen Bucht - ein Überblick. *Braunkohle*, **49**(1), 57–66.
- Kozłowska, A. (2003) Genesis of carbonate minerals in the Upper Carboniferous sandstones in Central Poland. *Polskie Towarzystwo Mineralogiczne - Prace Specjalne Mineralogical Society of Poland - Special papers*, **22**, 115–118.
- Krajewski, K., Gonzhurov, N., A., A. und Tatur, A. (2010) Early diagenetic siderite in the Panorama Point Beds (Radok Conglomerate, Early to Middle Permian), Prince Charles Mountains, East Antarctica. **31**(2), 169–194.
- Kramer, K. (1974) Fossile Pflanzen aus der Braunkohlenzeit. Die obermiozäne Fauna des unteren Fischbachtens im Tagebau Frechen bei Köln. *Mitteilungen der Dendrologischen Gesellschaft*, **67**, 199–233.
- Kraus, M. J. und Aslan, A. (1993) Eocene hydromorphic paleosols: significance for interpreting ancient floodplain processes. *Journal of Sedimentary Petrology*, **63**(3), 453–463.

- Kretzschmar, R., *Lehrbuch der Bodenkunde*, Kapitel 5: Chemische Eigenschaften und Prozesse. Springer Spektrum, 2010, 121–170.
- Krylov, A., Khlystov, O., Zemskaya, T., Minami, H., Hachikubo, A., Nunokawa, Y., Kida, M., Shoji, H., Naudts, L., Poort, J. und Pogodaeva, T. (2008) First discovery and formation process of authigenic siderite from gas hydrate-bearing mud volcanoes in fresh water: Lake Baikal, eastern Siberia. *Geophysical Research Letters*, **35**(5), L05405.
- Kukuk, P. und Hahne, C., *Die Geologie des Niederrheinisch-Westfälischen Steinkohlengebietes*. C. Th. Kartenberg, Herne, 1962.
- Kumar, M., Srivastava, G., Spicer, R. A., Spicer, T. E. V., Mehrotra, R. C. und C., M. N. (2012) Sedimentology, palynostratigraphy and palynofacies of the late Oligocene Makum Coalfield, Assam, India: A window on lowland tropical vegetation during the most recent episode of significant global warmth. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **342–343**, 143–162.
- Laenen, B. und De Craen, M. (2004) Eogenetic siderite as an indicator for fluctuations in sedimentation rate in the Oligocene Boom Clay Formation (Belgium). *Sedimentary Geology*, **163**, 165–174.
- Larsen, O. und Friis, H. (1991) Petrography, diagenesis and pore-water evolution of a shallow marine sandstone (Hasle Formation, Lower Jurassic, Bornholm, Denmark). *Sedimentary Geology*, **72**(3-4), 269–284.
- Leckie, D., Fox, C. und Tarnocai, C. (1989) Multiple paleosols of the late Albian Boulder Creek Formation, British Columbia, Canada. *Sedimentology*, **36**(2), 307–323.
- Lemos, V., Lima da Costa, M., Lemos, R. und Gomes de Faria, M. (2007) Vivianite and siderite in lateritic iron crust: an example of bioreduction. *Quim. Nova*, **30**(1), 36–40.
- Leonowicz, P. (2007) Origin of siderites from the Lower Jurassic Ciechocinek Formation from SW Poland. *Geology Quarterly*, **51**(1), 67–78.
- Li, Y., Yu, S., Strong, J. und Wang, H. (2012) Are the biogeochemical cycles of carbon, nitrogen, sulfur, and phosphorus driven by the „Fe^{III}–Fe^{II}“ redox wheel “ in dynamic redox environments? *Journal of Soils and Sediments*, **12**, 683–693.
- Lim, D. I., Jung, H. S., Yang, S. Y. und Yoo, H. S. (2004) Sequential growth of early diagenetic freshwater siderites in the Holocene coastal deposits, Korea. *Sedimentary Geology*, **169**(1-2), 107 – 120.
- Lippmann, F. (1952) Mineralogische Untersuchungen an einigen niederhessischen Tertiärtonen. (Unter besonderer Berücksichtigung der Differentialthermoanalyse.). *Heidelberger Beiträge zur Mineralogie und Petrographie*, **3**, 219–252.
- Lippmann, F. (1955) Ton, Geoden und Minerale des Barrême von Hoheneggelsen. *Geologische Rundschau*, **43**, 475–503.
- Lojen, S., Ogrinc, N. und Dolenec, T. (1999) Decomposition of sedimentary organic matter and methane formation in the recent sediment of Lake Bled (Slovenia). *Chemical Geology*, **159**(1–4), 223–240.
- Loke, M. H. und Barker, R. D. (1996) Rapid least-squares inversion of apparent resistivity pseudosections by a quasi-Newton method. *Geophysical Prospecting*, **44**(1), 131–152.

- Loope, D. B., Kettler, R. M., Weber, K. A., Hinrichs, N. L. und Burgess, D. T. (2012) Rinded iron-oxide concretions: hallmarks of altered siderite masses of both early and late diagenetic origin. *Sedimentology*, **13**.
- Lovley, D. R. (1987) Organic matter mineralization with the reduction of ferric iron: a review. *Geomicrobiology Journal*, **5**, 375–399.
- Lovley, D. R., *Iron biominerals*, Kapitel Magnetite formation during microbial dissimilatory iron reduction. Plenum Press, New York, 1990, 151–166.
- Lovley, D. R., *The Prokaryotes - Prokaryotic Physiology and Biochemistry*, Kapitel Dissimilatory Fe(III)- and Mn(IV)-Reducing Prokaryotes. Springer, Berlin Heidelberg, 2013, 287–308.
- Lovley, D. R. und Klug, M. (1986) Model for the distribution of sulfate reduction and methanogenesis in freshwater sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 11–18.
- Lovley, D. R., Coates, J. D., Blunt-Harris, E. L., Phillips, E. J. P. und Woodward, J. C. (1996) Humic substances as electron acceptors for microbial respiration. *Nature*, **382**(6590), 445–448.
- Lovley, D. R., Holmes, D. E. und Nevin, K. P. a. (2004) Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) Reduction. *Adv. Microb. Physiol.*, **49**, 219–286.
- Lücke, A., Helle, G., Schleser, G., Figurail, I., Mosbrugger, V., Jones, T. und Rowe, N. (1999) Environmental history of the German Lower Rhine Embayment during the Middle Miocene as reflected by carbon isotopes in brown coal. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, **154**, 339–352.
- Ludvigson, G., González, L., Metzger, R., Witzke, B., Brenner, R., Murillo, A. und White, T. (1998) Meteoric sphaerosiderite lines and their use for paleohydrology and paleoclimatology. *Geology*, **26**(11), 1039–1042.
- Lüning, S. und Kolonic, S. (2003) Uranium spectral gamma-ray response as a proxy for organic richness in black shales: applicability and limitations. *Journal of Petroleum Geology*, **26**(2), 153–174.
- Macedo, J. und Bryant, R. B. (1989) Preferential Microbial Reduction of Hematite Over Goethite in a Brazilian Oxisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **53**(4), 1114–1118.
- Macfarlane, P. A., Doveton, J. H. und Coble, G. (1989) Interpretation of lithologies and depositional environments of Cretaceous and Lower Permian rocks by using a diverse suite of logs from a borehole in central Kansas. *Geology*, **17**(4), 303–306.
- Mache, J. R., Signing, P., Njoya, A., Kunyukubundo, F., Mbey, J. A., Njopwouo, D. und Fagel, N. (2013) Smectite clay from the Sabga deposit (Cameroon): mineralogical and physicochemical properties. *Clay Minerals*, **48**(3), 499–512.
- Machette, N. N., *Soil and Quaternary Geology of the Southwestern United States*, Kapitel Calcic soils of the southwestern United States. Geological Society of America, Special Paper 203, 1985, 1–21.
- Magill, J. (2001) Review Spherulites: A personal perspective. *Journal of Materials Science*, **36**, 3143–3164.

- Makaske, B., Smith, D. und Berendsen, H. (2002) Avulsions, channel evolution and floodplain sedimentation rates of the anastomosing upper Columbia River, British Columbia, Canada. *Sedimentology*, **49**(5), 1049–1071.
- Manceau, A. und Gates, W. P. (2013) Incorporation of Al in iron oxyhydroxides: implications for the structure of ferrihydrite. *Clay Minerals*, **48**(3), 481–489.
- Mansfeldt, T., Schuth, S., Häusler, W., Wagner, F. E., Kaufhold, S. und Overesch, M. (2012) Iron oxide mineralogy and stable iron isotope composition in a Gleysol with petrogleyic properties. *Journal of Soils and Sediments*, **12**, 97–114.
- Marchel, C. W. (2008) *Untersuchungen zur Dehydroxilierung dioktaedrischer Smectite*. Dissertation, RWTH Aachen.
- Markic, M. und Sachsenhofer, R. F. (1997) Petrographic composition and depositional environments of the Pliocene Velenje lignite seam (Slovenia). *International Journal of Coal Geology*, **33**(3), 229–254.
- Martin, R., Bailey, S., Eberl, D., Fanning, D., Guggenheim, S., Kodama, J., Pevear, D., Šrodon, J. und Wicks, F. (1991) Report of the Clay Minerals Society Nomenclature Committee: revised classification of clay materials. *Clays and Clay Minerals*, **39**, 333–335.
- Matsumoto, R. und Iijima, A. (1981) Origin and diagenetic evolution of Ca-Mg-Fe carbonates in some coalfields of Japan. *Sedimentology*, **28**, 239–259.
- Mazor, E., *Applied chemical and isotopic groundwater hydrology*. Halsted, 1991.
- McBride, E. F. und Milliken, K. L. (2006) Giant calcite-cemented concretions, Dakota Formation, central Kansas, USA. *Sedimentology*, **53**(5), 1161–1179.
- McCarthy, P. J. und Plint, A. G. (1998) Recognition of interfluvial sequence boundaries: Integrating paleopedology and sequence stratigraphy. *Geology*, **26**(5), 387–390.
- McCarthy, P. J., Faccini, U. F. und Plint, A. G. (1999) Evolution of an ancient coastal plain: palaeosols, interfluvial and alluvial architecture in a sequence stratigraphic framework, Cenomanian Dunvegan Formation, NE British Columbia, Canada. *Sedimentology*, **46**(5), 861–891.
- McMillan und Schwertmann (1998) Morphological and genetic relations between siderite, calcite and goethite in a Low Moor Peat from southern Germany. *European Journal of Soil Science*, **49**(2), 283–293.
- Mehra, O. P. und Jackson, M. L. (1960) Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Seventh National Conference on Clays and Clay Minerals*, 317–327.
- Meier, L. P. und 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**(3), 386–388.
- Melezhik, V., Fallick, A., Medvedev, P. und Makarikhin, V. (2001) Palaeoproterozoic magnesite: lithological and isotopic evidence for playa/sabkha environments. *Sedimentology*, **48**, 379–397.

- Merriman, R. J. (2005) Clay minerals and sedimentary basin history. *European Journal of Mineralogy*, **17**(1), 7–20.
- Mertens, J., Vandenberghe, N., Wouters, L. und Sintubin, M., *Subsurface Sediment Mobilization*, Kapitel The origin and development of joints in the Boom Clay Formation (Rupelian) in Belgium. 216, Geological Society, London, Special Publications, 2003, 309–321.
- Meunier, A., *Clays*. Springer-Verlag, Berlin, 2005.
- Meunier, A. und Velde, B., *Illite - Origins, Evolution and Metamorphism*. Springer Verlag, Berlin, 2004.
- Meyer, W., *Geologie der Eifel*. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 1994.
- Meyer, W. und Stets, J., *Das Rheintal zwischen Bingen und Bonn, Sammlung Geologischer Führer Band 89*. Gebrüder Borntraeger, Berlin-Stuttgart, 1996.
- Meyers, K. S., Speyer, R. F., Brown, M. E. und Gallagher, P. K., *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Applications to Inorganic and Miscellaneous Materials*, Band 2, Kapitel Thermal analysis of clays. Elsevier Science B.V., 2003, 261–306.
- Miall, A. D. (1985) Architectural-element analysis: A new method of facies analysis applied to fluvial deposits. *Earth-Science Reviews*, **22**(4), 261–308.
- Middleton, H. und Campbell, S. (1996) Origin and timing of siderite and calcite concretions in late Palaeogene non- to marginal-marine facies of the Te Kuiti Group, New Zealand. *Sedimentary Geology*, **103**, 93–115.
- Mitov, I., Paneva, D. und Kunev, B. (2002) Comparative study of the thermal decomposition of iron oxyhydroxides. *Thermochimica Acta*, **386**(2), 179–188.
- Mohr, B. A. R. (1984) Die Mikroflora der obermiozänen bis unterpliozänen Deckschichten der Rheinischen Braunkohle. *Palaeontographica Abteilung B*, **191**, 29–133.
- Moore, D. M. und Reynolds, R. C., *X-Ray Diffraction and the Identification and Analyses of Clay Minerals*. Oxford University Press, New York, 1997.
- Moore, S. E., Ferrell, R. E. und Aharon, P. (1992) Diagenetic siderite and other ferroan carbonates in a modern subsiding marsh sequence. *Journal of Sedimentary Research*, **62**, 357–366.
- Morad, S., *Carbonate Cementation in Sandstones, Distribution Patterns and Geochemical Evolution, Special Publication Number 26 of the International Association of Sedimentologists*, Kapitel Carbonate cementation in sandstones: distribution patterns and geochemical evolution. Blackwell Scientific Publications, 1998, 1–26.
- Morad, S., de Ros, L. F., Nystuen, J. P. und Bergan, M., *Carbonate Cementation in Sandstones, Distribution Patterns and Geochemical Evolution, Special Publication Number 26 of the International Association of Sedimentologists*, Kapitel Carbonate Diagenesis and Porosity Evolution in Sheet-Flood Sandstones: Evidence from the Middle and Lower Lunde Members (Triassic) in the Snorre Field, Norwegian North Sea. Blackwell Scientific Publications, 1998, 53–85.
- Mørk, M., McEnroe, S. und Olesen, O. (2002) Magnetic susceptibility of Mesozoic and Cenozoic sediments off Mid Norway and the role of siderite: implications for interpretation of high-resolution aeromagnetic anomalies. *Marine and Petroleum Geology*, **19**, 1115–1126.

- Mörs, T., von der Hocht, F. und Wutzler, B. (2000) Die erste Wirbeltierfauna aus der miozänen Braunkohle der Niederrheinischen Bucht (Ville-Schichten, Tagebau Hambach). *Paläontologische Zeitschrift*, **74**(1/2), 145–170.
- Mortimer, R. und Coleman, M. (1997) Microbial influence on the oxygen isotopic composition of diagenetic siderite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**(8), 1705–1711.
- Mosbrugger, V. und Utescher, T. (1997) The coexistence approach - a method for quantitative reconstructions of Tertiary terrestrial palaeoclimate data using plant fossils. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, **134**, 61–86.
- Mozley, P. (1989) Complex compositional zonation in concretionary siderite: implications for geochemical studies. *Journal of Sedimentary Petrology*, **59**(815-818).
- Mozley, P. (1996) The internal structure of carbonate concretions in mudrocks: a critical evaluation of the conventional concentric model of concretion growth. *Sedimentary Geology*, **103**, 85–91.
- Mozley, P. und Carothers, W. (1992) Elemental and isotopic composition of siderite in the Kuparuk formation, Alaska: Effect of microbial activity and water/sediment interaction on early pore-water chemistry. *Journal of Sedimentary Petrology*, **62**(4), 681–692.
- Mozley, P. und Wersin, P. (1992) Isotopic composition of siderite as an indicator of depositional environment. *Geology*, **20**, 817–820.
- Mücke, A. (2008) Ooide und Sphärolithe: Genese und Unterscheidungsmerkmale zweier rundlicher Gebilde, die in der Natur weit verbreitet sind. *Der Aufschluss*, **59**(Mai/Juni), 181–191.
- Müller, G., *Methoden der Sedimentuntersuchung. Sediment-Petrologie, Teil I*. Schweitzerbart, Stuttgart, 1964.
- Müller, G., *Der Erztagebau im vorderen Hochwald: 1851-1870*, Kapitel Lebacher Toneisensteine („Lebacher Eier“). Nonnweiler: Verein für Heimatkunde, Jahrg, 28, Heft 47, 2011, 4–15.
- Müller, G., Larsen, G. und Chilingar, G. V., *Developments in Sedimentology*, Band 8, Kapitel 4 Diagenesis in Agillaceous sediments. Elsevier, 1967, 127–177.
- Munch, J. C., *Mikrobiologie von Böden - Biodiversität, Ökophysiologie und Metagenomik*, Kapitel Mikrobiologie und Ökophysiologie des Mangan- und Eisenkreislaufs. 14, Springer-Verlag, Berlin, 2011.
- Murawski, H. und Meyer, W., *Geologisches Wörterbuch*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1998.
- Naeth, J., Asmus, S. und Littke, R. (2004) Petrographic and geophysical assessment of coal quality as related to briquetting: the Miocene lignite of the Lower Rhine Basin, Germany. *International Journal of Coal Geology*, **60**, 17–41.
- Nanson, G. und Croke, J., *Floodplain Evolution*, Band 4, Kapitel A genetic classification of floodplains. G.R. Brakenridge and J. Hagedorn, 1992, 459–486.
- Net, L. I., Alonso, M. S. und Limarino, C. O. (2002) Source rock and environmental control on clay mineral associations, Lower Section of Paganzo Group (Carboniferous), Northwest Argentina. *Sedimentary Geology*, **152**(3–4), 183–199.

- Newe, H. (2012) *Mineralogisch-geochemische Untersuchungen von Sideritkonkretionen*. Bachelor-/Masterarbeit, RWTH Aachen.
- Niederbudde, E. A. und Kussmaul, H. (1978) Tonmineraleigenschaften und -umwandlungen in Parabraunerde-Profilpaaren unter Acker und Wald in Süddeutschland. *Geoderma*, **20**(3–4), 239–255.
- Niederbudde, E. A., H., S. und K., E., *Tonmineral Methodik, Handbuch der Bodenkunde*. 2002.
- Oana, S. und Deevey, E. S. (1960) Carbon-13 in lake waters and its possible bearing on paleolimnology. *American Journal of Science*, **258A**, 253–272.
- O'Connor, B. H. und Chang, W.-J. (1986) The Amorphous Character and Particle Size Distributions of Powders Produced with the Micronizing Mill for Quantitative X-Ray Powder Diffractometry. *X-ray Spectrometry*, **15**, 267–270.
- Oertel, G. und Curtis, C. D. (1972) Clay-Ironstone concretion preserving fabrics due to progressive compaction. *Geological Society of America Bulletin*, **83**(9), 2597–2606.
- Ohmoto, H., Watanabe, Y. und Kumazawa, K. (2004) Evidence from massive siderite beds for a CO₂-rich atmosphere before ~ 1.8 billion years ago. *Nature*, **429**, 295–299.
- Okrusch, M. und Matthes, S., *Mineralogie, Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*. Springer Berlin, Heidelberg, 2005.
- Ottow, J. C. G., Mechanism of Bacterial Iron-Reduction in Flooded Soils. In: *Proc. Symp. Paddy Soil*. Inst. Soil Sci., Academia Sinica, Science Press, Springer, Peking, 1981, 331–343.
- Özdemir, Ö. und Dunlop, D. J. (1996) Thermoremanence and Néel temperature of goethite. *Geophysical Research Letters*, **23**(9), 921–924.
- Paktunc, A. und Davè, N. (2002) Formation of secondary pyrite and carbonate minerals in the Lower Williams Lake tailings basin, Elliot Lake, Ontario, Canada. *American Mineralogist*, **87**, 593–602.
- Pan, Y., Zhu, R., Banerjee, S. K., Gill, J. und Williams, Q. (2000) Rock magnetic properties related to thermal treatment of siderite: Behavior and interpretation. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **105**(B1), 783–794.
- Paquet, H. und Ruellan, A., *Soils and Sediments, Mineralogy and Geochemistry*, Kapitel Calcareous Epigenetic replacement („Epigénie“) in soils and calcrete formation. Springer-Verlag, Berlin, 1997, 21–48.
- Passey, S. R. (2014) The habit and origin of siderite spherules in the Eocene coal-bearing Prestfjall Formation, Faroe Islands. *International Journal of Coal Geology*, **122**, 76–90.
- Pawlik, A. (2008) *Induktive Kabelkopplungseffekte bei Messungen der Spektral Induzierten Polarisation*. Diplomarbeit, RWTH Aachen.
- Pawlitza, P. (1985) *Oberflächen- geophysikalische Methoden zur Erfassung verfestigter Schichten - Ergebnisvergleich im Tagebau Hambach*. Bachelor-/Masterarbeit, RWTH Aachen.
- Pe-Piper, G., Piper, D. W. und Dolansky, L. (2005) Alteration of ilmenite in the cretaceous sandstones of nova scotia, southeastern canada. *Clays and Clay Minerals*, **53**(5), 490–510.

- Pearson, M. J. (1979) Geochemistry of the Hepworth Carboniferous sediment sequence and origin of the diagenetic iron minerals and concretions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**(6), 927–941.
- Pentráková, L., Su, K., Pentrák, M. und Stucki, J. W. (2013) A review of microbial redox interactions with structural Fe in clay minerals. *Clay Minerals*, **48**(3), 543–560.
- Philipp, H. und Weyland, H. (1934) Zur Altersstellung der rheinischen Braunkohlenformation. *Braunkohle*, **5**, 65–70.
- Picard, G. L. und Felbeck Jr., G. T. (1976) The complexation of iron by marine humic acid. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **40**(11), 1347–1350.
- Pimentel, N. L., Wright, V. P. und Azevedo, T. M. (1996) Distinguishing early groundwater alteration effects from pedogenesis in ancient alluvial basins: examples from the Palaeogene of southern Portugal. *Sedimentary Geology*, **105**(1–2), 1–10.
- Plançon, A. und Roux, J. (2010) Software for the assisted determination of the structural parameters of mixed-layer phyllosilicates. *European Journal of Mineralogy*, **22**, 733–740.
- Plosch, C. (1994) Quartäre Vertikalktektonik im südöstlichen Rheinischen Schiefergebirge. *Geowissenschaftliche Schriften*, **12**, 185.
- Postma, D. (1981) Formation of siderite and vivianite and the pore-water composition of a recent bog sediment in Denmark. *Chemical Geology*, **31**, 225–244.
- Postma, D. (1982) Pyrite and siderite formation in brackish and freshwater swamp sediments. *American Journal of Science*, **282**(8), 1151–1183.
- Postma, D. (1983) Pyrite and siderite oxidation in swamp sediments. *European Journal of Soil Science*, **34**(1), 163–182.
- Prange, W. (1958) Tektonik und Sedimentation in den Deckschichten des Niederrheinischen Hauptbraunkohleflözes in der Ville. *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, **2**, 651–682.
- Prinz, H. und Strauß, R., *Ingenieurgeologie*. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, 2011.
- Privman, V., Goia, D. V., Park, J. und Matijević, E. (1999) Mechanism of Formation of Monodispersed Colloids by Aggregation of Nanosize Precursors. *Journal of Colloid and Interface Science*, **213**(1), 36–45.
- Przepiera, K. und Przepiera, A. (2001) Kinetics of Thermal Transformations of Precipitated Magnetite and Goethite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **65**(2), 497–503.
- Przepiera, K. und Przepiera, A. (2003) Thermal transformations of selected transition metals oxyhydroxides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **74**(2), 659–666.
- Pye, K. (1981) Marshrock formed by iron sulphide and siderite cementation in saltmarsh sediments. *Nature*, **294**(5842), 650–652.
- Pye, K. (1984) SEM analysis of siderite cements in intertidal marsh sediments, Norfolk, England. *Marine Geology*, **56**(1–4), 1–12.
- Pye, K., Dickson, J., Schiavon, N., Coleman, M. und Cox, M. (1990) Formation of siderite - Mg-calcite - iron sulphide concretions in intertidal marsh and sandflat sediments, north Norfolk, England. *Sedimentology*, **37**, 325–343.

- Quast, A. (2003) *Calcretes aus jungpaläozoischen Bodenbildungen: ein möglicher Proxy für die CO₂-Konzentration der Paläoatmosphäre*. Dissertation, Universität Göttingen.
- Quast, A., Hoefs, J. und Paul, J. (2006) Pedogenic carbonates as a proxy for palaeo-CO₂ in the Palaeozoic atmosphere. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **242**(1-2), 110–125.
- Quitow, H., *Geologische und bergbauliche Übersicht des rheinischen Braunkohlenreviers*, Kapitel Paläogeographische und klimatische Verhältnisse zur Zeit der Braunkohlenbildung. GLA NRW, Krefeld, 1966.
- Quitow, H. W., *Tertiär. Der Niederrhein*, Band 38. GLA NRW, Krefeld, 1971, 101–103 .
- Quitow, H. W., *L'Evolution Quaternaire des Bassins Fluviaux de la Mer du Nord Méridionale*, Kapitel Das Rheintal und seine Entstehung. Bestandsaufnahme und Versuch einer Synthese. Cent. Soc. Géol. Belg., 1974, 53–104.
- Quitow, H. W. und Düro, F. (1962) Einführung in die Exkursion C im Rheinischen Braunkohlenrevier. *Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft*, **114**, 293–302.
- Radic, T., *Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten, Geophysik, Band 3*, Kapitel Induzierte Polarisation. Springer, Berlin-Heidelberg, 2005, 166–206.
- Radlinger, P., *Geologische Barriere und mineralische Abdichtung in der Deponietechnik*. Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis, Nr. 98, 1997.
- Radoslovich, E. W., Rieder, M., Robert, J.-L., Cavazzini, G., Sassi, F. P., D'Yakanov, Y. S., Takeda, H., Frank-Kamenetskii, V. A., Weiss, Z., Gottardi, G., Wones, D. R., Guggenheim, S., Koval, P. V. und Müller, A. M. R., G. and Neiva (1999) Nomenclature of the micas. *Mineralogical Magazine*, **63**, 267–279.
- Raiswell, R. (1971) The Growth of Cambrian and Liassic Concretions. *Sedimentology*, **17**, 147–171.
- Raiswell, R., *Diagenesis of Sedimentary Sequences*, Kapitel Non-steady state microbiological diagenesis and the origin of concretions and nodular limestones. Oxford, Blackwell, 1972, 41– 54.
- Raiswell, R. und Fisher, Q. (2000) Mudrock-hosted carbonate concretions: a review of growth mechanisms and their influence on chemical and isotopic composition. *Journal of the Geological Society*, **157**, 239–251.
- Reeder, R. J., Crystal chemistry of the Rhomboedral Carbonates. In: *Reviews in Mineralogy* (R. J. Reeder, Editor), Band 11, Kapitel Crystal chemistry of the Rhomboedral Carbonates. Mineralogical Society of America, 1983, 1–48.
- Retallack, G. J., *Soils of the Past: An Introduction to Paleopedology*. Blackwell Science, Oxford, 2001.
- Retallack, G. J. und Dilcher, D. L. (2012) Outcrop versus core and geophysical log interpretation of mid-Cretaceous paleosols from the Dakota Formation of Kansas. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **329–330**(0), 47–63.
- Reynolds, R. C. und Hower, J. (1970) The nature of interlayering in mixed-layer illite-montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, **18**, 25–36.

- Reynolds, R. J. (1985) *NEWMOD, A Computer Program for the Calculation of the Basal Diffraction Intensities of Mixed-Layered Clay Minerals*. Habilitationsschrift.
- Reynolds, R. J. (1986) The Lorentz-polarization factor and preferred orientation in oriented clay aggregates. *Clays and Clay Minerals*, **34**, 359–367.
- Rezaee, M. (2002) Compositional Structure of Siderite Cement: Evidence of Tectonic Activity during Cement Precipitation. *Iranian Int. J. Sci.*, **3**(1), 115–125.
- Ribbert, K.-H. und Wrede, V. (2005) Stratigrafische und tektonische Ergebnisse der Grundgebirgsbohrungen im Umfeld des Braunkohle-Tagebaus Hambach. *Scriptum*, **13**, 33–60.
- Rider, M. H., *The geological interpretation of well logs*. Whittles Publishing, 2011.
- Rimstidt, J. D., Balog, A. und Webb, J. (1998) Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**(11), 1851–1863.
- Robbins, J. und Callender, E. (1975) Diagenesis of manganese in Lake Michigan sediments. *Science*, **130**, 1658–1659.
- Roeschmann, G. (1962) Die Entstehung der Wurzelböden und kaolinischen Kohlentonsteine des Ruhrkarbons. *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, **3**, 497–524.
- Roh, Y., Zhang, C. L., Vali, H., Lauf, R. J., Zhou, J. und Phelps, T. J. (2003) Biogeochemical and environmental factors in Fe biomineralization: magnetite and siderite formation. *Clays and Clay Minerals*, **51**(1), 83–95.
- Romanek, C., Zhang, C., Li, Y., Horita, J., Vali, H., Cole, D. und Phelps, T. J. (2003) Carbon and hydrogen isotope fractionations associated with dissimilatory iron-reducing bacteria. *Chemical Geology*, **195**, 5–16.
- Römer, T. (2010) *OpenStreetMap data, Übersichtskarte des Rheinischen Braunkohlereviers*. Habilitationsschrift. URL http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Rheinisches_Braunkohlerevier_DE.png?uselang=de.
- Rosenberg, M. (1990) *Sedimentologie und Röntgendiffraktometrie an tonigen Sedimenten aus dem Miozän des Rheinischen Braunkohlenreviers*. Diplomarbeit, Universität Köln.
- Rowland, R. (1955) Differential Thermal Analysis of Clays and Carbonates. *Clays and Clay Technology, Bulletin 169, Part III*, 151–163.
- Rule, A. C. (1985) *Mica Polytypes. Educational slide set with text*. The Clay Minerals Society.
- RWE Power AG (2010) *Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit im Bereich der Tagebaue 2010*. Technischer Bericht.
- Sáez, A., Inglès, M., Cabrera, L. und de las Heras, A. (2003) Tectonic–palaeoenvironmental forcing of clay-mineral assemblages in nonmarine settings: the Oligocene–Miocene As Pontes Basin (Spain). *Sedimentary Geology*, **159**(3–4), 305–324.
- Sah, R. N. und Mikkelsen, D. S. (1989) Phosphorus Behavior in Flooded-Drained Soils. I. Effects on Phosphorus Sorption. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **53**(6), 1718–1722.
- Sakharov, B. A., Lindgreen, H., Salyn, A. L. und Drits, V. A. (1999) Determination of illite-smectite structures using multispecimen X-ray diffraction profile fitting. *Clays and Clay Minerals*, **47**(5), 555–566.

- Sánchez-Román, M., Fernández-Remolar, D., Amils, R., Sánchez-Navas, A., Schmid, T., Martín-Uriz, P. S., Rodríguez, N., McKenzie, J. A. und Vasconcelos, C. (2014) Microbial mediated formation of Fe-carbonate minerals under extreme acidic conditions. *Sci. Rep.*, **4**.
- Sandler, A. und Saar, H. (2007) $R \geq 1$ -type illite-smectite formation at near-surface temperatures. *Clay Minerals*, **42**, 245–253.
- Sapota, T., Aldahan, A. und Al-Aasm, I. (2006) Sedimentary facies and climate control on formation of vivianite and siderite microconcretions in sediments of Lake Baikal, Siberia. *Journal of Paleolimnology*, **36**(3), 245–257.
- Sawicki, J. A., Brown, D. A. und Beveridge, T. J. (1995) Microbial precipitation of siderite and protoferrihydrite in a biofilm. *The Canadian Mineralogist*, **33**(1), 1–6.
- Schäfer, A., *Erdgeschichte im Rheinland. Fossilien und Gesteine aus 400 Millionen Jahren.*, Kapitel Die Niederrheinische Bucht im Tertiär - Ablagerungs- und Lebensraum. Pfeil, München, 1994, 155–164.
- Schäfer, A. und Siehl, A. (2002) Preface: Rift tectonics and syngenetic sedimentation - the Cenozoic Lower Rhine Basin and related structures. *Netherlands Journal of Geosciences - Geologie en Mijnbouw*, **81**(2), 145–147.
- Schäfer, A., Utescher, T. und von der Hocht, F. (1997) Klastische Sedimentsysteme im Tertiär der Niederrheinischen Bucht. *Terra Nostra*, **97**(3), 68–113. Exkursionsführer.
- Schäfer, A., Utescher, T. und Mörs, T. (2004) Stratigraphy of the Cenozoic Lower Rhine Basin, northwestern Germany. *Newsl. Stratigr.*, **40**(1), 73–110.
- Schäfer, A., Utescher, T., Klett, M. und Valdivia-Manchego, M. (2005) The Cenozoic Lower Rhine Basin - rifting, sedimentation and cyclic stratigraphy. *International Journal of Earth Sciences (Geol. Rundsch)*, **94**, 621–639.
- Scherrer, P. (1918) Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Göttinger Nachrichten*, **2**, 98–100.
- Schidlowski, M. (1984) Biological modulation of the terrestrial carbon cycle: isotope clues to early organic evolution. *Adv. Space Res.*, **4**, 183–193.
- Schlichting, E., Blume, H. und Stahr, K., *Bodenkundliches Praktikum – Eine Einführung in pedologisches Arbeiten für Ökologen, insbesondere Land- und Forstwirte und Geowissenschaftler*. Blackwell Wissenschaftsverlag, Berlin, 1995.
- Schneider, H. und Thiele, S., *Geohydrologie des Erftgebietes*. Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten des Landes Nordrhein-Westfalen, 1965.
- Schneller, D. (2006) *Läddebäkte: Blick ins Rapadal in Richtung Süden*. Habilitationsschrift. URL http://commons.wikimedia.org/wiki/File:L%C3%A5ddeb%C3%A1kte_Blick_ins_Rapadal_Richtung_S%C3%BCdosten.JPG.
- Schultze, D., *Differentialthermoanalyse*. Verlag Chemie, Weinheim, 1969.
- Schulze, D. G. und Schwertmann, U. (1984) The influence of aluminum on iron oxides: X. Properties of Al-substituted goethites. *Clay Minerals*, **19**, 521–539.

- Schwarzbach, M. (1966) Das Klima des rheinischen Tertiärs. *Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft*, **118**, 33–68.
- Schwertmann, U. (1964) Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde*, **105**(3), 194–202.
- Schwertmann, U. und Cornell, R. M., *Iron Oxides in the Laboratory*. VCH, 1991.
- Schwertmann, U. und Taylor, R. M., *Minerals in soil environments*, Kapitel Iron oxides. 1, 2, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1989, 379–438.
- Selley, R. C., *Applied Sedimentology*. Academic Press, San Diego, 2000.
- Selley, R. C., Cocks, L. R. M. und Plimer, I. R., *Encyclopedia of Geology*, Kapitel Sedimentary Rocks, Mineralogy and Classifications. Elsevier, Amsterdam, 2005.
- Senkayi, A. L., Dixon, J. B. und Hossner, L. R. (1981) Transformation of Chlorite to Smectite Through Regularly Interstratified Intermediates. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **45**(3), 650–656.
- Senkayi, A. L., Dixon, J. B. und Hossner, L. R. (1986) Todorokite, goethite, and hematite: Alteration products of siderite in East Texas lignite overburden. *Soil Science*, **142**, 36–42.
- Seyhan, I. (1969) *Die geologische Stellung der Tonlagerstätten bei Bendorf am Ostrand des Neuwieder Beckens im rheinischen Schiefergebirge (Westdeutschland)*. Dissertation, Technische Universität Clausthal.
- Shannon, R. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, **32**, 751–767.
- Sharp, Z., Papike, J. und Durakiewicz, T. (2003) The effect of thermal decarbonation on stable isotope compositions of carbonates. *American Mineralogist*, **88**(1), 87–92.
- Shaw, T., Gieskes, J. und Jahnke, R. (1990) Early diagenesis in differing depositional environments: The response of transition metals in pore water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**, 1233–1246.
- Sheldon, N. D. und Tabor, N. J. (2009) Quantitative paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction using paleosols. *Earth-Science Reviews*, **95**(1–2), 1–52.
- Sieffermann, G. R. (1990) Origin of iron carbonate layers in Tertiary coastal sediments of Central Kalimantan Province (Borneo), Indonesia. *Spec. Publs int. Ass. Sediment.*, **11**, 139–146.
- Siehl, A. und Thein, J. (1989) Minette-type ironstones. *Geological Society, Special Publications*, **46**, 175–193.
- Singer, A. (1980) The paleoclimatic interpretation of clay minerals in soils and weathering profiles. *Earth-Science Reviews*, **15**(4), 303–326.
- Sissingh, W. (2003) Tertiary paleogeographic and tectonostratigraphic evolution of the Rhinish Triple Junction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **196**, 229–263.
- Smith, B. N. und Epstein, S. (1971) Two Categories of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Ratios for Higher Plants. *Plant Physiology*, **47**, 380–384.

- Smith, D. G. (1986) Anastomosing river deposits, sedimentation rates and basin subsidence, Magdalena river, northwestern Colombia, South America. *Sedimentary Geology*, **46**, 177–196.
- Smith, D. G. und Smith, N. D. (1980) Sedimentation in anastomosed river systems: examples from alluvial valleys near Banff, Alberta. *Journal of Sedimentary Petrology*, **50**(1), 157–164.
- Smykatz-Kloss, W. (1964) Differential-Thermo-Analysen von einigen Karbonat-Mineralen. *Beiträge zur Mineralogie und Petrographie*, **9**, 481–502.
- Smykatz-Kloss, W., *Minerals, Rocks and Inorganic materials*, Kapitel Differential thermal analysis: Application and results in mineralogy. Springer Verlag, Berlin, 1974.
- Son, B.-K., Yoshimura, T. und Fukasawa, H. (2001) Diagenesis of dioctahedral and trioctahedral smectites from alternating beds in miocene to pleistocene rocks of the Nigata basin, Japan. *Clays and Clay Minerals*, **49**(4), 333–346.
- Spies, E. D. (1986) *Vergleichende Untersuchungen an präpleistozänen Verwitterungsdecken im Osthunsrück und an Gesteinszersatz durch ascendente (Thermal-) Wässer in der Nordeifel (Rheinisches Schiefergebirge)*. Dissertation, Universität Bonn.
- Spiro, B., Gibson, P. J. und Shaw, H. F. (1993) Eogenetic siderites in lacustrine oil shales from Queensland, Australia, a stable isotope study. *Chemical Geology*, **106**, 415–427.
- Środoń, J. (1980) Precise Identification of Illite/Smectite Interstratifications by X-RAY Powder Diffraction. *Clays and Clay Minerals*, **28**(6), 401–411.
- Środoń, J. (1984) Mixed-layer illite-smectite in low temperature diagenesis: data from the miocene of the Carpathian foredeep. *Clay Minerals*, **19**, 205–215.
- Środoń, J. (1999) Use of clay minerals in reconstructing geological processes; recent advances and some perspectives. *Clay Minerals*, **34**(1), 27–37.
- Środoń, J. und Kawiak, T. (2012) Mineral compositional trends and their correlations with petrophysical and well-logging parameters revealed by *Quanta+Bestmin* analysis: Miocene of the Carpathian foredeep, Poland. *Clays and Clay Minerals*, **60**, 63–75.
- Środoń, J., Morgan, D. J., Eslinger, E. V., Eberl, D. D. und Karlinger, M. R. (1986) Chemistry of illite/smectite and end-member illite. *Clays and Clay Minerals*, **34**(4), 368–378.
- Środoń, J., Drits, V., McCarty, D., Hsieh, J. und Eberl, D. (2001) Quantitative X-RAY diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations. *Clays and Clay Minerals*, **49**(6), 514–528.
- Stach, E. (1927) Zur Entstehung der Braunkohlensphärosiderite der Ville-Braunkohlen. *Neues Jahrbuch für Mineralogie etc. Beilagenband LVIII, Abteilung B*, 433–452.
- Stallard, R. F. und Edmond, J. M. (1987) Geochemistry of the Amazon: 3. Weathering chemistry and limits to dissolved inputs. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, **92**(C8), 8293–8302.
- Stanjek, H. (1987) The formation of maghemite and hematite from lepidocrocite and goethite in a Cambisol from Corsica, France. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, **150**(5), 314–318.

- Stanjek, H. (2009) *Tonminerale - Strukturen. Skript zur Vorlesung Tonmineralogie*. Institut für Mineralogie, RWTH Aachen.
- Stanjek, H. und Marchel, C. (2008) Linking the redox cycles of Fe oxides and Fe-rich clay minerals: an example from a palaeosol of the Upper Freshwater Molasse. *Clay Minerals*, **43**, 69–82.
- Stanjek, H. und Schwertmann, U. (1992) The influence of aluminum on iron oxides: Part XVI: Hydroxyl and aluminum substitution in synthetic hematites. *Clays and Clay Minerals*, **40**, 347–354.
- Stapf, K. R. G. (1989) Biogene fluvio-lakustrine Sedimentation im Rotliegend des permokarbonen Saar-Nahe-Beckens (SW-Deutschland). *Facies*, **20**, 169–198.
- Steller, I. (1991) *Zur quantitativen Phasenbestimmung in Tonmineralgemengen*. Diplomarbeit, Universität Köln.
- Steudel, A. (2008) *Selection strategy and modification of layer silicates for technical applications*. Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe.
- Strunk, S. und Witzel, J. (2010) Optimizing the production of problematic overburden at the Hambach opencast mine. *World of Mining - Surface & Underground*, **65**(1), 236–247.
- Strunk, S., Houben, B. und Schollmeyer, P. (2013) Mining of consolidated clay ironstone layers using continuous materials handling technology. *World of Mining - Surface & Underground*, **65**(4), 236–247.
- Stucki, J., *Handbook of Clay Science*, Kapitel Properties and behaviour of iron in clay minerals. Elsevier, Amsterdam, 2006, 423–475.
- Stumm, W. und Morgan, J. J., *Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Wiley & Sons, New York, 1996.
- Stumm, W. und Sulzberger, B. (1992) The cycling of iron in natural environments: Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**(8), 3233–3257.
- Suquet, H., de la Calle, C. und Pezerat, H. (1975) Swelling and structural organization of saponite. *Clays and Clay Minerals*, **23**, 1–19.
- Taillefert, M., Lienemann, C.-P., Gaillard, J.-F. und Perret, D. (2000) Speciation, reactivity, and cycling of Fe and Pb in a meromictic lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**(2), 169–183.
- Tandon, S. K. und Friend, P. F. (1989) Near-surface shrinkage and carbonate replacement processes, Arran Cornstone Formation, Scotland. *Sedimentology*, **36**(6), 1113–1126.
- Taylor, J. H., *Petrology of the Northampton Sand Ironstone Formation*. Memoirs of the Geological Survey, London, 1949.
- Taylor, K. (1998) Spatial and temporal variations in early diagenetic organic matter oxidation pathways in Lower Jurassic mudstones of eastern England. *Chemical Geology*, **145**(1-2), 47–60.
- Teichmüller, M., Littke, R. und Taylor, G. H., *Organic Petrology*, Kapitel The origin of organic matter in sedimentary rocks. Gebrüder Borntraeger, Stuttgart, 1998, 6–85.

- Teichmüller, R. (1972) Die tektonische Entwicklung der Niederrheinischen Bucht. - Approaches to Taphrogenesis. *Inter-Union Commission on Geodynamics, Scientific Report*, **8**, 269–285.
- Telford, W. M., Geldart, L. P. und Sheriff, R. E., *Applied Geophysics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1990.
- Telle, R., *Keramik*. Springer Berlin, 2007.
- Thamdrup, B., *Advances in Microbial Ecology*, Band 16, Kapitel Bacterial manganese and iron reduction in aquatic sediments. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2000, 41–84.
- Thomka, J. R. und Lewis, R. D. (2013) Siderite concretions in the Copan Crinoid Lagerstätte (Upper Pennsylvanian, Oklahoma): Implications for interpreting taphonomic and depositional processes in mudstone successions. *PALAIOS*, **28**(10), 697–709.
- Thompson, R. und Oldfield, F., *Environmental Magnetism*. Allen & Unwin, London, 1986.
- Thorez, J., *Practical identification of clay minerals*. Editions G. Lelotte, Dison (Belgien), 1976.
- Tissot, B. P., Tissot und Welte, D. H., *Petroleum Formation and Occurrence - A New Approach to Oil and Gas Exploration*. Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- Törnqvist, T. E. (1994) Middle and late Holocene avulsion history of the River Rhine (Rhine-Meuse delta, Netherlands). *Geology*, **22**(8), 711–714.
- Torrent, J. und Barron, V., Editoren, *Laboratory Measurements of Soil Color: Theory and Practice, Soil Color*. Special Publication 31, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA, 1993.
- Trefry, J. H. und Presley, B. J. (1982) Manganese fluxes from Mississippi Delta sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**(10), 1715–1726.
- Tributh, H., *Identifizierung und Charakterisierung von Tonmineralen, Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe e.V., DTTG, Band 1*, Kapitel Notwendigkeit und Vorteile der Aufbereitung von Boden- und Lagerstättentonen. Tagung der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe, Gießen und Schloß Rauischholzhausen 10.-12. Mai 1989, 1991.
- Tributh, H. und Lagaly, G. A. (1986) Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen: I. Aufbereitung der Proben im Labor. *GIT-Fachzeitschrift für das Laboratorium*, **30**, 524–529.
- Tsao, T. M., Zhuang, S. Y., Shea, K. S. und Shau, Y. H. (2012) Red soil chemistry and mineralogy reflect uniform weathering environments in fluvial sediments, Taiwan. *Journal of Soils and Sediments*, **12**, 1054–1065.
- Tucker, M. und Wright, V., *Carbonate Sedimentology*. Blackwell Scientific Publications, 1990.
- Ufer, K., Roth, G., Kleeberg, R., Stanjek, H., Dohrmann, R. und Bergmann, J. (2004) Description of X-ray powder patterns of turbostratically disordered layer structures with a Rietveld compatible approach. *Zeitschrift für Kristallographie*, **219**, 519–527.

- Ufer, K., Stanjek, H., Roth, G., Dohrmann, R., Kleeberg, R. und Kaufhold, S. (2008) Quantitative phase analysis of bentonites by the Rietveld method. *Clays and Clay Minerals*, **56**, 272–282.
- Ufer, K., Kleeberg, R., Bergmann, J. und Dohrmann, R. (2012a) Rietveld refinement of disordered illite-smectite mixed-layer structures by a recursive algorithm. I: One-dimensional patterns. *Clays and Clay Minerals*, **60**, 507–534.
- Ufer, K., Kleeberg, R., Bergmann, J. und Dohrmann, R. (2012b) Rietveld refinement of disordered illite-smectite mixed-layer structures by a recursive algorithm. II: Powder pattern refinement and quantitative phase analysis. *Clays and Clay Minerals*, **60**, 535–552.
- Ufnar, D., Ludvigson, G., González, L., Brenner, R. und Witzke, B. (2004a) High latitude meteoric $\delta^{18}\text{O}$ compositions: Paleosol siderite in the Middle Cretaceous Nanushuk Formation, North Slope, Alaska. *GSA Bulletin*, **116**(3/4).
- Ufnar, D. F., González, L. A., Ludvigson, G. A., Brenner, R. L. und Witzke, B. J. (2001) Stratigraphic implications of meteoric sphaerosiderite $\delta^{18}\text{O}$ values in paleosols of the cretaceous (Albian) Boulder Creek Formation, NE British Columbia Foothills, Canada. *Journal of Sedimentary Research*, **71**(6), 1017–1028.
- Ufnar, D. F., A. González, L., Ludvigson, G. A., Brenner, R. L. und Witzke, B. J. (2002) The mid-Cretaceous water bearer: isotope mass balance quantification of the Albian hydrologic cycle. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **188**(1–2), 51–71.
- Ufnar, D. F., González, L. A., Ludvigson, G. A., Brenner, R. L. und Witzke, B. J. (2004b) Diagenetic overprinting of the sphaerosiderite palaeoclimate proxy: are records of pedogenic groundwater $\delta^{18}\text{O}$ values preserved? *Sedimentology*, **51**, 127–144.
- Utescher, T., Mosbrugger, V. und Ashraf, A. (2000) Terrestrial Climate Evolution in Northwest Germany over the last 25 million years. *PALAIOS*, **14**, 430–449.
- Utescher, T., Mosbrugger, V. und Ashraf, A. (2002) Facies and paleogeography of the Tertiary of the Lower Rhine Basin - sedimentary versus climatic control. *Netherlands Journal of Geosciences - Geologie en Mijnbouw*, **81**(2), 185–191.
- Utescher, T., Ashraf, A. R., Dreist, A., Dybkjær, K., Mosbrugger, V., Pross, J. und Wilde, V. (2012) Variability of Neogene Continental Climates in Northwest Europe - A Detailed Study Based on Microfloras. *Turkish Journal of Earth Sciences*, **21**, 289–314.
- Valero-Garcés, B., Delgado-Huertas, A., Navas, A., Machín, J., Gonzalez-Sampériz, P. und Kelts, K. (2000) Quaternary palaeohydrological evolution of a playa lake: Salada Mediana, central Ebro Basin, Spain. *Sedimentology*, **47**, 1135–1156.
- Velde, B., *Origin and mineralogy of clays, clays and the environment*. Springer Berlin / Heidelberg, 1995.
- Verdel, C., Niemi, N. und van der Plum, B. A. (2011) Variations in the Illite to Muscovite Transition Related to Metamorphic Conditions and Detrital Muscovite Content: Insight from the Paleozoic Passive Margin of the Southwestern United States. *The Journal of Geology*, **119**, 419–437.
- Vogler, H. (1959) Die synsedimentäre Kippung der Erft-Scholle im Obermiozän und Pliozän. *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, **4**, 69–79.

- Vogt, K. und Köster, H. M. (1978) Zur Mineralogie, Kristallchemie und Geochemie einiger Montmorillonite aus Bentoniten. *Clay Minerals*, **21**, 827–859.
- Wahid, P. A. und Kamalam, N. V. (1993) Reductive dissolution of crystalline and amorphous Fe(III) oxides by microorganisms in submerged soil. **15**(2), 144–148.
- Walderhaug, O. und Bjørkum, P. A., *Carbonate Cementation in Sandstones, Distribution Patterns and Geochemical Evolution, Special Publication Number 26 of the International Association of Sedimentologists*, Kapitel Calcite cement in shallow marine sandstones: growth mechanisms and geometry. Blackwell Scientific Publications, 1998, 179–192.
- Walling, D. E. und He, Q., *Tracers in Hydrology*, Kapitel Use of caesium¹²³ as a tracer in the study of rates and patterns of floodplain sedimentation. 215, IAHS Publ., 1994, 319–328.
- Walter, R., *Geologie von Mitteleuropa*. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 2007.
- Wang, X. (2013) *An investigation of the relationship between Western Australian nickel laterites' leaching performance and their mineralogical properties*. Dissertation, Curtin University.
- Warne, S. S. J. und French, D. H. (1984a) The application of simultaneous DTA and TG to some aspects of oil shale mineralogy. *Thermochimica Acta*, **76**, 179–200.
- Warne, S. S. J. und French, D. H. (1984b) The decomposition of anhydrous carbonate minerals in coal and oil shale ashes produced at temperatures of 400 and 575 °C. *Thermochimica Acta*, **79**, 139–149.
- Weber, K. A., Achenbach, L. A. und Coates, J. D. (2006) Microorganisms pumping iron: anaerobic microbial iron oxidation and reduction. *Nat Rev Micro*, **4**(10), 752–764.
- Wedepohl, K. H., *Handbook of Geochemistry*, Band I, Kapitel Composition and abundance of common sedimentary rocks. Springer Verlag, Berlin, 1969.
- Wedepohl, K. H. (1971) Environmental influences on the chemical composition of shales and clays. *Physics and Chemistry of the Earth*, **8**(0), 305–333.
- Weiss, A. (1958a) Der Kationenaustausch bei den Mineralen der Glimmer-, Vermiculit- und Montmorillonitgruppe. *Z. anorg. allgem. Chem.*, **297**, 147.
- Weiss, A. (1958b) Über äquimolaren Kationenaustausch bei niedriggeladenen Ionenaustauschern. *Kolloid Z.*, **158**, 22.
- Wemmer, M. (1909) *Die Erzlagerstätten der Eifel mit Ausschluss der näheren Umgebung von Aachen*. Dissertation, Universität Münster.
- Wersin, P., Charlet, L., Karthein, R. und Stumm, W. (1989) From adsorption to precipitation: Sorption of Mn²⁺ on FeCO₃(s). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 2787–2796.
- Wersin, P., Höhener, P., Giovanoli, R. und Stumm, W. (1991) Early diagenetic influences on iron transformations in a freshwater lake sediment. *Chemical Geology*, **90**(3-4), 233–252.
- Whiticar, M. J., Faber, E. und Schoell, M. (1986) Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation - Isotope evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 693–709.

- Wiechmann, H. (1983) Eisenkonkretionen in Graulehm-Sedimenten. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, **146**, 583–588.
- Wieder, M. und Yaalon, D. H. (1974) Effect of matrix composition on carbonate nodule crystallization. *Geoderma*, **11**(2), 95–121.
- Wieder, M. und Yaalon, D. H. (1982) Micromorphological fabrics and developmental stages of carbonate nodular forms related to soil characteristics. *Geoderma*, **28**(3-4), 203–220.
- Wienck, N. (1987) *Zur Entstehung von Toneisenstein in den Tagebauen: Hambach, Frechen und Inden*. Diplomarbeit, Universität Köln.
- Wiesli, R. A., Beard, B. L. und Johnson, C. M. (2004) Experimental determination of Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II), siderite and "green rust" in abiotic systems. *Chemical Geology*, **211**(3-4), 343–362.
- Wilamowski, A. und Boski, T. (2005) Chemical and mineralogical composition of holocene sideritic micro-concretions from the Guadiana Estuary, Southern Portugal. *Mineralogical Society of Poland - Special Papers*, **26**, 278–281.
- Wilkinson, M., Crowley, S. und Marshall, J. (1992) Model for the evolution of oxygen isotope ratios in the pore fluids of mudrocks during burial. *Marine and Petroleum Geology*, **9**, 98–105.
- Wilkinson, M., Hazeldine, R., Fallick, A. und Osborne, M. (2000) Siderite zonation within the Brent Group: microbial influence or aquifer flow? *Clay Minerals*, **35**, 107–117.
- Williams, H. und Flint, S. (1990) Anatomy of a channel-bank collapse structure in Tertiary fluvio-lacustrine sediments of the Lower Rhine Basin, Germany. *Geological Magazine*, **127**, 445–451.
- Wilson, M. J. (1999) The origin and formation of clay minerals in soils; past, present and future perspectives. *Clay Minerals*, **34**(1), 7–25.
- Witkowska, M. (2012) Palaeoenvironmental significance of iron carbonate concretions from the Bathonian (Middle Jurassic) ore-bearing clays at Gnaszyn, Kraków-Silesia Homocline, Poland. *Acta Geologica Polonica*, **62**(3), 307–324.
- Wittke, H. W. und Ashraf, A. R. (1987) Schichtenfolge, Sedimentanalyse und Palynoflora im Miozän des Tagebaus Fischer, Adendorf (Bl. 5308 - Bad Godesberg). *Akademie der Wissenschaften und der Literatur - Abhandlungen der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse*, **2**, 5–27.
- Wright, V. P. und Platt, N. H. (1995) Seasonal wetland carbonate sequences and dynamic catenas: a re-appraisal of palustrine limestones. *Sedimentary Geology*, **99**(2), 65–71.
- Wright, V. P. und Tucker, M., *Calcretes. Vol. 2 of Repr. Ser. Intern. Assoc. Sediment*, Kapitel Calcretes: An Introduction. Blackwell Publishing Ltd., 2009, 1–22.
- Wright, V. P., Platt, N. H., Marriott, S. B. und Beck, V. H. (1995) A classification of rhizogenic (root-formed) calcretes, with examples from the Upper Jurassic-Lower Cretaceous of Spain and Upper Cretaceous of southern France. *Sedimentary Geology*, **100**(1-4), 143–158.
- Wright, V. P., Zarza, A. M. A., Sanz, M. E. und Calvo, J. P. (1997) Diagenesis of Late Miocene micritic lacustrine carbonates, Madrid Basin, Spain. *Sedimentary Geology*, **114**(1-4), 81–95.

- Wutzler, B. (2000) *Tagebau Hambach, Geologischer Führer*. Technischer Bericht.
- Xie, Q., Chen, T., Zhou, H., Xu, X., Xu, H., Ji, J., Lu, H. und Balsam, W. (2013) Mechanism of palygorskite formation in the Red Clay Formation on the Chinese Loess Plateau, northwest China. *Geoderma*, **192**, 39–49.
- Yates, K. und Robbins, L. (1998) Production of carbonate sediments by a unicellular green alga. *American Mineralogist*, **83**, 1503–1509.
- Zachara, J. M., Fredrickson, J. K., Li, S.-M., Kennedy, D. W., Smith, S. C. und Gassman, P. L. (1998) Bacterial reduction of crystalline Fe (super 3+) oxides in single phase suspensions and subsurface materials. *American Mineralogist*, **83**(11-12 Part 2), 1426–1443.
- Zachara, J. M., Kukkadapu, R. K., Fredrickson, J. K., Gorby, Y. A. und Smith, S. C. (2002) Biomineralization of Poorly Crystalline Fe(III) Oxides by Dissimilatory Metal Reducing Bacteria (DMRB). *Geomicrobiology Journal*, **19**(2), 179–207.
- Zagwijn, W. (1989) The Netherlands during the Tertiary and the Quaternary: A case history of Coastal Lowland evolution. *Geologie en Mijnbouw*, **68**, 107–120.
- Zagwijn, W. und Hager, H. (1987) Correlations of continental and marine deposits in the South-eastern Netherlands and the Lower Rhine district. *Meded. Werkgr. Tert. Kwart. Geol.*, **24**, 59–78.
- Zatoń, M., M., Marynowski, L., Szczepanik, P., Bond, D. und Wignall, P. (2009) Redox conditions during sedimentation of the Middle Jurassic (Upper Bajocian-Bathonian) clays of the Polish Jura (south-central Poland). *Facies*, **55**(1), 103–114.
- Zhang, G., Dong, H., Kim, J. und Eberl, D. D. (2007) Microbial reduction of structural Fe³⁺ in nontronite by thermophilic bacterium and its role in promoting the smectite to illite reaction. *American Mineralogist*, **92**, 1415–1419.
- Zhang, J., Martinez, I., Guyot, F. und Reeder, R. J. (1998) Effects of Mg-Fe²⁺ substitution in calcite-structure carbonates: Thermoelastic properties. *American Mineralogist*, **83**, 280–287.
- Zhu, B. Q., Yu, J. J., Qin, X. G., Rioual, P., Liu, Z. T., Zhang, Y. C., Jiang, F. Q., Mu, Y., Li, H. W., Ren, X. Z. und Xiong, H. G. (2013) The significance of mid-latitude rivers for weathering rates and chemical fluxes: Evidence from northern Xinjiang rivers. *Journal of Hydrology*, **486**, 151–174.
- Ziegler, P., *Geological atlas of Western and Central Europe*. SIPM/Geol. Soc. London, 1990.
- Ziegler, P. (1994) Cenozoic rift system of western and central Europe: an overview. *Geologie en Mijnbouw*, **73**, 99–127.
- Zodrow, E. und Cleal, C. (1999) Anatomically preserved plants in siderite concretions in the shale split of the Foord Seam: mineralogy, geochemistry, genesis (Upper Carboniferous, Canada). *International Journal of Coal Geology*, **41**, 371–393.
- Zodrow, E., Lyons, P. und Millay, M. (1996) Geochemistry of autochthonous and hypautochthonous siderite-dolomite coal-balls (Foord Seam, Bolsovian, Upper Carboniferous), Nova Scotia, Canada. *International Journal of Coal Geology*, **29**(1-3), 199–216.

Zymela, S. (1996) *Carbon, Oxygen and Strontium Isotopic Composition of Diagenetic Calcite and Siderite from the Upper Cretaceous Cardium Formation of Western Alberta*. Dissertation, McMaster University.

DIN 6174 (2007) Farbmétrische Bestimmung von Farbmaßzahlen und Farbabstnden im angenähert gleichförmigen CIELAB-Farbenraum, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.

DIN 18121-1 (1998) Wassergehalt Teil 1: Bestimmung durch Ofentrocknung, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.

DIN 18122 (1997) Zustandsgrenzen (Konsistenzgrenzen) Teil 1: Bestimmung der Fließ- und Ausrollgrenze, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.

DIN 18123 (2011) Baugrund, Untersuchung von Bodenproben – Bestimmung der Korngrößenverteilung, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.

DIN 18128 (2002) Bestimmung des Glühverlustes, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.

DIN 18136 (2003) Einaxialer Druckversuch, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.

DIN 18137-3 (2002) Bestimmung der Scherfestigkeit Teil 3: Direkter Scherversuch, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.

DIN 21919-3 (2001) Stratigraphie Teil 3: Regionale und lokale Gliederungen Braunkohle, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.

DIN 66137-2 (2004) Bestimmung der Dichte fester Stoffe – Teil 2: Gaspyknometrie in Anlehnung an die DIN 18124 (1997) Bestimmung der Korndichten mit einem Heliumpyknometer, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.

Lebenslauf

Name	Rainer Kleinow
Geburtsdatum	21. Febr. 1979
Geburtsort	Bad Honnef (NRW)
seit 10/2014	Mitarbeiter im Geotechnischen Büro Dr. Leischner GmbH, Bonn
02/2014 - 07/2014	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der RWTH Aachen im Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre, Ton- und Grenzflächenmineralogie
10/2013 - 12/2013	Fortbildung zum Umweltmanagement-Beauftragten/Auditor
08/2009 - 2015	Promotions-Studium an der RWTH Aachen
08/2009 - 02/2013	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der RWTH Aachen im Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre, Ton- und Grenzflächenmineralogie
08/2009 - 07/2012	Freier Mitarbeiter bei der RWE Power AG in Köln in der Abteilung Lagerstätte/Markscheidewesen
03/2009 - 07/2009	Postgraduierten Praktikum bei der RWE Power AG in Köln in der Abteilung Lagerstätte/Markscheidewesen
05/2007 - 07/2007	Werkstudent bei der Sachtleben Bergbau GmbH in Dreislar, Sauerland
06/2006 - 02/2009	Wissenschaftliche Aushilfskraft im Geotechnischen Büro Dr. Leischner GmbH, Bonn
04/2006 - 05/2006	Praktikum bei der RWE Power AG in Köln in der Abteilung Lagerstätte/Markscheidewesen
09/2002 - 09/2002	Praktikum beim Wahnachtalsperrenverband in Siegburg
04/2001 - 03/2003	Studentische Hilfskraft an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Geologisches Institut
10/1999 - 04/2009	Geologie-Studium an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn Abschluss: Diplom-Geologe
07/1998 - 07/1999	Zivildienst beim Menüservice der Johanniter Unfallhilfe Bonn
08/1985 - 06/1998	Besuch der Grundschule und Gymnasium in Bad Honnef Abschluss: Abitur

Anhang

Probenübersicht

Tabelle 8.1: Übersicht der Probenanzahl an Sedimenten und Toneisensteinen der einzelnen Profile.

Profil	Ton, Silt/Sand	Toneisenstein ^{a)}	Gesamt
1	15	8	23
2	18	9	27
3	100	33	133
4	66	8	74
5	45	2	47
6	31	1	32
7	17	3	20
8	4	0	4
9	18	15	33
10	5	2	7
11	3	1	4
Referenzprofil	16	2	18
Referenzbereich	0	4	4
	338	88	426

a) ohne Teilproben von zonierten Bereichen

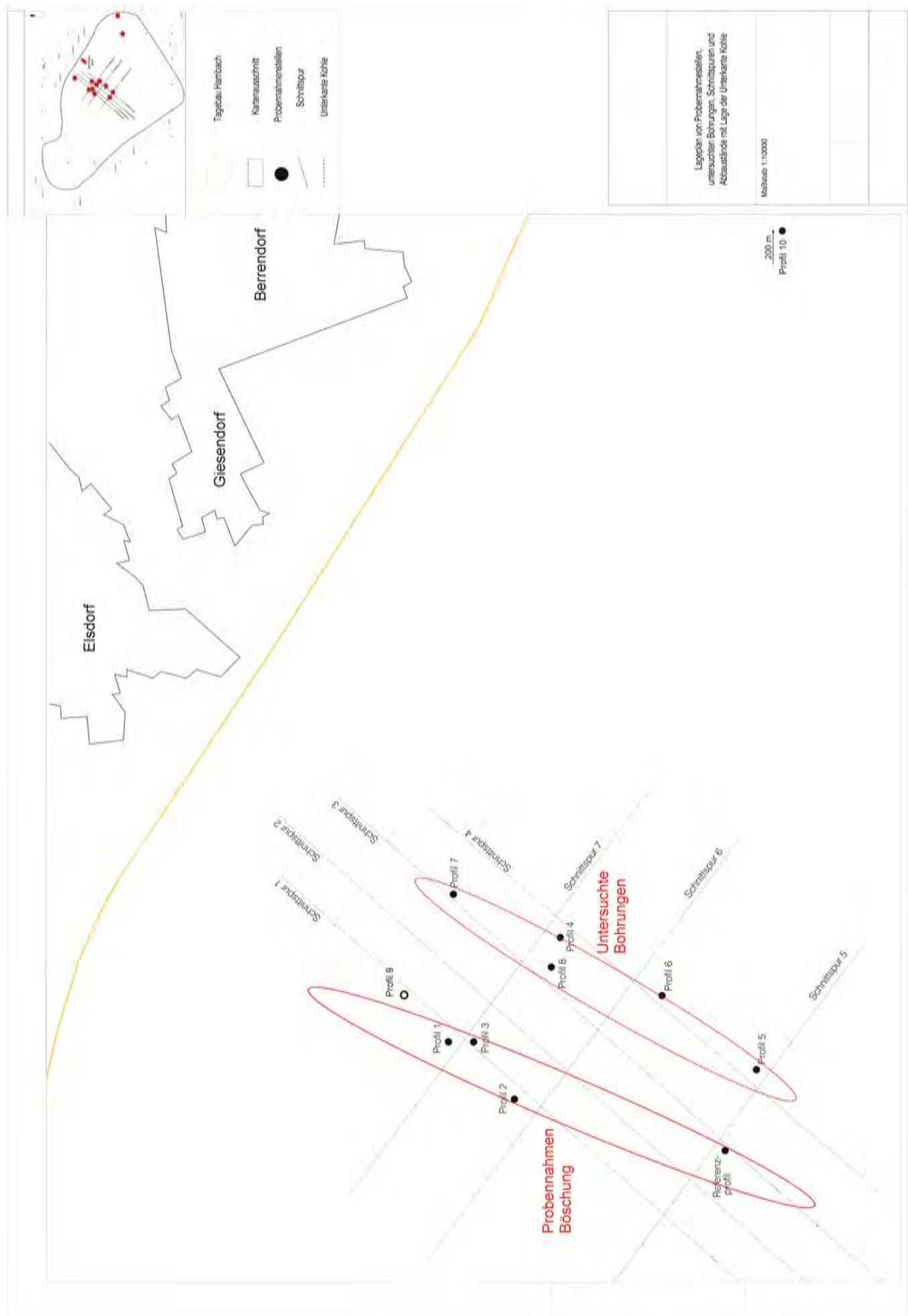
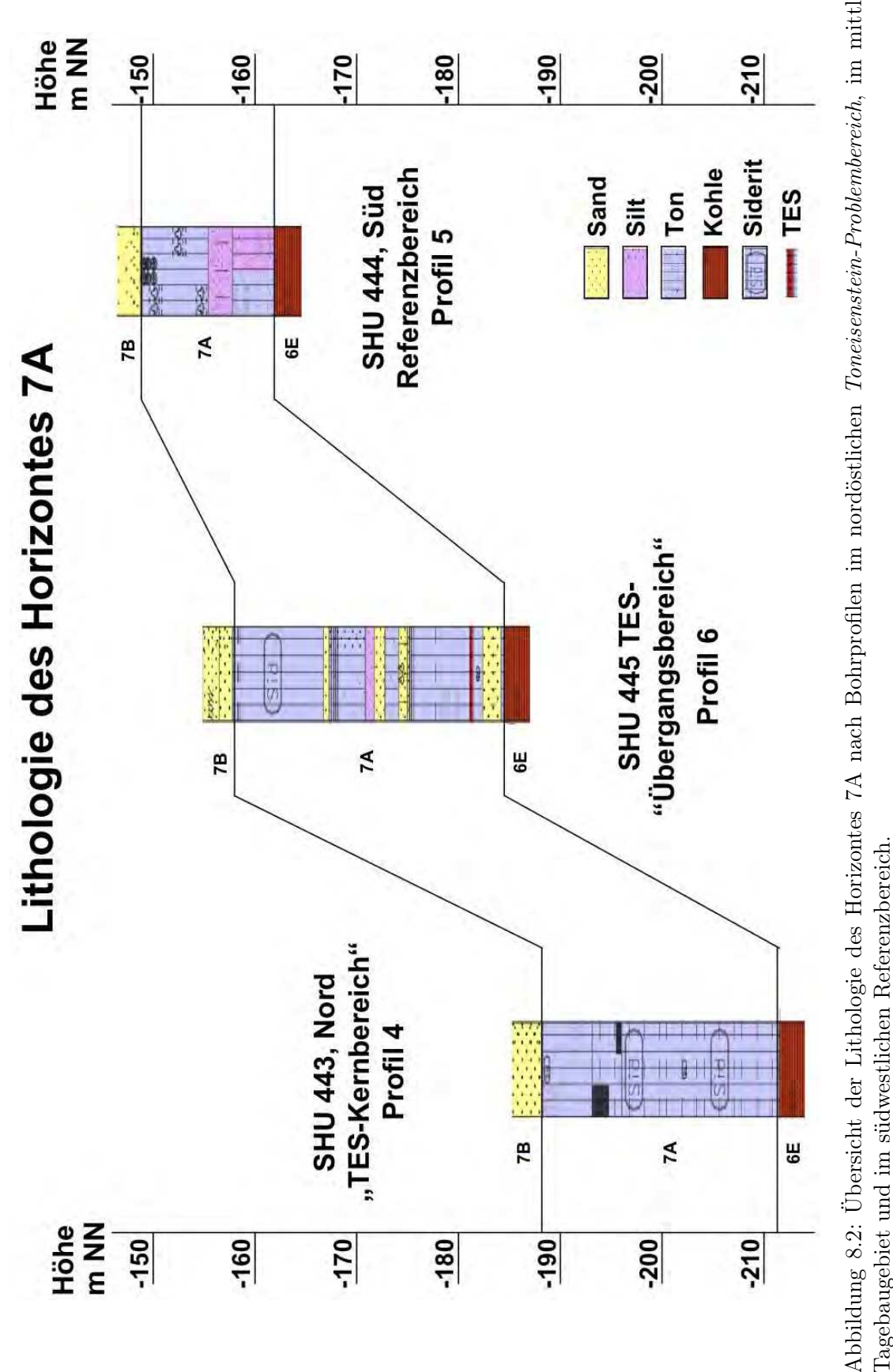


Abbildung 8.1: Untersuchungsgebiet mit Lage der Probenabnahmestellen, untersuchter Bohrungen und Schnittspuren der Lagerstättenschnitte.



Detailaufnahme des Profils 1

35 cm x 43 cm großer Toneisenstein-Block des Toneisenstein-Horizontes 7A940 (Abb. 8.3). Die Gewinnung der Proben erfolgte mittels Bohrmaschine und Hohlbohrkronen mit einem Durchmesser von 5 cm.

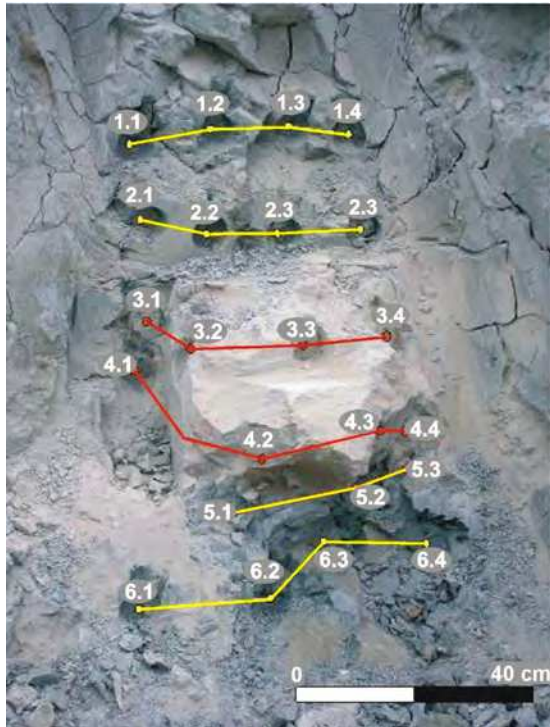


Abbildung 8.3: Beprobungsbereich des Profils 1 im Horizont 7A: freigelegter/*frischer* Beprobungsbereich und Kennzeichnung der einzelnen Beprobungspunkte, gelb = Ton, rot = Toneisenstein.

Detailaufnahme des Profils 2

Ca. 150 cm breite und ca. 20-50 cm flache Toneisenstein-Linse des Toneisenstein-Horizontes 7A940 (Abb. 8.4). Die Gewinnung der Proben erfolgte mittels Bohrmaschine und Hohlbohrkronen (60 mm Innendurchmesser für Ton und 35 mm Innendurchmesser für Toneisenstein).

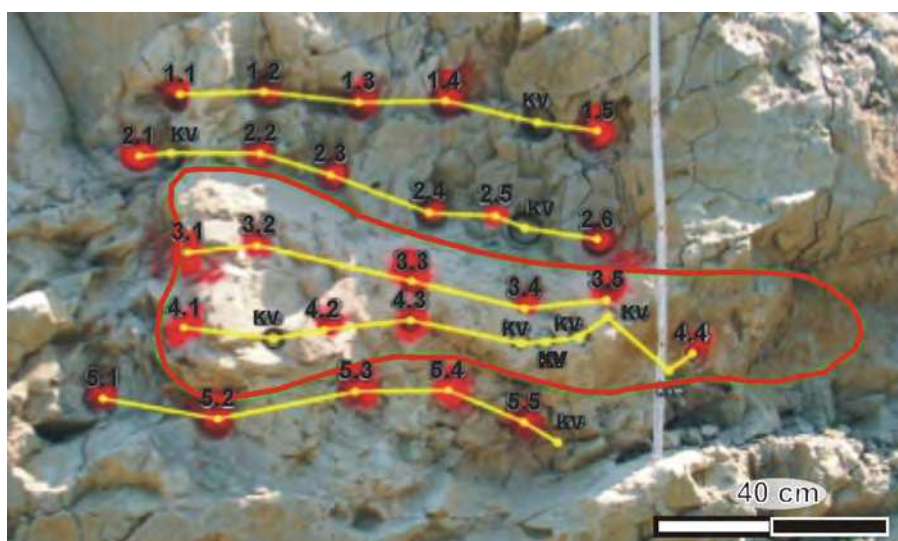


Abbildung 8.4: Probenstelle des Profils 2, Probennahme am 15./16.06.2008: Toneisenstein-Knolle (rot umrandet) im Ton 7A, Lage der freigelegten Beprobungsstellen ist gekennzeichnet.

Detailaufnahmen der Teilprofile des Profils 3



Abbildung 8.5: Profilabschnitt 1 des Profils 3, Top des basalen Tonpaketes der *Inden-Schichten* (Horizont 7A900).

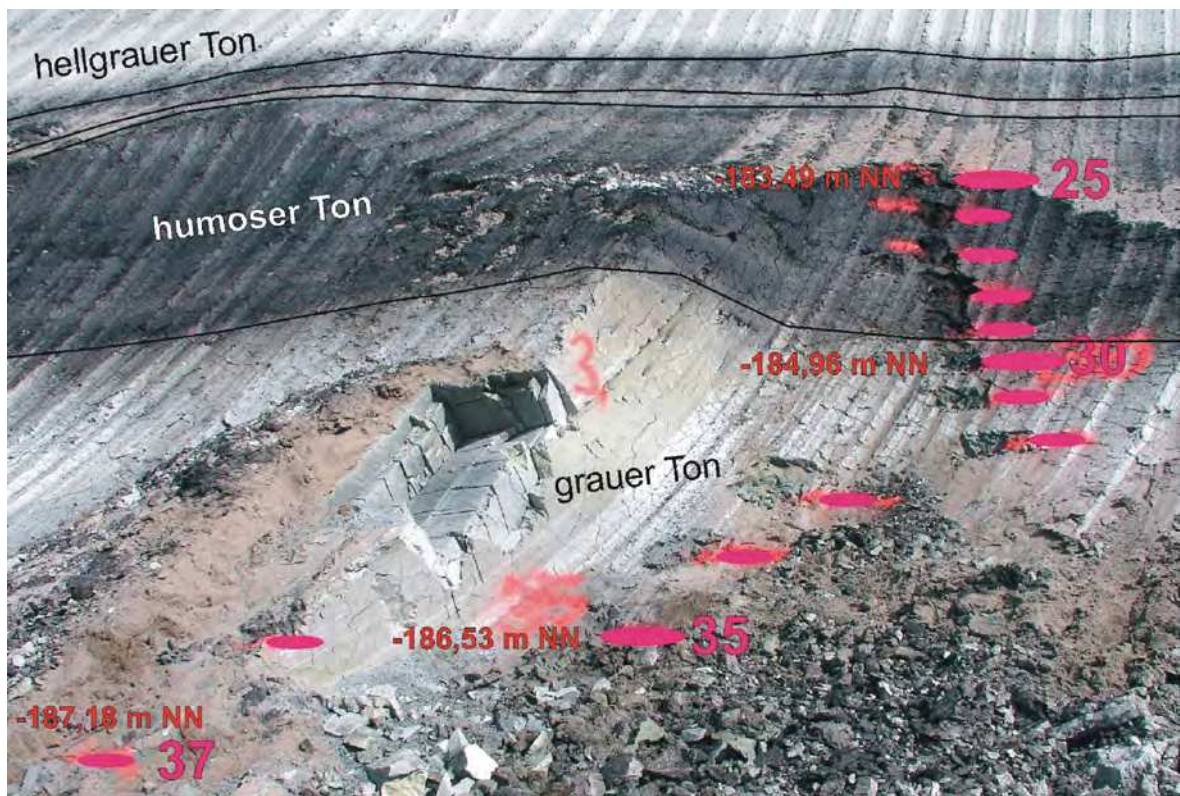


Abbildung 8.6: Profilabschnitt 2 des Profils 3, Entnahmestellen von Probenblöcken unterhalb der Markierung 3.

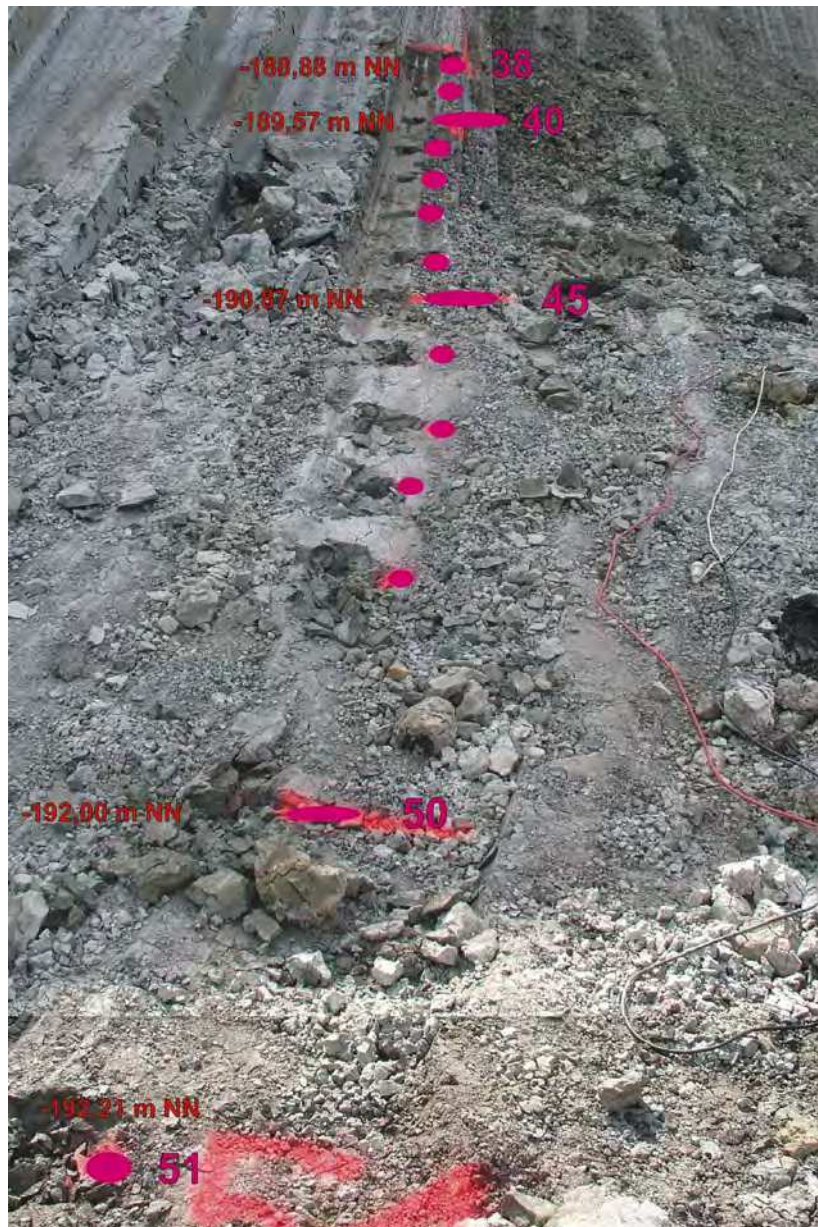


Abbildung 8.7: Profilabschnitt 3 des Profils 3.

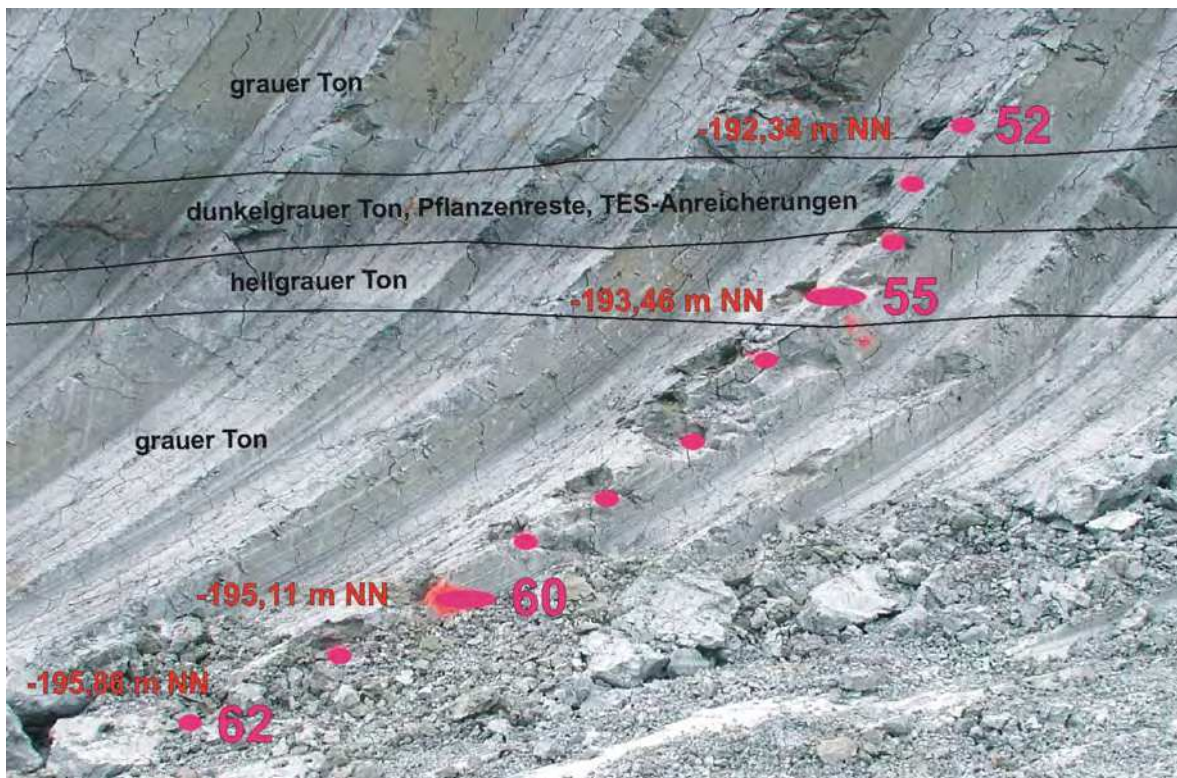


Abbildung 8.8: Profilabschnitt 4 des Profils 3, Entnahmestellen von Probenblöcken bei der Markierung 57.



Abbildung 8.9: Profilabschnitt 5 des Profils 3, Entnahmestellen von Probenblöcken bei den Markierungen 68 bis 70.

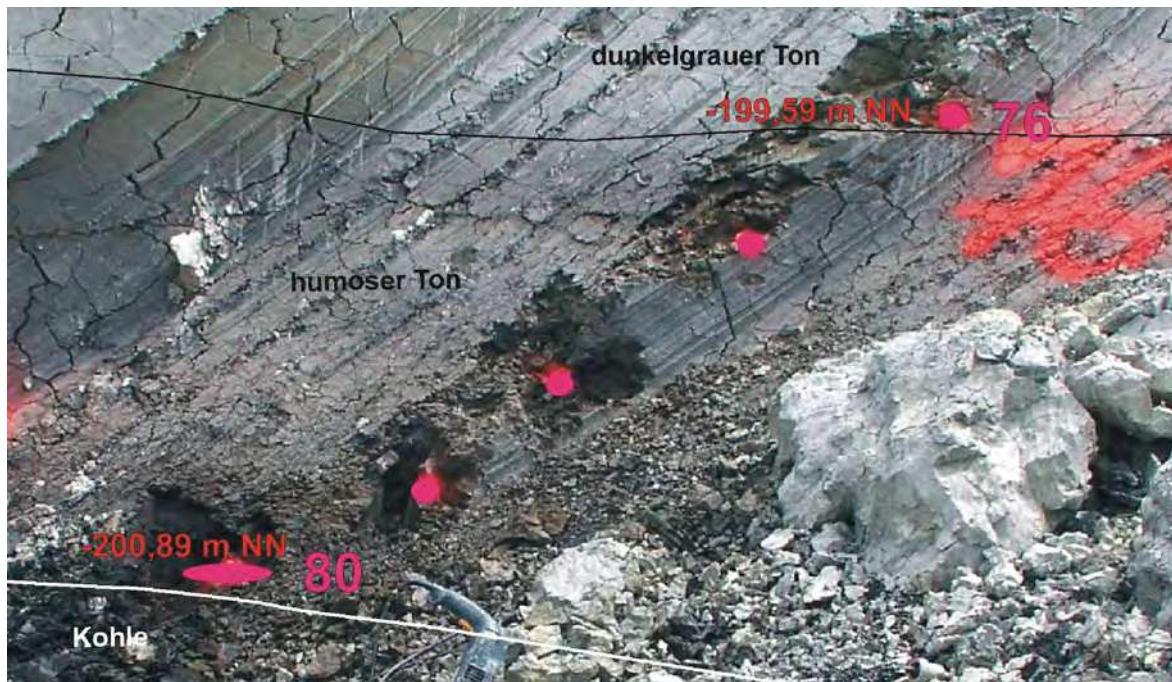


Abbildung 8.10: Profilabschnitt 6 des Profils 3, Abschnitt des basalen Tonpaketes der Inden-Schichten (Horizont 7A) direkt im Hangenden des Flözes Garzweiler (Horizont 6E).



Abbildung 8.11: Profilabschnitt 7 des Profils 3, Top des Flözes Garzweiler (Horizont 6E).

Detailaufnahmen des Profils 9

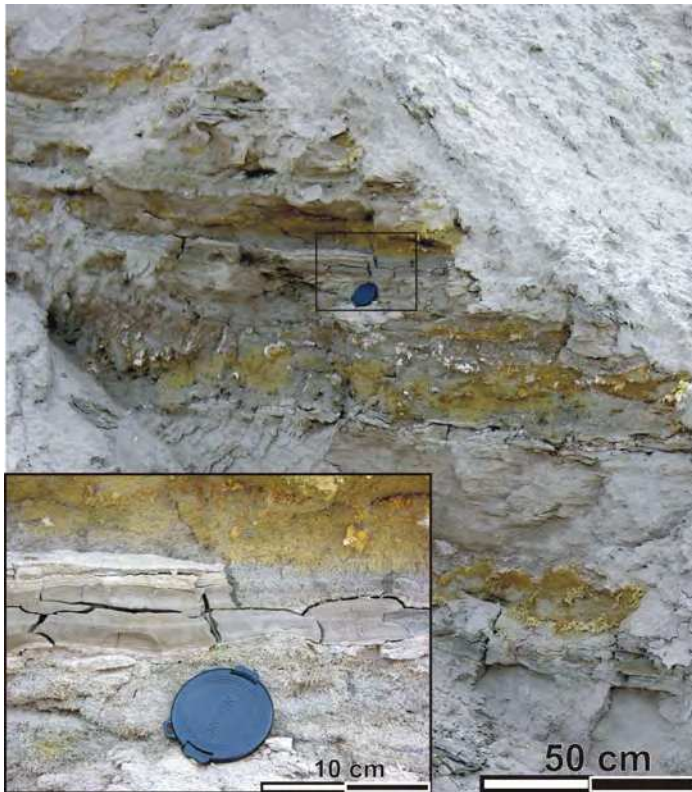


Abbildung 8.12: Gelbe Ausblühungen in sandigen Schichten, in die geringmächtige Tonbänder zwischengeschaltet sind. Beprobung am 29.06.2010, Profil 9.



Abbildung 8.13: Großflächige gelblich-rote Eisenoxidüberzüge auf Harnischen. Beprobung am 29.06.2010, Profil 9.

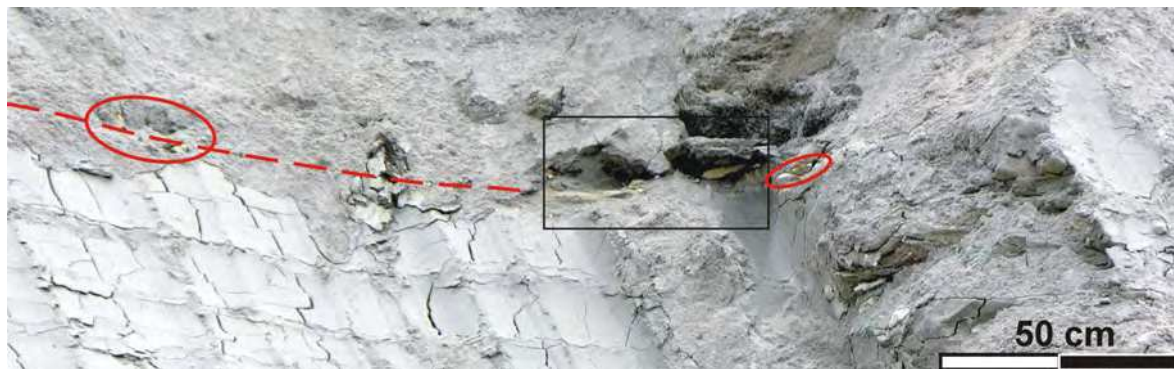


Abbildung 8.14: Teilweise verfestigte, mit Sand überlaufene, Ton/TES-Lage am Top eines Tonhorizontes. Beprobung am 29.06.2010, Profil 9.



Abbildung 8.15: Teilweise verfestigte Ton/TES-Lagen in einem Silthorizont. Beprobung am 29.06.2010, Profil 9.

Eisenoxide, -hydroxide, -sulfate und -sulfide

Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2^{3+}\text{O}_3^{2-}$) hat eine Dichte von 5.3 g/cm^3 , eine rote Farbe² und ist schwach ferri-magnetisch oder antiferromagnetisch. Er ist ein extrem stabiles Eisenoxid, welches oft ein Endprodukt von Transformationen anderer Eisenoxide ist. Hämatit ist weit verbreitet in Gesteinen, Sedimenten und Böden, entsteht durch Metamorphose, z.B. in vulkanischen Gesteinen oder in heißen hydrothermalen Lösungen. In Sedimenten bildet Hämatit oft Zemente und ist ein Hauptbestandteil von Eisenerzen. Typische Begleitminerale in metamorphen und magmatischen Gesteinen sind Ilmenit, Rutil und Magnetit. Goethit, Siderit und Lepidokrokit sind charakteristisch für ein sedimentäres Umfeld.

Goethit, Lepidokrokit, Feroxyhit sind polymorphe Strukturen der chemischen Formel $\text{FeO}(\text{OH})$.

Goethit ($\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}^{2-}(\text{OH})^-$) hat eine Dichte von 4.3 g/cm^3 , eine gelblich-braune Farbe und ist antiferromagnetisch. Es ist ein extrem stabiles Eisenhydroxid und ähnlich wie Hämatit oft ein Endprodukt von Transformationen anderer Eisenhydroxide (gekennzeichnet durch den Zusatz α in der chemischen Summenformel als thermodynamisch stabile Phase). Goethit ist ein weit verbreitetes sekundäres Eisenhydroxid, meist durch Verwitterung/Oxidation anderer Eisenminerale entstanden. Primäre Bildungen sind hydrothermalen Ursprungs und durch Oxidation reduzierter eisenreicher Wässer in Sumpflandschaften entstanden. Typische Begleitminerale sind Lepidokrokit, Hämatit, Pyrit, Siderit und verschiedene eisen- und manganhaltige Minerale.

Lepidokrokit ($\gamma\text{-Fe}^{3+}\text{O}^{2-}(\text{OH})^-$) hat eine Dichte von 4.1 g/cm^3 , eine orange Farbe und ist antiferromagnetisch. Es ist typisches Verwitterungs-/Oxidationsprodukt eisenhaltiger Minerale in redoximorphen, karbonatfreien Böden und von Erzlagerstätten. Es kann sich auch ähnlich Goethit durch Oxidation von Fe^{2+} aus dem Grundwasser bilden. Typische Begleitminerale sind Goethit und Pyrit.

Feroxyhit ($\delta\text{-Fe}^{3+}\text{O}^{2-}(\text{OH})^{-1})^3$ hat eine Dichte von 4.2 g/cm^3 , eine rötlich-braune Farbe und ist ferrimagnetisch. Es ist ein seltenes Mineral in Eisen/Mangan-Konkretionen der Tiefsee und in oberflächennahen Umgebungen. Dort bildet sich Feroxyhit als Zementphase und als Mineralüberzüge (*coatings*) in schlecht entwässerten Böden und Sedimenten durch schnelle Oxidation eisenhaltiger Minerale. Typische Begleitminerale sind Lepidokrokit und Gips.

Jarosit $\text{K}^+\text{Fe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_2^{2-}(\text{OH})_6^-$ / **Natrojarosit** $\text{Na}^+\text{Fe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_2^{2-}(\text{OH})_6^-$ gehören zu den eisenhaltigen Vertretern der Alunit-Gruppe und haben als Kationen neben Eisen auch Kalium und/oder Natrium in die Struktur eingebaut. Jarosite und Natrojarosite bestehen u.a. ungefähr zu $0.48\text{--}0.50\text{ g/g}$ aus Fe_2O_3 , zu ca. 0.11 g/g aus H_2O und zu $0.06\text{--}0.10\text{ g/g}$ aus Alkalimetallen und haben je nach Zusammensetzung Dichten zwischen 2.9 und 3.3 g/cm^3 .

Jarosit und Natrojarosit sind charakteristische, sekundäre Minerale mit einer gelben Farbe, die bei Verwitterung von Sulfiden, speziell von Pyrit entstehen. Typische Begleitminerale sind Alunit, Pyrit und Gips.

Pyrit und **Markasit** (FeS_2) sind polymorphe Minerale mit der chemischen Formel $\text{Fe}^{2+}\text{S}_2^{2-}$. Das Fe^{2+} ist beim Pyrit in ein kubisches Kristallgitter und beim Markasit in ein orthorhombisches Kristallgitter eingebaut. Bedingt durch die unterschiedlichen Raumgruppen liegt die Dichte von Markasit bei 4.9 g/cm^3 und die von Pyrit bei 5.013 g/cm^3 . Typische Begleitminerale sind neben Pyrit bzw. Markasit und verschiedenen anderen Erzen Fluorit, Calcit, Dolomit, Hämatit (als sekundäres Mineral) und Quarz.

²als feines Pulver; als massiges Erz stahlgrau bis bläulich-schwarz

³ mit δ als schlecht kristallin gekennzeichnet

Weltweite Sideritvorkommen

Tabelle 8.2: Übersicht von weltweit verbreiteten Sideritvorkommen.

Formation	Fazies	Sediment/Gestein	Vorkommen	Entstehung	Quelle
<i>Ober-Miozän</i> , schiefergebirge (Nordeifel)	Tone, sandig	siltig- Sphärosiderite, Konkretionen	oberhalb eines Braunkohle- flözes	Wiechmann, 1983	
<i>Rewan Group</i> , Australien	fluviatil	Sand-, Tonsteine, Konglomerate	Sphärosiderite, Konkretionen, zementierte Horizonte	k.A.	Baker <i>et al.</i> , 1995
<i>Boss Point Formation</i> , Canada	lakustrin, fluviatil- deltatisch	Sand- und Tonstei- ne	Sphärosiderite	frühdiaagenetisch, pedoge- ne Bildungen	Browne und Kingston, 1993
<i>Boom Clay Formation</i> , Belgien	marin	siltige Tone und to- nige Silte	Konkretionen (<i>Septarien</i>), oft Calcit, mehrere konkretionen- führende Horizonte	Sulfat-Reduktion & Me- thanogenese, frühdiaage- tisch, in max. 130 m Tiefe	De Craen <i>et al.</i> , 1999b,a
<i>Bornholm Formation</i> , Dä- nemark	riesiges system	Delta- Ton-, Silt-, Sand- steine	Konkretionen, konkretionäre Lagen, sideritische Matrix	frühdiaagenetisch, vor der Kompaktion; Mix aus Meer- und Süßwasser	Christensen, 1995
Südliche Karpaten, Polen	Becken	Schiefer	mikritisch, linsenförmig, fast durchgehende Lagen	frühdiaagenetisch, or- ganisches Material, Fe-Hydroxide	Dziubinska und Narębski, 2004
Quartäre Deckschichten, NW-Deutschland	glazigen	siltig-sandige Sedi- mente	Toneisenstein-Geoden	k.A.	Elbracht, 2002
<i>Murzuq-Becken</i> , Libyen	SW- Küstenbereich	Sandsteine	Sideritizement, 4 Typen/Phasen	Süß-, Meerwasser und Mix aus Süß- und Meerwasser	El-ghali <i>et al.</i> , 2006
Maar von Deutschland	Baruth, lakustrin	k.A.	Zement, Linsen, Einzelkristalle, lagenweises Auftreten	frühdiaagenetisch, detriti- scher Fe-Eintrag	Felder und Gaupp, 2003

Fortsetzung auf nächster Seite

Übersicht von weltweit verbreiteten Sideritvorkommen, Fortsetzung.

Formation	Fazies	Sediment/Gestein	Vorkommen	Entstehung	Quelle
Sechs Seen in Mittel-Deutschland	lakustrin	k.A.	lagige Konkretionen, zementierte Schichten, Konkretionen, Einzelkristalle	frühdiagenetisch, süßwasser	Felder und Gaupp, 2006
Westfal der Penninen, England	terrestrisch	Tonschiefer und Tonsteine	Sphärosiderite und sideritische Schichten und Geodenlagen	Methanogenese	Fisher <i>et al.</i> , 1998
Eozän, <i>Friedländer Ton</i> , NO-Deutschland	marin	Tone	bis zu 1 m große Ellipsoide	frühdiagenetisch	Herrig und Ullrich, 2006
<i>Claiborne Group</i> , USA	Küstenbereich, marin	tonige Sand- und Siltsteine	Zement, konkretionäres Auftreten	frühdiagenetisch, Mix aus Süß- und Meerwasser, Bildungstemperaturen um 20°	Huggett <i>et al.</i> , 2010
Karbon & Jura, Yorkshire, England	marin & nicht-marin	Silt- & Tonsteine	Konkretionen, Ellipsoide		Hounslow, 2001
<i>Panorama Point Beds</i> , Antarktik	fluviatil, küstennah, Sumpfbiet	Sand-, Silt- & Tonsteine, Kohle	Zement & Konkretionen	Süßwasser	Krajewski <i>et al.</i> , 2010
<i>Ciechocinek Formation</i> , SW Polen	Flachwasser, Deltasysteme	Ton- & Siltsteine	Zement, Linsen, Lagen, Konkretionen, Sideritischer Tonstein	frühdiagenetisch, brackisch-marin, evtl. Süßwasser, Fe-Eintrag durch Flüsse, an organische Lagen gebunden	Leonowicz, 2007
<i>Namyang Bay</i> , Korea	lakustrin	k.A.	Körnchen, teilweise aggregierter Aufbau	frühdiagenetisch, Süßwasser, chemische Variationen teufenabhängig	Lim <i>et al.</i> , 2004
Pleistozän, Norddeutschland	marin	Tone	Ellipsoide, knollig/wulstartige Konkretionen	frühdiagenetisch	Lippmann, 1955

Fortsetzung auf nächster Seite

Übersicht von weltweit verbreiteten Sideritvorkommen, Fortsetzung.

Formation	Fazies	Sediment/Gestein	Vorkommen	Entstehung	Quelle
<i>Dakota Formation</i> , USA	fluvialtil, Überflutungsflächen	Sandsteine	Sphärosiderite	autochthon, spätdiagenetisch	Loope <i>et al.</i> , 2012
<i>Dunvegan Formation</i> , Canada	fluvialtil, Überflutungsflächen	Sande, Silte, Tone	Sphärosiderite	k.A.	McCarthy <i>et al.</i> , 1999
<i>Lebacher Schichten</i> , SW-Deutschland	lakustrin, fluvialtil	Siltsteine	<i>Lebacher Eier</i> : Ellipsoide, platte Vorkommen	frühdiaagenetisch	Müller, 2011
<i>Lebach-Gruppe</i> , SW-Deutschland	fluvialtil-lakustrin	feinklastische Steine	<i>Lebacher Eier</i> , Geoden, Linsen	frühdiaagenetisch	Stapf, 1989
<i>Guadiana Ästuar</i> , Portugal	fluvialtil, Ästuar	k.A.	Konkretionen in einer Lage	frühdiaagenetisch, Mix aus Süß- und Meerwasser	Wilamowski und Boski, 2005
<i>Czechotchowua Clay Formation</i> , Polen	marin	Tone	mehrere, teils massive Siderit-schichten, vereinzelte und lagige Konkretionen	k.A.	Zatoń <i>et al.</i> , 2009
<i>Foord Seam</i> , Kanada	lakustrin	Tonschiefer	Konkretionen: (1) in Lagen, (2) als Linsen, (3) teilweise mit Pflanzenresten	frühdiaagenetisch, Süßwasser	Zodrow und Cleal, 1999
<i>Cardium Formation</i> , Kanada	lakustrin	Sand-, Siltsteine	Lagen, Linsen, Konkretionen, Zement	frühdiaagenetisch, Mix aus Süß- und Meerwasser	Zymela, 1996

Tabelle 7.9: Ergebnisse der röntgenographischen Phasenanalyse (grau unterlegt = Toneisenstein; - = nicht nachweisbar).

	Quarz	Feldspat	Kaolinit	Illit	Smektit	Siderit	Anatas	Rutil	Hämatit	Goethit	Feroxyhit	Gips	Pyrit	Markasit	Lepidokrokit	Jarosit	Alunit	Korund	Ankerit	Rhodo-chrosit	Calcit	Opal
Profil 1_1A	20.9	2.9	22.7	27.7	22.4	1.5	1.1	0.54	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 1_1B	20.6	2.3	22.4	28.8	23.9	0.4	1.17	0.54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 1_1C	21.3	-	23.9	28.3	24.2	0.4	0.91	0.64	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 1_1D	21.9	-	23.6	27.6	25.0	-	0.94	0.63	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 1_2A	20.8	-	23.5	28.4	22.4	3.0	0.95	0.64	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 1_2B	20.8	-	22.9	28.3	24.4	1.6	1.16	0.6	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 1_2C	19.3	-	24.2	28.0	23.0	3.3	1.23	0.59	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 1_2D	19.9	-	22.6	28.8	23.9	2.3	1.18	0.57	-	-	-	-	0.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 1_3A	10.4	-	19.0	21.2	-	49.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 1_3B	6.8	-	10.9	16.2	-	66.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 1_3C	6.5	-	11.9	11.3	-	70.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 1_3D	8.7	-	8.5	15.9	-	67.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 1_4A	9.1	-	16.0	16.9	-	58.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 1_4B	8.0	-	11.9	16.6	-	63.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 1_4C	7.2	-	12.3	16.3	-	64.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 1_4D	7.2	-	10.7	15.6	-	66.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 1_5A	21.1	-	23.3	26.2	23.7	3.9	0.85	0.62	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 1_5B	22.0	-	23.3	28.6	23.8	0.5	1.03	0.47	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 1_5C	21.3	-	22.1	26.1	24.1	4.2	0.87	0.66	-	-	-	-	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 1_6A	21.7	-	22.5	27.4	26.3	0.2	0.94	0.58	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 1_6B	23.0	-	22.9	27.1	25.3	-	0.89	0.51	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 1_6C	22.2	-	22.5	27.6	26.0	-	0.88	0.61	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 1_6D	22.4	-	22.1	27.4	26.5	-	1.09	0.59	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 2_1A	23.0	-	23.8	25.1	24.3	2.1	1.04	0.63	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 2_1B	23.1	-	22.8	22.4	25.5	4.4	1.15	0.66	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 2_1C	28.9	-	21.2	23.3	22.4	2.7	0.9	0.64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 2_1D	11.7	-	28.5	28.4	29.9	-	1.18	0.48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 2_1E	17.2	-	23.0	25.6	27.3	5.3	0.75	0.64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 2_2A	19.5	-	21.8	23.8	18.3	4.3	1.05	0.80	10.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 2_2B	13.4	-	17.5	20.5	21.6	25.6	0.82	0.52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 2_2B_Ton	14.0	-	18.0	19.3	23.8	23.1	0.84	0.56	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 2_2B_TES	10.6	-	15.2	20.2	14.8	38.0	0.68	0.54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 2_2C	15.5	-	20.5	23.2	26.0	13.2	0.95	0.52	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 2_2D	14.3	-	18.3	20.6	23.3	21.9	0.81	0.52	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 2_2E	14.0	-	18.1	21.0	23.9	21.5	0.81	0.46	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 2_2F	16.3	-	21.1	23.3	23.1	14.3	0.82	0.63	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 2_3A	6.3	-	15.9	2.2	-	75.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 2_3B	3.3	-	7.7	12.3	-	72.4	-	4.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 2_3C	6.6	-	13.5	16.8	-	63.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 2_3D	4.8	-	9.4	1.0	-	82.2	-	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 2_3E	4.2	-	9.4	8.2	-	76.1	-	2.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 2_4A	3.0	-	8.6	11.0	-	77.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 2_4B	3.8	-	8.4	10.8	-	76.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 2_4C	4.7	-	10.8	-	-	80.1	-	4.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 2_4D	5.4	-	10.4	14.5	-	69.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 2_5A	20.2	-	23.4	28.0	22.9	3.5	0.83	0.62	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 2_5B	21.4	-	24.6	26.9	23.7	1.9	0.91	0.66	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 2_5C	17.6	-	21.3	23.9	22.1	13.3	0.9	0.67	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 2_5D	13.5	-	14.7	20.5	19.2	29.2	0.67	0.47	1.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 2_5E	19.6	-	23.5	29.0	25.2	1.2	0.99	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

	Quarz	Feldspat	Kaolinit	Illit	Smektit	Siderit	Anatas	Rutil	Hämatit	Goethit	Feroxyhit	Gips	Pyrit	Markasit	Lepidokrokit	Jarosit	Alunit	Korund	Ankerit	Rhodo-chrosit	Calcit	Opal
Referenzprofil_R1A	69.3	-	6.8	7.1	14.6	-	0.4	0.44	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5	-	-	-	-
Referenzprofil_R1B	59.4	-	10.4	9.9	17.3	-	0.52	0.33	-	-	-	0.4	0.3	-	-	-	-	1.1	-	-	-	-
Referenzprofil_R1C	57.2	-	11.6	15.3	13.5	-	0.63	0.44	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.4	-	-	-	-
Referenzprofil_R2A	55.7	-	11.8	16.0	14.2	-	0.57	0.95	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.8	-	-	-	-
Referenzprofil_R2B	21.2	-	24.2	23.5	27.8	-	1.1	0.64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.7	-	-	-	-
Referenzprofil_R2C	24.0	-	19.8	24.9	27.4	-	1.24	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-
Referenzprofil_R3	23.1	2.4	22.0	25.7	24.0	-	0.92	0.58	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.4	-	-	-	-
Referenzprofil_R4	24.4	2.6	20.9	27.0	22.5	-	0.85	0.58	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.3	-	-	-	-
Referenzprofil_R5	22.7	2.6	19.9	27.8	24.2	-	0.94	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.3	-	-	-	-
Referenzprofil_R6A	31.4	2.3	19.4	19.0	26.1	-	1.0	0.47	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Referenzprofil_R6B	44.5	1.8	15.2	13.3	23.6	-	1.01	0.51	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Referenzprofil_R6C	47.8	-	15.3	11.2	23.9	-	1.02	0.51	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Referenzprofil_R7	51.2	2.9	10.5	8.7	25.2	-	0.54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-
Referenzprofil_R8	54.6	3.2	8.7	8.2	23.5	-	0.46	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.4	-	-	-	-
Referenzprofil_R9	56.8	4.0	7.8	9.7	20.2	-	0.48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-
Referenzprofil_R10	90.8	4.0	4.1	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Referenzprofil_R11	10.8	-	12.0	1.7	-	54.2	-	-	-	8.4	-	-	-	-	12.9	-	-	-	-	-	-	-
Referenzprofil_R11B1	89.9	10.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Referenzprofil_R11B2	70.1	10.0	10.1	7.7	-	-	-	-	-	-	-	2.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Referenzprofil_R11B3	56.6	6.7	9.7	2.9	23.4	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Referenzprofil_R11B4	85.5	9.6	-	4.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Referenzprofil_R12	11.7	0.7	6.4	11.4	-	67.4	-	-	1.7	-	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-	-	-
Profil 3_1	29.0	2.4	15.7	24.5	25.5	1.0	0.75	0.47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_2	17.7	2.2	17.0	25.5	25.1	10.4	0.90	0.52	0.4	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_2_TES	4.1	-	-	1.5	-	73.9	-	-	9.8	9.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_2_Ton	18.3	2.3	17.7	26.5	26.1	7.8	0.94	0.54	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_3	19.3	2.2	19.5	26.2	31.1	0.4	0.86	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_3_TES	5.83	2.17	10.9	-	-	62.4	-	-	8.2	7.7	-	-	-	-	-	-	-	1.59	-	-	-	-
Profil 3_3_Ton	19.4	2.2	19.5	26.4	31.3	-	0.86	0.44	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_4	21.6	-	16.6	25.7	28.1	6.6	0.84	0.64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_4_TES	11.51	2.95	9.28	1.85	10.8	56.2	-	-	3.5	3.0	-	-	0.3	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_4_Ton	21.7	-	16.7	25.9	28.2	6.2	0.85	0.47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_5	29.9	2.2	17.4	22.2	26.2	0.8	0.87	0.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_6	14.0	-	10.9	18.6	-	53.0	-	0.53	2.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_7	30.8	-	16.5	21.1	26.5	-	0.72	0.47	-	-	-	0.6	-	-	-	1.5	-	-	-	-	-	-
Profil 3_8	35.2	-	14.2	23.2	24.0	2.4	0.68	0.39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_9	32.0	2.6	15.8	20.2	25.5	-	0.69	0.41	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.2	1.5	-	-	-	-
Profil 3_10	33.6	2.7	15.6	22.7	22.3	2.1	0.72	0.44	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_11_TES	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_11_Ton	32.5	2.5	15.3	21.3	23.5	3.6	0.83	0.42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_12	31.5	2.5	15.7	20.3	24.8	0.2	0.67	0.40	0.22	0.6	-	1.49	-	-	-	0.53	-	-	-	0.3	-	-
Profil 3_12_TES	12.6	-	10.7	17.4	-	8.8	-	-	8.42	21.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12.8	1.7	-
Profil 3_12_Ton	32.0	2.6	15.8	20.4	25.5	-	0.69	0.41	-	-	-	1.53	-	-	-	0.54	-	-	-	-	-	-
Profil 3_13	24.6	-	20.7	28.2	21.8	2.8	0.73	0.73	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_14	27.8	-	19.7	26.4	24.6	-	0.97	0.68	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_15	14.2	-	23.0	31.6	25.6	5.8	0.84	0.58	0.3	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_15_TES	4.5	-	2.97	14.4	-	68.6	-	-	4.88	3.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_15_Ton	14.8	-	24.3	30.5	27.3	1.6	0.90	0.62	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_16	18.0	-	23.1	26.1	25.2	4.7	0.98	0.62	0.3	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4	-	-
Profil 3_16_TES	6.53	-	12.4	1.7	-	46.81	-	-	8.09	11.9	-	-	-	-	0.93	-	-	-	-	9.6	0.6	-
Profil 3_16_Ton	18.5	-	23.5	27.1	26.2	3.0	1.02	0.64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

	Quarz spat	Feld- spat	Kaolinit	Illit	Smektit	Siderit	Anatas	Rutil	Hämatit	Goethit	Feroxy- hit	Gips	Pyrit	Markasit	Lepido- krokitt	Jarosit	Alunit	Korund	Ankerit	Rhodo- chrosit	Calcit	Opal
Profil 3_17	23.6	-	20.7	24.9	24.2	3.4	0.98	0.60	0.1	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_17_TES	9.23	-	8.3	6.11	-	22.6	-	-	5.9	8.3	0.9	-	-	-	-	-	-	23.0	-	-	0.4	-
Profil 39_17_Ton	23.8	-	21.0	24.1	24.8	4.2	1.02	0.63	-	-	-	-	0.3	-	0.2	-	-	-	-	-	35.6	-
Profil 3_18	32.8	-	17.1	23.1	21.1	2.4	0.75	0.65	0.4	0.6	0.1	-	-	-	0.3	-	-	-	-	0.6	-	
Profil 3_18_TES	4.74	-	9.7	-	-	48.0	-	-	9.8	13.8	1.4	-	-	-	6.6	-	-	-	-	5.4	0.7	
Profil 3_18_Ton	34.1	-	17.4	24.2	22.1	0.3	0.78	0.68	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	0.4	-	
Profil 3_19	14.4	-	26.1	27.2	29.1	-	1.33	0.66	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	
Profil 3_20	7.0	-	27.4	28.9	32.8	-	0.9	0.57	-	-	-	0.5	-	-	-	1.0	-	1.1	-	-	-	
Profil 3_21	11.3	-	25.5	28.9	31.2	-	1.22	0.66	-	-	-	0.4	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	
Profil 3_22	20.1	-	23.4	26.7	26.2	-	1.6	0.89	-	-	-	0.6	-	-	-	0.6	-	-	-	-	-	
Profil 3_23	4.8	-	24.8	31.9	36.7	-	1.16	0.53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_24	4.3	-	24.8	31.7	36.3	-	1.17	0.54	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_25	6.5	-	25.5	29.8	33.6	-	1.12	0.53	-	-	-	1.3	-	-	-	1.5	-	-	-	-	-	
Profil 3_26	7.5	-	24.8	31.4	34.1	-	1.06	0.54	-	-	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_27	7.9	-	21.5	31.8	37.0	-	1.17	0.54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_28	13.5	-	21.9	30.6	32.4	-	1.02	0.62	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_29	20.1	-	21.8	28.0	26.4	-	1.2	0.78	-	-	-	0.9	-	-	-	0.9	-	-	-	-	-	
Profil 3_30	15.3	-	20.9	26.4	31.0	0.3	1.37	0.62	-	-	-	0.8	0.5	-	-	2.8	-	-	-	-	-	
Profil 3_31	18.5	-	24.8	28.8	25.9	0.2	1.12	0.66	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_32	20.1	-	23.7	27.2	25.7	1.8	0.97	0.73	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_33	12.3	1.5	22.3	24.8	22.7	13.4	0.80	0.51	0.9	0.3	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4	-	
Profil 3_33_TES	7.3	1.6	1.4	-	-	77.8	-	-	6.5	2.0	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	2.6	-	
Profil 3_33_Ton	13.1	1.5	25.6	28.7	26.3	3.3	0.93	0.59	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_34	10.0	-	25.8	34.0	28.6	-	1.17	0.62	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_35	18.1	-	24.1	28.5	27.6	-	1.13	0.66	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_36	16.7	-	25.3	28.0	28.4	-	0.97	0.68	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_37	14.1	-	26.4	24.5	27.7	5.8	0.99	0.61	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Profil 39_38	12.4	-	27.3	25.4	29.4	4.2	0.93	0.57	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_39	9.7	-	26.1	30.0	32.3	-	1.02	0.58	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_40	9.7	-	25.3	31.1	32.3	-	1.02	0.63	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_41	13.1	-	27.0	27.2	26.8	4.3	1.04	0.63	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_42	21.3	-	22.1	27.2	25.9	0.8	0.93	0.54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_43	11.9	-	15.7	17.6	13.9	33.4	0.56	0.39	3.1	2.6	0.4	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_43_TES	2.8	-	2.1	7.6	-	73.5	-	-	7.1	5.8	0.9	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_43_Ton	19.1	-	26.4	25.4	24.8	1.8	1.0	0.69	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_44	17.4	-	25.7	27.5	25.7	2.0	1.2	0.59	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_45	24.2	-	22.5	24.4	23.3	3.3	0.99	0.76	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_46	19.1	-	21.8	23.6	28.1	5.2	1.19	0.63	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_47	19.2	-	23.9	29.7	25.8	-	1.01	0.62	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_48	20.0	-	22.8	29.1	24.4	1.1	0.83	0.64	-	-	-	0.4	-	0.8	-	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_49	9.0	-	24.0	29.2	29.9	5.1	1.04	0.54	0.7	0.2	0.2	-	0.8	-	-	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_49_TES	3.78	2.32	10.4	8.6	11.1	52.7	-	-	5.4	3.5	1.1	-	0.6	-	0.4	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_49_Ton	9.3	-	24.7	30.9	31.6	1.3	1.09	0.58	-	-	-	-	0.8	-	-	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_50	7.8	-	20.9	21.6	22.1	22.2	0.80	0.37	3.8	1.0	1.0	-	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_50_TES	6.88	-	10.2	-	-	59.3	-	-	15.45	4.2	3.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_50_Ton	8.1	-	24.4	28.6	29.2	10.1	1.06	0.5	-	-	-	-	0.9	-	-	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_51	10.6	-	24.7	31.1	31.1	-	1.13	0.52	-	-	-	0.8	-	-	-	0.6	-	-	-	-	-	
Profil 3_52	19.5	-	23.9	29.1	25.1	0.4	1.04	0.59	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_53	8.7	-	23.8	29.9	32.8	0.7	1.12	0.47	-	-	-	0.4	1.0	1.1	-	0.5	-	-	-	-	-	
Profil 3_54	12.0	-	19.3	16.9	20.1	24.6	0.80	0.43	4.3	1.1	0.3	-	0.1	-	0.1	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_54_TES	2.3	-	11.3	1.8	-	65.5	-	-	12.6	4.7	1.5	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	
Profil 3_54_Ton	14.9	-	21.7	21.4	26.1	12.3	1.04	0.56	1.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

	Quarz	Feld- spat	Kaolinit	Illit	Smektit	Siderit	Anatas	Rutil	Hämatit	Goethit	Feroxy- hit	Gips	Pyrit	Markasit	Lepido- krokot	Jarosit	Alunit	Korund	Ankerit	Rhodo- chrosit	Calcit	Opal
Profil 3_55	15.0	-	16.1	18.0	12.1	11.1	0.50	0.53	20.1	7.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_55_TES	2.0	-	-	-	-	35.4	-	-	15.0	47.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_55_Ton	21.6	-	24.0	23.8	20.5	6.7	1.10	0.72	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_56	20.5	-	26.1	25.4	24.7	-	1.09	0.66	-	-	-	0.5	-	-	-	1.1	-	-	-	-	-	-
Profil 3_57	17.7	-	26.8	26.6	25.9	-	1.0	0.67	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_58	19.5	-	24.9	29.1	21.9	3.2	0.82	0.75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_59	17.9	-	23.3	30.2	22.3	3.9	0.88	0.56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_60	13.0	-	14.9	19.0	13.9	20.5	0.52	0.47	4.9	8.5	2.5	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_60_TES	7.8	-	9.3	14.8	5.25	33.6	0.24	0.24	8.3	15.2	4.7	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_60_Ton	20.8	-	23.0	25.8	23.9	4.2	0.92	0.81	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_61	23.0	-	23.1	26.9	21.9	3.4	0.93	0.71	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_62	30.7	-	24.6	22.7	22.3	2.8	0.86	0.67	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_63	18.9	-	21.0	26.1	26.9	4.9	0.89	0.72	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_64	25.2	-	21.1	25.2	24.8	1.8	1.19	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_65	36.5	-	18.4	19.2	21.3	-	1.24	0.76	-	-	-	0.8	-	-	-	1.8	-	-	-	-	-	-
Profil 3_66	27.8	-	24.1	22.9	23.1	-	0.97	0.54	-	-	-	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_67	25.2	-	23.2	24.0	24.0	-	1.02	0.6	-	-	-	-	-	-	-	1.7	-	-	-	-	-	-
Profil 3_68	18.9	-	20.8	22.5	19.6	10.4	1.05	0.7	4.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_68_TES	4.9	-	11.2	-	-	57.2	-	-	18.5	8.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_68_Ton	19.0	-	20.6	23.7	19.6	10.6	1.06	0.79	4.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_69	20.7	-	24.6	25.8	24.6	2.2	1.04	0.7	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_70	20.0	-	26.1	28.9	22.9	0.4	0.93	0.69	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_71	19.3	-	23.5	28.2	23.9	1.1	1.0	0.73	12.0	4.0	-	-	-	-	-	0.9	-	-	-	-	-	-
Profil 3_71_TES	9.8	-	7.5	28.9	-	17.8	-	-	26.7	8.4	-	-	-	-	0.9	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_71_Ton	19.7	-	24.2	28.2	25.0	0.3	1.05	0.76	-	-	-	-	-	-	-	0.9	-	-	-	-	-	-
Profil 3_72	16.0	-	21.1	26.9	30.1	-	1.33	0.76	-	-	-	0.6	0.9	-	-	2.4	-	-	-	-	-	-
Profil 3_73	17.9	-	24.7	28.6	26.1	-	1.21	0.61	-	-	-	-	-	-	-	0.9	-	-	-	-	-	-
Profil 3_74	8.9	-	26.9	31.5	30.0	-	1.0	0.56	-	-	-	0.8	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-
Profil 3_75	6.2	-	26.2	31.7	33.8	-	1.20	0.51	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_76	3.8	-	25.6	33.1	36.0	-	1.18	0.49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_77	5.2	-	27.8	32.0	33.1	-	1.10	0.47	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_78	5.8	-	29.5	31.5	31.2	-	1.11	0.47	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_79	12.9	-	25.4	30.9	27.7	-	1.23	0.79	-	-	-	0.3	-	-	-	0.8	-	-	-	-	-	-
Profil 3_80	16.2	-	24.7	33.6	23.9	-	0.92	0.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_84	55.5	6.7	16.3	20.0	-	-	0.44	0.34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.8	-	-	-	-
Profil 3_85	86.8	12.4	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Referenz 100609_1_1	7.8	-	6.0	17.7	-	60.7	-	0.55	3.0	2.4	1.4	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-
Referenz 100609_1_2	4.8	1.5	5.0	17.8	-	52.7	-	-	8.4	6.9	3.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Referenz 100609_1_3	3.4	-	3.4	6.8	-	68.3	-	-	10.2	7.1	0.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Referenz 100609_2_1	13.7	6.8	8.9	14.4	-	55.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Referenz 100609_2_2	12.6	2.8	12.7	7.6	-	64.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Referenz 100609_2_3	8.9	1.0	6.5	2.4	-	81.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Referenz 100609_3_1	15.9	1.2	11.0	6.2	-	65.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Referenz 100609_3_2	12.4	-	10.2	5.1	-	72.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Referenz 100609_3_3	9.9	-	7.9	3.3	-	78.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Referenz 100609_3_4	8.5	-	12.2	7.9	-	65.5	-	-	6.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Referenz 100609_3_5	11.2	1.0	8.6	7.2	-	71.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Referenz 100609_3_6	15.4	2.2	11.6	9.0	-	61.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Referenz 100609_3_7	14.7	1.2	8.7	5.7	3.8	56.2	-	-	10.0	7.4	2.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Referenz 100609_4	1.3	-	1.4	-	-	50.9	-	-	29.8	7.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.6

	Quarz	Feld- spat	Kaolinit	Illit	Smektit	Siderit	Anatas	Rutil	Hämatit	Goethit	Feroxy- hit	Gips	Pyrit	Markasit	Lepido- krokkit	Jarosit	Alunit	Korund	Ankerit	Rhodo- chrosit	Calcit	Opal
Profil 4_17A	84.1	10.0	4.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_17B	64.1	7.8	14.2	13.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-	-
Profil 4_17C	84.1	10.0	4.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-
Profil 4_17D	44.9	5.2	8.3	9.1	14.5	4.9	-	-	-	5.5	-	-	-	-	7.8	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_17C	84.1	10.0	4.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-
Profil 4_17	47.8	-	15.3	11.2	23.9	-	1.02	0.51	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_17C	84.1	10.0	4.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-
Profil 4_18A_Ton	22.7	3.6	17.2	26.0	27.9	-	1.20	0.69	-	-	-	0.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_18A_TES	4.8	2.3	4.3	2.9	7.5	75.1	-	-	-	3.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_18B	4.8	2.1	4.6	3.1	7.1	74.9	-	-	-	3.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_18C	2.0	-	4.9	2.9	-	84.9	-	-	-	4.8	-	-	-	-	0.3	-	-	1.3	-	-	-	-
Profil 4_18D_Ton	13.3	1.9	21.7	25.6	25.9	9.5	0.79	0.60	-	-	-	0.2	0.4	-	0.8	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_18D_TES	2.7	-	1.9	7.9	3.8	78.9	-	-	-	4.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_19A	23.9	2.0	20.0	22.7	25.5	1.3	0.80	0.62	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.3	-	-
Profil 4_19B	4.3	-	15.0	-	-	80.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_19C	3.0	-	4.9	5.0	9.3	76.6	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_20A	30.0	2.2	18.5	23.7	24.0	-	0.9	0.58	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_20B	21.1	1.3	18.8	23.6	26.4	6.4	1.13	0.58	-	-	-	-	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_20C	30.0	2.2	18.5	23.7	24.0	-	0.90	0.58	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_20D	21.1	1.3	18.8	23.6	26.4	6.4	1.13	0.58	-	-	-	-	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_20E	30.0	2.2	18.5	23.7	24.0	-	0.90	0.58	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_21A	13.0	2.9	21.7	37.5	22.7	-	1.54	0.64	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_21B	27.1	-	23.0	21.2	19.7	6.0	1.14	0.91	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_21C	15.1	2.3	14.3	20.6	21.9	23.7	1.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_22A	19.1	-	23.5	27.5	28.2	-	1.17	0.64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_22B	19.0	-	25.8	27.4	25.5	-	1.06	0.57	-	-	-	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_22C	14.1	-	24.5	26.8	31.8	-	1.23	0.68	-	-	-	0.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_22D	13.8	-	23.6	29.1	29.2	-	1.49	0.64	-	-	-	1.4	-	-	-	0.8	0.5	-	-	-	-	-
Profil 4_23	4.0	-	21.1	33.4	39.6	-	1.05	0.47	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_24	9.3	-	23.8	39.2	25.6	-	1.48	0.67	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_25M	17.0	-	25.3	29.0	24.7	2.5	0.98	0.68	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_25N	11.1	-	27.2	28.4	31.3	-	1.13	0.54	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_26A	12.1	-	24.0	32.0	30.3	-	1.05	0.58	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_26B	11.5	-	25.5	30.2	27.5	3.9	0.79	0.66	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_27A	18.3	-	27.4	25.5	26.9	-	1.22	0.72	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-
Profil 4_27B	18.3	-	27.4	25.5	26.9	-	1.22	0.72	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-
Profil 4_27C	18.3	-	27.4	25.5	26.9	-	1.22	0.72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_27D	18.3	-	27.4	25.5	26.9	-	1.22	0.72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_28A	10.5	-	25.4	30.0	30.8	1.4	1.12	0.55	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_28B	10.4	-	21.2	27.2	30.5	8.5	0.87	0.57	-	-	-	-	0.5	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_29A	11.3	-	27.2	28.8	28.4	1.9	0.83	0.64	-	-	-	-	0.4	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_29B	10.9	1.5	25.7	27.4	28.9	3.6	1.03	0.56	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_30A	16.2	-	25.2	35.2	19.7	1.3	1.75	0.74	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_30B	17.7	-	25.9	28.1	24.2	1.2	0.95	0.79	-	-	-	-	0.8	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_30C	14.8	-	25.9	27.1	24.5	5.7	0.87	0.61	-	-	-	-	0.8	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_30B	17.7	-	25.9	28.1	24.2	1.2	0.95	0.79	-	-	-	-	0.8	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_30D	14.6	-	26.4	29.1	28.2	1.3	1.0	0.63	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_31A	20.9	-	26.5	27.6	22.4	-	1.03	0.68	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_31B	20.8	-	26.5	26.8	22.3	1.9	0.91	0.81	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_31C	20.9	-	26.5	27.6	22.4	-	1.03	0.68	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_31D_Ton	15.6	-	24.3	27.7	26.6	4.1	1.04	0.63	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_31D_TES	4.6	-	6.0	15.3	8.4	59.3	-	-	-	5.9	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-

	Quarz	Feld- spat	Kaolinit	Illit	Smektit	Sident	Anatas	Rutil	Hämatit	Goethit	Feroxy- hit	Gips	Pyrit	Markasit	Lepido- krok	Jarosit	Alunit	Korund	Ankerit	Rhodo- chrosit	Calcit	Opal
Profil 4_31E	17.7	-	25.6	30.7	24.2	0.4	0.89	0.69	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_31F	22.3	-	25.7	28.8	21.8	-	0.80	0.68	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_31G	20.4	-	26.0	27.2	23.0	0.6	1.15	0.71	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_31H	27.1	-	21.0	22.3	21.4	6.2	1.06	0.68	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_32A	24.6	-	20.5	22.9	22.4	8.4	0.66	0.59	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_32B	26.5	-	15.9	19.7	17.9	15.4	0.65	0.58	-	2.6	-	-	-	-	0.9	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_32A	24.6	-	20.5	22.9	22.4	8.4	0.66	0.59	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_33A	25.6	-	18.1	19.8	21.3	13.6	0.83	0.58	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_33B	25.3	-	24.3	27.4	20.2	1.6	0.79	0.68	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_34	25.6	-	18.1	19.8	21.3	13.6	0.83	0.58	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_35A	20.7	-	24.3	29.7	22.0	-	0.86	0.66	-	-	-	0.6	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_35B	25.3	-	24.3	27.4	20.2	1.6	0.79	0.68	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_35C	15.2	-	17.2	18.2	17.2	22.2	0.86	0.61	-	4.4	-	-	1.0	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_35D	4.1	-	11.5	-	-	43.4	-	-	11.9	18.9	-	-	-	-	10.2	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_36	16.2	-	27.2	29.5	24.9	-	0.95	0.62	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_37A	12.7	-	19.1	46.2	20.3	-	0.85	0.65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_37C	4.7	-	26.2	32.0	35.6	-	1.07	0.48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_37A	9.3	-	32.0	37.5	16.1	-	1.21	0.63	-	-	-	0.9	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_37D	5.9	-	23.8	27.5	31.6	-	0.90	0.47	-	-	-	2.1	3.3	2.7	-	1.8	-	-	-	-	-	-
Profil 4_37B	4.7	-	26.2	32.0	35.6	-	0.11	0.48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_38A	15.3	-	25.8	35.6	21.3	-	1.40	0.71	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 4_38B	14.2	-	28.6	30.5	25.0	-	1.14	0.74	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_1	18.0	-	17.8	30.5	32.3	-	0.82	0.66	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_2A	24.1	3.2	17.7	29.2	24.3	-	0.75	0.71	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_2B	18.0	-	17.8	30.5	32.3	-	0.82	0.66	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_2D	23.2	3.6	17.5	29.2	25.1	-	0.89	0.62	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_2C	87.3	6.1	1.2	-	4.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_2	23.2	3.6	17.5	29.2	25.1	-	0.89	0.62	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_3	14.7	2.8	17.8	32.4	29.2	-	0.89	0.57	-	-	-	1.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_4	17.7	3.1	19.8	33.9	23.8	-	1.22	0.53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_5	20.4	2.7	19.0	29.9	26.7	-	0.72	0.64	-	-	-	0.72	0.64	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_6	16.5	2.5	18.5	32.1	28.8	-	0.92	0.72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_7A	65.0	6.3	12.7	14.1	-	0.4	0.20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_7B	47.8	5.9	10.6	14.6	18.9	0.9	0.41	0.38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-
Profil 5_7C	38.4	5.1	14.0	19.8	18.4	2.1	0.50	0.36	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	0.9	-	-	-
Profil 5_7D	63.6	5.9	6.6	9.1	12.5	0.4	0.20	-	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-	1.5	-	-	-	-
Profil 5_7E_Ton	39.1	4.1	11.3	19.0	23.1	1.8	0.55	0.47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-
Profil 5_7E_TES	29.6	4.6	12.3	4.3	29.5	13.0	0.73	-	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-	-	0.9	-	-	-
Profil 5_8A	13.6	3.0	7.1	13.5	11.3	39.2	-	-	-	7.4	0.7	-	-	-	4.2	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_8B	35.6	4.4	12.6	19.9	22.1	2.0	0.70	0.49	-	-	-	-	-	-	0.4	-	-	-	1.0	-	-	-
Profil 5_8C	67.2	6.4	6.2	9.6	11.2	-	0.20	0.20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_8D	27.2	4.4	9.7	21.0	17.6	18.7	0.51	0.35	-	-	-	-	-	-	0.7	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_8E	57.3	6.6	8.3	19.7	7.5	-	0.20	0.55	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_8F	32.3	4.2	13.4	27.2	16.9	4.5	0.54	0.55	-	-	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_8G	61.6	7.0	6.7	15.1	8.0	0.1	0.30	0.20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.7	-	-	-	-
Profil 5_8H	38.6	4.4	10.8	21.5	18.1	1.6	0.59	0.40	-	-	-	-	-	-	2.1	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_8I	32.3	4.2	13.4	27.2	16.9	4.5	0.54	0.55	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_8J	61.6	7.0	6.7	15.1	8.0	0.1	0.30	0.20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_8K	38.6	4.4	10.8	21.5	18.1	1.6	0.59	0.40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_9A	33.4	6.5	14.0	30.9	13.0	2.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_9B	37.7	3.9	11.7	22.7	18.9	4.1	0.60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-
Profil 5_9C	47.6	5.2	8.8	19.2	15.2	3.4	0.34	0.46	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

	Quarz	Feld- spat	Kaolinit	Illit	Smektit	Siderit	Anatas	Rutil	Hämatit	Goethit	Feroxy- hit	Gips	Pyrit	Markasit	Lepido- krokitt	Jarosit	Alunit	Korund	Ankerit	Rhodo- chrosit	Calcit	Opal
Profil 5_9D	3.2	-	7.9	19.8	12.1	43.6	0.30	-	6.5	5.3	-	-	0.6	-	0.7	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_9E	39.6	4.0	12.2	23.2	18.3	1.7	0.78	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	.0
Profil 5_9F	31.1	3.7	13.3	31.3	13.5	5.4	0.92	0.58	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_9E	39.6	4.0	12.2	23.2	18.3	1.7	0.78	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_9G	31.9	3.7	12.7	23.7	19.0	8.4	0.69	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_9E	39.6	4.0	12.2	23.2	18.3	1.7	0.78	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_10A	58.3	5.4	15.4	18.6	-	0.8	0.51	0.47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.7	-	-	-	-
Profil 5_10B	27.6	2.8	12.3	26.5	23.8	3.8	0.65	-	-	-	-	-	-	-	2.6	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_10C	54.3	4.4	10.1	14.4	14.1	0.4	0.46	0.34	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_10D	25.2	5.2	15.8	28.4	21.3	2.3	1.0	0.64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_10E	27.6	2.8	12.3	26.5	23.8	3.8	0.65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_10F	25.2	5.2	15.8	28.4	21.3	2.3	1.0	0.64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_11A	25.0	2.5	13.9	27.1	23.8	2.0	0.66	0.61	-	-	-	-	-	-	4.6	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_11B	60.0	4.7	8.5	11.6	12.8	0.3	0.48	0.38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.9	-	-	-	-
Profil 5_11C	25.0	2.5	13.9	27.1	23.8	2.0	0.66	0.61	-	-	-	-	-	-	4.6	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_11D	40.1	3.8	12.4	22.7	20.2	0.2	0.84	0.54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 5_11E	35.4	3.6	12.2	22.2	24.2	-	0.77	0.45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 6_1	33.2	3.9	12.5	22.8	24.5	0.7	0.72	0.44	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 6_2	37.2	3.9	12.5	20.8	23.5	0.7	0.72	0.44	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 6_3	46.2	4.9	11.8	17.2	19.1	-	0.53	0.34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 6_4	63.5	5.7	6.3	9.4	12.6	-	-	0.27	-	-	-	0.5	-	1.1	-	0.5	-	0.3	-	-	-	-
Profil 6_5	38.6	3.6	10.1	19.0	22.4	3.0	0.45	0.32	-	-	-	-	-	-	2.7	-	-	-	-	-	-	-
Profil 6_6	47.6	5.2	15.8	18.2	11.5	0.4	0.6	0.57	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-
Profil 6_7	39.0	5.3	14.1	26.4	13.5	-	0.93	0.52	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-
Profil 6_8	28.8	4.8	10.2	29.8	13.5	7.4	-	-	-	-	-	-	-	-	5.5	-	-	-	-	-	-	-
Profil 6_9	50.3	4.9	10.1	16.0	17.6	-	0.47	0.20	-	-	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-
Profil 6_10	31.7	3.6	15.8	24.2	23.2	0.4	0.70	0.55	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 6_11	10.9	-	12.9	32.6	26.5	8.3	0.71	0.34	-	-	-	-	-	-	7.7	-	-	-	-	-	-	-
Profil 6_12	10.7	3.1	13.8	37.7	17.2	7.7	0.83	0.66	-	-	-	-	-	-	8.5	-	-	-	-	-	-	-
Profil 6_13A	38.2	4.5	14.1	20.0	22.2	-	0.67	0.37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 6_13	17.8	3.1	13.8	25.4	22.6	6.4	0.75	0.27	-	-	-	-	-	-	10.0	-	-	-	-	-	-	-
Profil 6_14	33.8	3.6	11.3	21.0	24.6	2.0	0.59	0.43	-	-	-	-	-	-	2.7	-	-	-	-	-	-	-
Profil 6_15	40.9	4.7	12.1	19.0	21.6	0.4	0.48	0.39	-	-	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-
Profil 6_16	33.2	3.3	11.5	20.3	26.4	1.8	0.49	0.41	-	-	-	-	-	-	2.4	-	-	-	-	-	-	-
Profil 6_16A	12.2	4.7	10.7	42.6	28.2	-	0.92	0.59	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 6_17	45.9	5.0	10.9	17.3	19.4	0.4	0.54	0.32	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-
Profil 6_18	47.4	4.4	11.4	18.1	17.4	0.4	0.4	0.55	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 6_19	12.7	2.7	11.4	32.0	19.1	14.7	0.86	0.63	-	-	-	-	-	-	6.1	-	-	-	-	-	-	-
Profil 6_19A	35.9	4.4	12.9	30.0	13.1	1.4	0.97	0.78	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-
Profil 6_20	3.2	-	5.9	18.6	-	72.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 6_24	17.2	3.4	14.5	34.1	22.5	6.7	1.21	0.63	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 6_25	12.8	4.6	10.5	42.2	28.5	-	0.81	0.57	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 6_26	12.8	4.6	10.6	41.9	28.8	-	0.81	0.57	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 6_27	16.7	3.6	13.4	36.1	28.3	0.3	0.85	0.5	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-
Profil 6_28	13.2	5.0	10.4	42.9	27.0	-	0.89	0.56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 6_29	9.8	-	11.5	29.2	26.1	13.5	0.60	0.40	-	-	-	-	-	-	8.8	-	-	-	-	-	-	-
Profil 6_30	9.4	3.2	12.8	34.0	17.3	13.8	0.71	0.63	-	-	-	-	-	-	8.2	-	-	-	-	-	-	-
Profil 6_31	11.8	5.2	11.4	51.7	17.9	-	1.38	0.75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 7_1A	27.7	2.3	15.6	25.2	24.0	3.5	1.06	0.74	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 7_1B	26.1	2.7	16.0	21.5	20.0	12.7	0.49	0.65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 7_1C	38.6	2.8	13.6	20.6	21.6	0.9	0.84	0.65	-	-	-	0.6	-	-	-	0.7	0.9	-	-	-	-	-
Profil 7_1D	11.2	-	4.6	14.2	-	61.0	-	-	-	9.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

	Quarz	Feld- spat	Kaolinit	Illit	Smektit	Siderit	Anatas	Rutil	Hamatit	Goethit	Feroxy- hit	Gips	Pyrit	Markasit	Lepido- krokot	Jarosit	Alunit	Korund	Ankerit	Rhodo- chrosit	Calcit	Opal
Profil 7_2A_Ton	30.4	4.0	25.8	38.0	-	-	1.04	0.80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 7_2A_TES	32.0	-	23.7	31.5	-	1.2	1.19	0.93	-	7.3	-	-	-	-	1.9	-	-	-	-	-	-	-
Profil 7_2B	6.0	-	8.9	14.1	-	41.5	-	5.7	20.1	1.5	1.1	-	-	-	1.1	-	-	-	-	-	-	-
Profil 7_2C	26.2	-	20.3	27.0	23.7	-	0.82	0.71	-	-	-	0.5	0.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 7_3A	24.7	4.1	6.9	3.8	4.9	46.2	0.29	0.4	-	7.9	-	-	-	-	0.7	-	-	-	-	-	-	-
Profil 7_3B	53.8	4.5	10.2	13.5	17.2	-	0.73	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 7_3C	58.0	5.7	11.4	10.3	13.6	-	0.45	0.30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 7_3D	63.6	5.9	15.8	13.9	-	-	0.37	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-
Profil 7_3E	28.7	4.2	9.7	9.4	-	43.7	0.35	-	-	2.2	-	-	0.3	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-
Profil 7_3F	56.8	5.2	11.2	15.6	-	10.4	-	-	-	-	-	-	0.2	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-
Profil 7_3F	51.6	5.3	19.4	22.2	-	-	0.62	0.65	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 7_4B	46.0	5.1	13.4	17.3	-	14.7	-	-	-	1.4	0.4	-	1.0	-	0.7	-	-	-	-	-	-	-
Profil 7_4C	63.4	5.9	15.7	14.0	-	-	0.37	-	-	-	-	0.2	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-
Profil 7_4D	68.0	5.5	13.8	11.5	-	-	0.41	-	-	-	-	0.2	-	-	-	0.7	-	-	-	-	-	-
Profil 7_4E	58.3	6.2	10.5	10.2	13.0	-	0.54	0.20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 7_4F	54.9	4.6	9.4	11.9	-	14.2	0.54	0.44	1.2	1.7	-	-	0.4	-	0.3	-	-	0.5	-	-	-	-
Profil 8_1	8.6	-	16.1	25.9	20.9	22.1	0.89	-	-	4.3	-	-	-	-	1.3	-	-	-	0.9	-	-	-
Profil 8_2	31.5	4.0	13.7	28.0	18.6	2.8	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-
Profil 8_3	5.8	-	11.6	20.7	15.0	31.0	0.40	-	8.6	6.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 8_4	9.0	-	25.4	33.6	31.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 9_A1	69.0	10.6	9.8	10.2	-	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 9_A2	55.9	9.7	13.6	20.8	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	0.7	-	-	-	-
Profil 9_A3	20.0	5.2	12.0	26.1	29.1	6.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 9_B1A	38.0	5.4	12.3	16.0	-	28.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 9_B1B	31.4	4.5	10.6	14.9	-	39.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 9_B1C	16.5	3.1	9.5	23.0	26.7	16.8	-	-	4.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 9_B2	2.4	-	3.0	22.1	-	57.6	-	-	14.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 9_B3	89.3	9.3	-	-	-	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 9_C1A	12.2	1.2	12.4	20.1	14.6	38.4	0.60	0.45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.7	-	-	-	-
Profil 9_C1B	16.5	3.1	9.5	23.0	26.7	16.8	-	-	4.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 9_C2	2.6	-	-	-	-	85.9	-	-	11.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 9_C3	2.0	-	2.4	3.2	-	86.3	-	-	4.8	-	1.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 9_C4_1	2.0	-	29.0	-	-	66.1	-	-	3.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 9_C4_2	2.8	-	26.1	-	-	57.9	-	-	11.5	1.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 9_C5	9.6	1.6	8.8	14.0	-	63.1	-	-	-	-	-	-	0.6	2.3	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 9_C6	4.8	-	7.1	14.8	-	72.7	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 9_C7	5.6	-	7.8	16.0	-	60.7	-	-	10.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 9_C8	3.2	-	12.5	17.9	-	63.7	-	-	2.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 9_C9	19.4	2.5	21.9	23.5	23.2	8.4	0.8	-	-	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 9_C9A	68.7	1.7	4.7	11.5	12.9	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 9_D1	18.1	-	23.9	30.4	26.0	-	0.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 9_D2	2.9	-	4.3	13.3	-	58.6	-	-	19.4	-	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 9_E1A	84.7	8.6	6.0	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 9_E1B	25.4	3.5	12.8	26.7	30.3	-	0.78	0.59	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 9_E1C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 9_E2	29.1	3.5	13.3	24.4	28.4	-	0.83	0.55	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 9_E3A	9.3	2.5	12.6	33.1	-	17.0	-	-	25.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 9_E3B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 9_E3C	4.5	-	8.8	-	-	67.8	-	-	19.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 9_F1	12.0	-	10.0	20.8	-	52.0	-	-	5.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 9_F2	13.6	2.2	10.6	16.0	-	55.1	-	-	2.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 9_F3	9.7	2.7	7.0	9.4	-	68.5	-	2.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 9_F4	6.5	-	7.6	-	-	79.8	-	-	1.28	3.62	0.69	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6

	Quarz	Feld- spat	Kaolinit	Illit	Smektit	Siderit	Anatas	Rutil	Hämatit	Goethit	Feroxy- hit	Gips	Pyrit	Markasit	Lepido- krokot	Jarosit	Alunit	Korund	Ankerit	Rhodo- chrosit	Calcit
Profil 10_1	25.1	2.4	11.0	20.2	16.6	23.8	0.50	0.58	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 10_2	27.7	2.5	13.7	21.1	17.1	16.6	0.92	0.57	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 10_3	12.3	-	7.6	2.3	10.6	66.4	0.54	0.22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 10_4	27.1	3.0	15.7	19.4	17.7	16.0	0.67	0.55	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 10_5	18.8	-	21.3	31.7	25.2	2.0	0.54	0.53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 10_6	27.4	2.9	16.7	25.3	18.3	8.1	0.78	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 10_7	5.0	-	5.2	5.3	-	84.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 11_1	41.3	-	27.2	18.3	10.9	1.8	0.89	0.70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 11_2	40.6	-	24.6	13.9	10.9	8.4	0.87	0.70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 11_3	20.6	-	15.2	11.6	-	52.0	0.53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 11_4	33.5	-	31.1	20.0	11.5	2.7	0.75	0.66	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Referenzprofil_R11A_Kern	10.8	-	12.0	1.7	-	54.2	-	-	-	8.4	-	-	-	-	12.9	-	-	-	-	-	-
Referenzprofil_R11A_Rand	10.4	-	6.1	15.4	-	60.7	-	-	1.2	-	-	-	-	-	6.2	-	-	-	-	-	-
Referenzprofil_R12_1_Rand	9.6	-	6.0	11.5	-	68.0	-	-	3.1	-	-	-	-	-	-	-	1.9	-	-	-	-
Referenzprofil_R12_2_Mitte	16.2	2.2	9.2	14.7	-	56.0	0.64	0.35	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Referenzprofil_R12_3_Kern	9.5	-	4.0	6.9	-	78.6	-	-	1.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_86_1_Rand	12.4	1.9	8.8	14.4	-	62.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_86_2_Mitte	6.5	-	1.4	11.7	12.9	41.3	-	-	19.3	-	6.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_86_3_Kern	3.8	-	-	-	-	84.5	-	-	7.4	3.0	1.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_87_1_Rand	8.3	-	8.5	23.6	-	55.3	-	-	3.3	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_87_2_Mitte	5.6	-	5.6	14.8	3.4	27.3	-	-	28.1	7.0	8.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_87_3_Kern	1.6	-	1.8	4.1	-	80.2	-	-	7.1	2.7	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_88_1_Rand	11.1	2.6	7.2	5.2	5.7	61.0	-	-	4.0	1.7	1.1	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-
Profil 3_88_2_Mitte	5.4	-	3.3	8.1	8.2	60.8	-	-	6.9	5.8	1.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_88_3_Kern	4.2	-	6.1	10.8	-	61.4	-	-	9.1	6.7	1.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_89_1_oben	27.8	3.9	5.8	12.2	7.1	26.4	-	-	10.2	5.1	1.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_89_2_Mitte	23.8	3.5	5.6	7.0	-	31.1	-	-	14.2	12.8	1.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_89_3_unten	21.9	1.9	7.3	21.5	-	19.8	-	-	17.6	7.8	2.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_90_1_Rand	10.5	2.4	9.6	28.2	-	42.5	-	-	4.7	-	1.1	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-
Profil 3_90_2_Mitte	6.6	-	5.7	19.2	-	31.6	-	-	25.5	8.2	3.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_90_3_Kern	2.5	-	1.6	17.1	-	60.0	-	-	16.6	-	2.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_33A (<0.1 mm)	1.6	-	3.4	-	-	83.8	-	-	7.6	3.2	1.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_33B (0.5 bis 1 mm)	10.9	2.4	-	-	-	71.7	-	-	6.6	-	0.9	-	-	-	-	-	-	-	-	7.4	-
Profil 3_33C (>1 mm)	11.4	3.2	-	-	-	77.2	-	-	4.4	3.1	0.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_43A (<0.1 mm)	2.4	-	-	10.2	-	72.7	-	-	7.4	6.2	0.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_43B (0.5 bis 1 mm)	2.2	-	4.3	3.4	-	78.1	-	-	6.1	5.1	0.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_43C (>1 mm)	5.4	-	10.1	-	-	71.9	-	-	6.6	5.0	1.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 8.0: Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse (g/100g; grau unterlegt = Toneisenstein; - = nicht nachweisbar).

	L.O.I. 550°C	L.O.I. 1100°C	N	C	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃
Profil 1_1A	6,6	8,2	-	-	-	57,06	21,49	5,54	0,03	1,37	0,48	0,10	2,8	1,33	0,15	0,89
Profil 1_1B	6,3	7,2	-	-	-	58,13	22,37	3,44	0,02	1,52	0,34	0,10	2,88	1,33	0,15	0,32
Profil 1_1C	6,3	7,7	-	-	-	58,28	22,41	3,68	0,02	1,34	0,35	0,04	2,9	1,35	0,14	1,01
Profil 1_1D	6,3	7,5	-	-	-	59,57	22,79	3,22	0,02	1,42	0,31	0,11	2,94	1,37	0,12	0,64
Profil 1_2A	7,1	8,5	-	-	-	55,45	22,52	6,55	0,05	1,39	0,57	0,11	2,72	1,28	0,18	0,62
Profil 1_2B	6,4	7,8	-	-	-	55,98	22,26	5,99	0,03	1,41	0,49	0,10	2,83	1,31	0,17	1,82
Profil 1_2C	6,6	8,1	-	-	-	54,51	23,17	6,58	0,07	1,41	0,45	0,10	2,72	1,24	0,2	1,05
Profil 1_2D	6,6	8,5	-	-	-	57,63	22,75	4,79	0,03	1,44	0,42	0,11	2,87	1,31	0,17	0,79
Profil 1_3A	16,9	17,8	-	-	-	25,54	9,98	37,97	0,85	0,48	0,69	-	1,25	0,60	0,11	0,28
Profil 1_3B	20,6	21,3	-	-	-	15,92	6,28	51,3	1,34	0,28	0,91	-	0,78	0,39	0,12	0,19
Profil 1_3C	21,2	22,0	-	-	-	14,88	6,04	50,57	1,40	0,50	0,98	-	0,75	0,36	0,16	0,29
Profil 1_3D	19,2	20,0	-	-	-	19,72	7,98	45,92	1,14	0,59	0,73	-	0,99	0,47	0,14	0,24
Profil 1_4A	13,3	13,9	-	-	-	21,91	8,76	43,26	1,07	0,64	0,8	-	1,07	0,51	0,12	0,63
Profil 1_4B	21,6	22,5	-	-	-	18,49	7,41	45,41	1,19	0,59	1,10	-	0,92	0,44	0,17	0,3
Profil 1_4C	20,4	21,2	-	-	-	18,16	7,10	51,80	1,34	0,34	0,93	-	0,90	0,44	0,13	0,24
Profil 1_4D	19,2	20,1	-	-	-	16,62	6,47	51,36	1,22	0,23	0,61	-	0,82	0,41	0,09	0,53
Profil 1_5A	7,5	9,1	-	-	-	55,22	21,79	7,39	0,06	1,37	0,62	0,09	2,64	1,24	0,12	0,87
Profil 1_5B	6,2	7,8	-	-	-	58,57	22,09	3,87	0,02	1,37	0,34	0,10	2,80	1,32	0,1	0,95
Profil 1_5C	7,2	9,1	-	-	-	55,08	20,53	7,49	0,06	1,22	0,52	-	2,60	1,25	0,12	1,86
Profil 1_6A	6,1	7,7	-	-	-	58,64	22,30	3,20	0,01	1,38	0,3	0,10	2,77	1,31	0,08	1,06
Profil 1_6B	6,0	7,5	-	-	-	59,65	22,31	3,36	0,02	1,38	0,32	0,10	2,79	1,35	0,08	0,64
Profil 1_6C	6,1	7,2	-	-	-	58,43	22,30	3,11	0,02	1,41	0,30	0,10	2,89	1,34	0,12	0,71
Profil 1_6D	6,1	7,3	-	-	-	59,40	22,32	3,27	0,02	1,39	0,32	0,10	2,79	1,33	0,09	0,52
Profil 2_1A	6,7	8,1	-	-	-	57,40	22,13	5,59	0,06	1,30	0,57	0,09	2,39	1,49	0,13	0,25
Profil 2_1B	8,3	9,0	-	-	-	54,34	20,43	8,29	0,10	1,11	0,85	-	2,25	1,43	0,13	0,03
Profil 2_1C	6,9	8,1	-	-	-	56,96	20,33	6,43	0,07	1,08	0,65	-	2,22	1,46	0,1	0,23
Profil 2_1D	8,5	9,8	-	-	-	50,62	21,04	10,74	0,13	1,28	0,94	0,02	2,37	1,22	0,09	0,26
Profil 2_1E	8,1	9,3	-	-	-	52,17	21,93	9,04	0,11	1,35	0,77	0,01	2,45	1,19	0,09	0,18
Profil 2_2A	7,9	9,3	-	-	-	49,63	19,93	13,90	0,23	1,13	0,87	0,01	2,20	1,26	0,12	0,55
Profil 2_2B	12,6	13,8	-	-	-	35,41	15,21	27,94	0,47	0,68	0,94	-	1,69	0,86	0,09	0,65
Profil 2_2B_Ton	12,2	13,6	-	-	-	36,41	15,67	26,49	0,44	0,70	0,97	-	1,73	0,88	0,09	0,70
Profil 2_2B_TES	14,3	15,2	-	-	-	30,37	12,88	35,22	0,60	0,58	0,76	-	1,45	0,74	0,08	0,41
Profil 2_2C	9,6	11,0	-	-	-	47,53	20,34	13,64	0,20	1,24	0,72	0,03	2,27	1,12	0,10	0,46
Profil 2_2D	12,7	13,9	-	-	-	40,68	17,35	22,47	0,34	0,89	0,85	-	1,92	0,95	0,08	0,52
Profil 2_2E	11,8	13,0	-	-	-	41,78	17,98	21,30	0,32	0,90	0,78	-	1,98	0,98	0,08	0,56
Profil 2_2F	9,4	11,0	-	-	-	45,73	19,59	15,89	0,24	1,19	0,69	-	2,15	1,05	0,10	0,86
Profil 2_3A	18,2	19,1	-	-	-	14,83	6,69	52,26	0,97	0,23	0,37	-	0,76	0,38	0,04	0,24
Profil 2_3B	14,3	15,4	-	-	-	8,33	3,87	60,78	1,26	0,02	0,68	-	0,44	0,23	0,07	0,33
Profil 2_3C	13,9	14,9	-	-	-	10,05	4,51	59,42	1,17	0,04	0,38	-	0,51	0,27	0,03	0,41
Profil 2_3D	15,1	16,3	-	-	-	10,66	4,50	58,53	1,21	0,05	0,57	-	0,53	0,29	0,06	0,36
Profil 2_3E	11,6	12,5	-	-	-	16,38	6,85	50,64	1,0	0,22	0,59	-	0,78	0,42	0,06	0,21
Profil 2_4A	22,6	23,2	-	-	-	7,77	3,60	60,45	1,26	-	0,64	-	0,42	0,23	0,06	0,11
Profil 2_4B	11,1	12,1	-	-	-	9,17	3,92	59,75	1,27	0,02	0,56	-	0,46	0,25	0,06	0,30
Profil 2_4C	15,2	16,1	-	-	-	9,41	4,09	60,04	1,22	0,03	0,51	-	0,48	0,26	0,05	0,17
Profil 2_4D	17,3	17,9	-	-	-	13,35	5,51	54,89	1,09	0,13	0,54	-	0,65	0,34	0,06	0,22
Profil 2_5A	6,6	8,4	-	-	-	55,49	20,82	7,43	0,06	1,34	0,62	0,10	2,65	1,24	0,13	0,53
Profil 2_5B	6,8	8,1	-	-	-	53,66	21,22	8,68	0,16	1,37	0,69	0,08	2,53	1,24	0,17	0,82
Profil 2_5C	9,8	11,2	-	-	-	47,55	19,18	15,66	0,25	1,23	0,59	-	2,28	1,09	0,13	0,31
Profil 2_5D	13,3	14,2	-	-	-	41,19	16,81	22,19	0,36	1,09	0,54	-	1,99	0,94	0,13	0,27
Profil 2_5E	6,0	7,6	-	-	-	55,89	22,51	5,29	0,07	1,34	0,47	-	2,72	1,26	0,16	0,54

	L.O.I. 550°C	L.O.I. 1100°C	N%	C (%)	S (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃
Referenzprofil_R1A	2.0	2.5	-	-	-	83.71	8.47	0.56	0.01	0.28	0.23	-	1.01	1.03	0.02	0.21
Referenzprofil_R1B	3.0	3.9	-	-	-	77.89	11.14	1.57	0.01	0.46	0.23	0.01	1.32	1.13	0.03	1.87
Referenzprofil_R1C	3.0	3.6	-	-	-	76.79	11.44	0.76	0.01	0.37	0.21	0.02	1.34	1.25	0.03	0.21
Referenzprofil_R2A	4.2	4.7	0.06	0.77	0.08	79.83	13.44	0.54	0.01	0.49	0.31	0.16	1.57	1.29	0.06	0.07
Referenzprofil_R2B	11.6	13.3	-	-	-	54.59	22.20	2.13	0.01	1.01	0.59	-	2.14	1.41	0.05	0.53
Referenzprofil_R2C	4.9	6.1	-	-	-	60.39	21.66	2.11	0.01	1.24	0.42	0.08	2.60	1.49	0.06	0.09
Referenzprofil_R3	7.1	8.0	-	-	-	59.97	22.13	2.63	0.01	1.15	0.39	-	2.69	1.27	0.04	0.23
Referenzprofil_R4	6.6	7.8	-	-	-	61.11	20.56	2.60	0.01	1.19	0.40	0.06	2.86	1.35	0.05	0.53
Referenzprofil_R5	4.2	9.2	-	-	-	60.19	20.90	2.61	0.01	1.30	0.42	0.08	3.03	1.29	0.05	0.18
Referenzprofil_R6A	16.8	17.9	-	-	-	56.98	18.21	2.28	0.01	0.92	0.55	-	2.06	1.16	0.04	0.81
Referenzprofil_R6B	22.0	22.9	-	-	-	58.62	12.92	1.34	0.01	0.53	0.57	-	1.46	1.16	0.03	0.54
Referenzprofil_R6C	25.3	26.1	-	-	-	52.37	11.29	1.20	0.01	0.54	0.68	0.01	1.16	1.16	0.04	0.57
Referenzprofil_R7	6.6	7.3	-	-	-	73.91	12.05	1.65	0.01	0.75	0.36	0.02	1.62	0.76	0.02	0.24
Referenzprofil_R8	9.7	10.4	-	-	-	75.60	12.29	1.67	0.01	0.6	0.28	-	1.66	0.75	0.02	0.21
Referenzprofil_R9	1.7	2.0	-	-	-	77.66	10.86	1.47	0.01	0.62	0.20	0.07	2.0	0.83	0.03	0.16
Referenzprofil_R11A_Kern	12.6	13.8	-	-	-	58.38	5.36	17.79	1.98	0.48	0.85	0.06	0.75	0.41	0.21	0.16
Referenzprofil_R11B1	0.6	0.8	-	-	-	91.03	3.23	1.47	0.01	-	0.19	0.10	1.46	0.07	0.01	0.40
Referenzprofil_R11B2	6.1	7.0	-	-	-	84.65	7.0	1.25	0.02	0.33	0.28	0.13	2.01	0.35	0.03	0.26
Referenzprofil_R11B3	3.5	4.4	-	-	-	74.55	11.01	3.24	0.06	0.78	0.28	0.13	2.35	0.58	0.04	0.53
Referenzprofil_R11B4	0.9	1.2	-	-	-	91.48	3.30	0.93	0.01	0.03	0.16	0.07	1.31	0.10	0.01	0.26
Referenzprofil_R12_1_Rand	-	21.5	-	-	-	13.48	4.20	56.56	1.61	0.38	0.98	0.07	0.50	0.27	0.30	0.04
Referenzprofil_R12_2_Mitte	-	20.6	-	-	-	22.92	7.57	44.52	1.09	0.57	0.88	0.08	0.40	1.12	0.36	0.22
Referenzprofil_R12_3_Kern	-	24.5	-	-	-	11.43	3.67	56.06	1.71	0.37	1.12	0.04	0.41	0.22	0.27	0.12
Referenz 100609_2_1	-	21.8	-	7.85	-	22.84	4.87	47.62	0.90	0.46	0.67	0.14	0.62	0.23	0.12	0.11
Referenz 100609_2_2	-	22.5	-	7.88	-	20.70	4.35	49.15	1.04	0.47	1.04	0.12	0.55	0.20	0.16	0.02
Referenz 100609_2_3	-	25.4	-	8.39	-	16.90	3.19	52.84	0.95	0.46	1.93	0.09	0.43	0.17	0.24	0.02
Profil 3_1	5.4	6.3	0.05	0.65	0.15	57.76	17.78	5.59	1.0	1.13	0.40	-	2.84	1.45	0.12	0.05
Profil 3_2	-	9.3	0.05	0.93	0.13	49.66	18.07	16.0	0.37	1.23	0.87	0.15	2.55	1.25	0.20	0.06
Profil 3_2_TES	-	15.0	-	3.50	0.11	8.79	3.62	66.94	2.04	0.50	1.90	0.06	0.40	0.22	0.27	0.06
Profil 3_2_Ton	7.9	9.1	0.05	0.82	0.13	51.33	18.65	13.92	0.30	1.25	0.82	0.16	2.64	1.29	0.20	0.06
Profil 3_3Ton	6.8	7.8	0.05	0.51	0.14	57.31	21.63	6.41	0.07	1.38	0.55	0.16	2.85	1.42	0.15	0.04
Profil 3_4_Ton	7.5	8.8	0.05	0.59	0.11	56.64	20.49	8.44	0.07	1.21	0.59	0.15	2.41	1.21	0.13	0.08
Profil 3_5	5.9	7.0	0.05	0.54	0.16	57.19	17.94	5.30	0.04	1.03	0.52	-	2.45	1.35	0.10	0.21
Profil 3_6	16.3	17.0	-	2.98	0.11	19.46	49.85	50.86	0.13	0.40	0.56	0.07	0.56	0.40	0.44	0.03
Profil 3_7	5.9	8.3	-	0.35	0.88	57.86	17.17	8.26	0.06	0.92	0.46	0.15	2.39	1.59	0.10	0.25
Profil 3_8	5.3	7.3	0.05	0.53	0.38	61.96	16.77	6.94	0.07	0.96	0.58	0.13	2.53	1.41	0.15	0.78
Profil 3_9	4.8	6.4	0.06	0.30	0.36	63.65	17.55	4.89	0.03	0.99	0.35	0.13	2.91	1.62	0.18	0.94
Profil 3_10	5.9	7.1	-	0.81	0.25	59.37	17.23	9.26	0.18	1.00	0.70	0.13	2.58	1.57	0.24	0.26
Profil 3_11	-	8.9	-	0.77	0.32	62.03	8.14	16.77	0.32	0.38	0.50	0.10	1.53	1.18	0.17	0.53
Profil 3_11_TES	-	15.0	-	-	-	17.29	4.99	57.93	1.97	0.47	0.83	0.05	0.78	0.22	0.2	0.18
Profil 3_11_Ton	6.4	7.9	-	0.91	0.37	64.52	8.32	14.48	0.23	0.38	0.48	0.10	2.62	1.24	0.17	0.55
Profil 3_12_Ton	6.1	7.2	-	0.56	0.25	68.19	9.18	10.22	0.37	0.36	0.38	0.11	2.98	1.57	0.13	0.32
Profil 3_13	6.0	8.4	0.05	0.75	0.47	55.33	19.09	9.31	0.13	1.20	0.67	0.16	2.94	1.46	0.18	0.80
Profil 3_14	5.4	6.6	0.06	0.43	0.19	61.48	19.67	4.74	0.04	1.20	0.39	0.14	3.18	1.76	0.16	0.27
Profil 3_15	-	9.9	0.07	1.02	0.25	50.27	20.92	11.59	0.12	1.34	0.80	0.167	3.01	1.42	0.13	0.43
Profil 3_15_TES	-	23.9	-	6.61	0.18	11.01	5.19	53.81	0.78	0.68	3.08	0.07	0.55	0.26	0.22	0.27
Profil 3_15_Ton	7.0	8.6	0.07	0.65	0.25	52.87	21.96	8.79	0.08	1.39	0.65	0.17	3.18	1.51	0.12	0.44
Profil 3_16_Ton	7.3	9.2	0.06	0.83	0.26	52.3	19.66	11.24	0.12	1.25	0.73	0.14	2.98	1.50	0.10	0.52
Profil 39_17_Ton	7.3	8.8	-	0.92	0.36	50.64	16.51	17.81	0.18	1.23	0.79	0.13	2.19	1.4	0.07	0.40

	L.O.I. 550°C	L.O.I. 1100°C	N%	C (%)	S (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃
Profil 3_18	-	11.2	-	0.64	0.16	59.14	16.80	8.40	0.19	1.05	0.57	0.13	2.81	1.63	0.09	0.21
Profil 3_18_TES	-	18.3	-	4.08	0.16	9.47	3.95	61.29	2.09	0.72	2.91	0.07	0.43	0.25	0.15	0.23
Profil 3_18_Ton	6.6	8.2	-	0.48	0.16	61.39	17.38	6.0	0.10	1.06	0.47	0.13	1.55	1.70	0.09	0.21
Profil 3_19	7.4	9.5	0.08	0.64	0.54	59.37	21.36	3.70	0.02	1.34	0.25	0.18	2.61	1.62	0.08	0.70
Profil 3_20	12.5	14.5	0.14	3.41	0.67	48.55	22.07	7.08	0.01	1.19	0.18	0.12	3.0	1.35	0.08	1.60
Profil 3_21	15.9	17.8	0.17	5.23	0.61	46.74	20.75	5.91	-	1.16	0.33	0.13	3.07	1.77	0.09	1.92
Profil 3_22	11.3	12.6	0.12	3.39	0.55	53.99	20.16	4.12	-	1.04	0.42	0.18	2.89	2.60	0.10	1.57
Profil 3_23	10.6	12.0	0.11	2.18	0.26	49.35	24.26	5.96	-	1.46	0.59	0.13	3.78	1.54	0.08	0.56
Profil 3_24	15.9	17.3	0.17	5.37	0.40	44.71	22.11	6.96	0.03	1.40	0.69	0.13	3.48	1.30	0.09	1.33
Profil 3_25	22.2	24.4	0.25	9.14	1.25	39.83	19.08	6.81	0.02	1.37	0.70	0.18	2.85	1.08	0.08	3.30
Profil 3_26	31.0	32.5	0.34	18.63	0.78	35.93	16.58	5.28	0.03	1.32	1.18	0.17	2.67	1.18	0.07	2.88
Profil 3_27	16.1	17.1	0.18	5.63	0.25	47.80	21.72	5.26	0.03	1.57	0.76	0.20	3.38	1.39	0.08	0.43
Profil 3_28	21.3	22.3	0.26	12.57	0.48	45.51	18.341	4.75	0.02	1.22	1.04	0.19	2.94	1.56	0.08	1.77
Profil 3_29	21.3	23.4	0.20	9.93	1.09	45.66	17.22	4.68	0.01	1.01	0.43	0.17	2.67	1.62	0.08	2.88
Profil 3_30	4.6	6.5	0.06	0.73	1.51	52.57	21.85	7.67	0.03	1.22	0.25	0.17	2.89	1.62	0.10	4.50
Profil 3_31	7.2	7.8	0.06	0.48	0.17	56.99	22.09	5.26	0.06	1.29	0.48	0.19	3.21	1.82	0.10	0.30
Profil 3_32	7.2	8.4	0.06	0.64	0.21	56.63	20.97	6.78	0.04	1.20	0.55	0.19	2.99	1.82	0.12	-
Profil 3_33	-	16.3	0.05	1.53	0.15	45.34	19.1	14.99	8.65	1.22	0.79	0.17	2.81	1.41	0.40	0.13
Profil 3_33_TES	-	21.5	-	6.35	-	10.61	1.37	60.58	0.38	0.21	1.91	0.04	0.22	0.05	2.97	0.05
Profil 3_33_Ton	8.2	9.3	0.05	0.10	0.17	49.44	21.20	12.62	0.03	1.34	0.65	0.19	3.11	1.57	0.10	0.14
Profil 3_34	7.7	8.8	0.06	0.40	0.11	53.12	23.96	5.92	0.02	1.47	0.47	0.16	3.96	1.62	0.11	0.13
Profil 3_35	7.2	8.3	0.06	0.94	0.17	57.19	22.19	4.63	-	1.29	0.38	0.18	3.23	1.85	0.11	0.19
Profil 3_36	7.2	8.2	0.06	0.61	0.10	57.05	22.74	4.70	-	1.37	0.40	0.18	3.07	1.77	0.11	0.09
Profil 3_37	9.2	10.2	0.05	0.97	-	48.39	20.70	14.20	0.05	1.22	0.67	0.17	2.50	1.43	0.09	0.08
Profil 39_38	8.3	9.3	0.05	0.77	0.13	51.15	22.901	10.03	0.03	1.24	0.58	0.18	2.60	1.39	0.10	0.06
Profil 3_39	7.1	8.1	0.06	1.23	0.14	56.0	23.73	4.75	0.03	1.80	0.49	0.23	2.95	1.25	0.08	0.02
Profil 3_40	7.2	8.4	0.06	0.21	0.12	52.14	24.13	8.07	0.03	1.64	0.47	0.19	3.21	1.32	0.11	0.09
Profil 3_41	8.8	9.8	0.05	0.83	-	49.99	21.64	11.75	0.10	1.40	0.53	0.17	2.79	1.40	0.10	0.07
Profil 3_42	8.5	7.0	0.07	0.46	0.39	55.44	22.47	7.14	0.04	1.45	0.48	0.19	3.15	1.55	0.10	0.82
Profil 3_43	-	14.6	0.03	3.19	0.08	34.76	13.47	29.59	0.18	0.79	1.14	0.12	1.66	1.10	2.31	0.27
Profil 3_43_TES	-	22.0	-	6.38	0.03	8.23	3.46	57.96	0.36	0.34	1.82	0.04	0.34	0.22	5.12	0.07
Profil 3_43_Ton	7.3	8.4	0.05	0.67	0.12	55.62	21.34	7.29	0.04	1.13	0.62	0.19	2.70	1.79	0.10	0.44
Profil 3_44	7.8	9.5	0.06	0.69	0.16	54.33	21.17	7.94	0.04	1.21	0.56	0.19	2.75	1.66	0.10	0.21
Profil 3_45	6.9	7.9	-	0.91	0.123	55.33	19.84	9.95	0.09	1.10	0.59	0.17	2.58	1.77	0.11	0.18
Profil 3_46	8.1	9.4	0.05	1.46	0.178	49.87	18.43	15.51	0.16	1.03	0.84	0.14	2.28	1.54	0.10	0.35
Profil 3_47	6.4	7.6	0.06	0.32	0.18	58.51	22.33	4.57	-	1.33	0.40	0.16	3.13	1.58	0.11	-
Profil 3_48	6.0	8.2	0.05	0.42	0.91	54.13	19.66	9.22	0.06	1.21	0.42	0.14	3.08	1.51	0.11	1.87
Profil 3_49	-	14.9	0.04	0.41	0.63	38.70	17.28	7.04	0.06	1.10	0.40	0.10	2.58	1.02	0.07	0.81
Profil 3_49_TES	-	18.5	-	4.88	0.12	15.60	7.90	53.14	0.68	0.69	1.43	0.08	0.91	0.33	0.1	0.55
Profil 3_49_Ton	-	17.9	-	3.77	0.37	9.27	4.93	57.89	1.31	0.52	1.83	0.06	0.55	0.20	4.73	0.70
Profil 3_49_Ton	9.5	14.2	0.05	0.51	0.78	47.86	21.37	8.71	0.07	1.36	0.50	0.12	3.19	1.26	0.10	1.0
Profil 3_50_Ton	8.4	10.6	0.05	1.35	0.90	44.71	20.99	15.65	0.14	1.42	0.64	0.15	3.02	1.07	0.10	1.32
Profil 3_51	8.7	10.6	0.08	1.31	0.51	51.95	23.24	0.01	5.74	1.48	0.38	0.16	3.42	1.42	0.10	1.28
Profil 3_52	6.5	8.5	0.05	0.39	0.61	54.56	20.97	7.71	0.09	1.28	0.41	0.15	3.04	1.44	0.11	1.38
Profil 3_53	7.5	10.2	0.06	0.49	1.84	46.37	22.12	11.08	0.15	1.51	0.53	0.16	2.99	1.14	0.09	3.36
Profil 3_54	-	14.5	0.04	2.18	0.36	35.09	14.73	29.32	0.67	0.96	1.05	0.12	1.81	0.88	1.17	0.56
Profil 3_54_TES	-	17.9	-	3.77	0.37	9.27	4.93	57.89	1.31	0.52	1.83	0.06	0.55	0.20	4.73	0.70
Profil 3_54_Ton	10.7	12.2	0.05	1.70	0.36	42.84	17.67	20.74	0.47	1.08	0.81	0.14	2.19	1.08	0.10	0.51
Profil 3_55_Ton	8.1	9.0	0.05	1.37	0.19	51.52	18.68	14.34	0.15	1.03	0.62	0.16	2.19	1.61	0.10	0.35
Profil 3_56	6.9	9.2	0.06	0.40	0.54	55.82	21.36	5.82	0.01	1.0	0.31	0.16	2.61	1.72	0.10	1.62
Profil 3_57	6.8	8.7	0.06	0.36	0.44	55.65	22.12	6.01	0.02	1.10	0.30	0.16	2.80	1.67	0.09	1.06
Profil 3_58_Ton	7.4	8.8	0.05	0.77	0.18	53.27	19.82	8.48	0.03	1.06	0.38	0.17	3.12	1.53	0.12	0.20

	L.O.I. 550°C	L.O.I. 1100°C	N%	C (%)	S (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃
Profil 3_59	7.7	9.0	0.06	0.84	0.13	53.08	20.18	10.40	0.02	1.13	0.44	0.18	3.17	1.58	0.17	0.28
Profil 3_60	-	9.2	0.02	1.90	0.17	37.95	14.06	3.20	0.07	0.81	0.57	0.14	2.07	1.01	1.22	0.12
Profil 3_60_TES	-	10.5	-	2.52	0.21	28.82	10.82	4.40	0.10	0.67	0.59	0.11	1.50	0.69	1.93	0.10
Profil 3_60_Ton	7.7	8.7	0.06	0.96	0.11	51.70	18.93	1.39	0.03	1.01	0.54	0.19	2.94	1.48	0.13	0.16
Profil 3_61	6.4	7.8	0.05	0.84	0.15	56.29	19.45	9.64	0.02	1.10	0.42	0.17	2.93	1.64	0.10	0.09
Profil 3_62	6.4	7.9	0.05	0.85	0.12	56.87	19.12	10.13	0.03	0.96	0.41	0.16	2.46	1.49	0.08	0.12
Profil 3_63	7.1	9.3	0.05	0.93	0.30	49.88	19.43	14.42	0.04	1.03	0.52	0.16	2.68	1.36	0.18	0.65
Profil 3_64	5.9	7.4	0.07	0.56	0.13	59.30	20.35	6.28	0.02	1.10	0.39	0.18	2.93	1.57	0.10	0.15
Profil 3_65	6.3	8.9	0.05	1.19	0.86	60.90	17.01	5.15	0.02	0.78	0.31	0.16	2.07	1.81	0.09	2.49
Profil 3_66	5.7	7.9	0.05	0.60	0.38	60.70	20.61	3.82	0.01	0.96	0.28	0.19	2.50	1.68	0.09	0.99
Profil 3_67	5.9	8.3	0.05	0.37	0.57	58.94	20.45	4.38	-	1.01	0.22	0.16	2.74	1.56	0.11	1.73
Profil 3_68	-	11.2	0.73	1.95	1.01	42.22	16.80	20.93	0.88	1.56	1.43	0.88	2.69	1.78	0.87	1.23
Profil 3_68_TES	-	11.6	-	-	-	13.15	4.99	67.0	0.55	0.58	1.76	0.14	0.48	0.20	0.06	1.1
Profil 3_68_Ton	9.4	10.9	-	1.30	0.30	44.27	17.14	2.16	0.16	0.89	0.75	0.16	2.09	1.12	0.15	0.54
Profil 3_69	6.7	8.0	0.05	0.62	0.22	55.18	20.89	8.94	0.07	1.10	0.41	0.16	2.89	1.57	0.14	0.45
Profil 3_70	6.5	8.21	0.05	0.44	0.48	56.70	21.31	6.01	0.02	1.10	0.40	0.17	3.01	1.68	0.14	0.93
Profil 3_71	-	10.5	0.09	0.45	0.51	54.15	21.28	7.91	0.02	1.14	0.32	0.17	2.86	1.49	0.10	1.28
Profil 3_71_TES	-	15.6	1.63	0.37	0.37	18.43	8.14	5.42	0.26	0.58	0.47	0.06	0.87	0.31	0.08	0.89
Profil 3_71_Ton	6.7	8.7	0.09	0.40	0.51	55.54	21.82	6.11	0.02	1.16	0.31	0.17	2.95	1.53	0.10	1.30
Profil 3_72	7.8	10.6	0.05	0.34	1.44	51.38	21.10	6.73	0.01	1.06	0.22	0.15	3.00	1.65	0.11	3.68
Profil 3_73	6.9	8.9	0.06	0.38	0.69	55.68	22.50	4.68	0.02	1.21	0.24	0.19	2.96	1.64	0.09	1.65
Profil 3_74	8.0	9.3	0.06	0.51	0.46	52.40	24.72	4.98	0.01	1.51	0.53	0.22	3.49	1.31	0.10	1.27
Profil 3_75	8.7	10.1	0.08	0.98	0.42	50.91	24.61	5.71	-	1.53	0.53	0.21	3.69	1.30	0.10	1.0
Profil 3_76	10.7	11.8	0.10	2.29	0.25	49.88	24.91	5.20	0.01	1.61	0.51	0.22	3.74	1.18	0.10	0.52
Profil 3_77	11.2	11.8	0.11	2.06	0.29	49.71	25.12	5.18	0.02	1.53	0.40	0.17	3.69	1.25	0.10	0.79
Profil 3_78	11.2	12.4	0.11	2.41	0.39	49.16	25.26	4.77	0.01	1.40	0.40	0.24	3.54	1.35	0.11	1.05
Profil 3_79	20.4	24.9	0.20	6.34	4.20	33.43	15.44	7.77	0.02	0.94	1.60	0.25	2.43	1.29	0.06	1.17
Profil 3_81	-	-	0.63	32.30	0.42	5.16	2.29	4.72	-	4.11	10.20	1.52	0.18	-	-	10.55
Profil 3_82	-	-	0.72	32.50	0.29	8.20	0.55	5.48	-	4.38	11.11	1.56	0.16	-	-	7.38
Profil 3_83	-	-	0.71	33.0	0.20	5.80	0.55	5.28	-	4.20	10.79	1.55	0.15	-	-	5.05
Profil 3_84	-	5.6	-	0.30	0.48	75.35	10.86	2.41	0.02	0.59	0.18	0.21	2.41	0.76	0.06	1.52
Profil 3_85	-	2.6	0.15	0.43	0.66	85.87	4.86	1.73	0.01	0.09	0.07	0.22	1.97	0.13	0.04	1.69
Profil 3_86_1_Rand	-	20.9	-	-	-	28.62	6.75	40.0	1.16	0.82	1.12	0.16	1.07	0.32	0.17	0.04
Profil 3_86_2_Mitte	-	17.1	-	-	-	31.35	5.61	45.59	1.32	0.44	1.07	0.13	0.96	0.34	0.25	0.05
Profil 3_86_3_Kern	-	26.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_87_1_Rand	-	22.7	-	-	-	22.69	7.71	41.9	0.99	1.07	0.61	0.15	1.15	0.271	0.07	0.02
Profil 3_87_2_Mitte	-	20.2	-	-	-	12.58	3.52	60.2	1.70	0.52	1.39	0.11	0.50	0.12	0.23	-
Profil 3_87_3_Kern	-	26.7	-	-	-	6.55	1.66	64.0	1.45	0.31	1.22	0.07	0.25	0.04	0.21	-
Profil 3_86_1_Rand	-	21.8	-	6.88	-	21.95	6.30	48.03	1.31	0.65	0.84	0.15	0.87	0.27	0.16	0.02
Profil 3_86_2_Mitte	-	21.7	-	6.70	-	14.07	4.30	58.25	1.44	0.46	0.92	0.12	0.57	0.16	0.19	-
Profil 3_86_3_Kern	-	22.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_89_1_oben	-	12.9	-	-	-	41.24	6.56	38.30	0.88	0.60	1.24	0.20	1.20	0.32	0.22	0.01
Profil 3_89_2_Mitte	-	13.5	-	-	-	34.49	4.07	46.58	1.16	0.43	1.21	0.20	0.89	0.18	0.22	-
Profil 3_89_3_unten	-	10.6	-	-	-	37.56	4.01	45.96	1.29	0.40	1.17	0.20	0.96	0.21	0.23	0.03
Profil 3_90_1_Rand	-	19.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Profil 3_90_2_Mitte	-	12.6	-	-	-	13.49	4.04	66.82	1.99	0.59	1.30	0.12	0.62	0.15	0.213	0.01
Profil 3_90_3_Kern	-	22.2	-	-	-	6.56	1.83	67.14	1.0	0.35	1.10	0.06	0.28	0.05	0.18	-

Tabelle 8.1: Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse (ppm; grau unterlegt = Toneisenstein; - = nicht nachweisbar).

	Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Hf	W	Pb	Th	U	
Profil 1_1A	20.5	162.5	127.5	230.6	28.7	51.9	21.1	65.1	25.9	28.4	175.2	255.4	32.9	189.5	27.6	1.3	19.5	519.9	102	113.8	45.4	6.2	5.7	17.4	46.5	15.8	4.8	
Profil 1_1B	18	133	108	98.1	12.5	31	17.9	51.6	22.5	16.3	153.2	246.7	25.1	157.9	23.4	-	12.9	474.3	77.2	92.7	36.4	6.1	9.6	37.4	13.4	3		
Profil 1_1C	18.2	156.1	126.9	112.5	30.6	51.7	20.9	57.3	26.6	52	179.7	280.4	30.2	185	27.3	1.5	25.4	523.6	98.2	113.2	43.2	6.1	4.6	11.4	47.5	16.1	4.1	
Profil 1_1D	19.6	153	126.1	95.6	22.4	43.1	21.7	55.3	26.6	27.8	178.6	241.2	28.5	189.4	28.1	1.3	17.2	455.9	96.1	113.7	44.7	7.6	6.1	9.8	45	16.8	5.1	
Profil 1_2A	21	164.9	129.8	345.5	21.9	40.5	20.9	65.1	25.9	23.4	176.7	289.5	35.9	182.9	27.1	-	27.5	576.6	99.8	120.8	51.5	7.8	5	20.7	44.9	15.4	5.7	
Profil 1_2B	15.8	128.2	103	169.9	19.5	38.5	17.1	52.3	22.6	19.1	152	259.2	26.6	151.7	22.7	-	20.3	500.8	76.2	92.4	34.5	3.5	4.3	11.7	40.2	12.3	3.8	
Profil 1_2C	21.2	165.6	128.3	496.5	30.6	51.2	22.1	73.1	27.3	22	180.8	369.8	33.3	178.6	27.2	1.3	27.8	702.9	98.3	136.9	45.7	10	5.5	19.3	44.6	15.8	4.8	
Profil 1_2D	20.4	160.9	123.6	226.7	24.6	54.8	20.3	64	26.3	56.3	177.2	286.2	34.8	174.6	26.6	3.4	19.1	543	105.7	127	49.1	7.5	5.1	16.9	48.6	15.7	5.4	
Profil 1_3A	20.5	129.2	81.2	-	1.7	35.5	9.1	185	12.4	5.7	80.9	166	23.4	86.4	12.6	1.4	17.1	383.9	43.2	70.5	20.9	1.1	-	175.5	28.6	8.2	3.8	
Profil 1_3B	13.9	69.6	47.5	-	-	30.8	4	187.3	7.3	4.4	47.3	104.2	18	51.1	7.3	1.8	9.9	268.5	17.9	50	12.2	-	1.9	251	22.3	5	3.7	
Profil 1_3C	16.2	81.6	47.7	-	-	27.5	2.3	180.7	6.9	4.1	45.5	111.9	18.6	48.9	7.2	1.4	9	289.7	16.4	37.3	11.7	-	3.8	261.2	18.2	6.4	4.1	
Profil 1_3D	21.4	118.3	64.3	-	-	35.7	6	187.3	9.1	8.2	58.9	122.8	21.1	61.1	9.2	1.6	8.6	311.1	22.8	51.7	17.8	-	-	217.9	23.8	6.9	3.6	
Profil 1_4A	16.5	92.5	60.1	-	-	44.5	5.3	178.6	9.7	13.7	62.9	108.1	20.9	68.7	9.7	1.7	14.7	254	33.3	60.9	18	-	2.9	205.8	24.7	7.5	3.6	
Profil 1_4B	20.8	123.2	66.9	-	-	29.5	6.5	168.6	7.3	7.2	54.7	111.5	21.3	62.6	8.9	1.6	7.1	269.6	17	62.8	12.3	-	2.8	240.5	24.1	7.4	3.7	
Profil 1_4C	10.3	75.5	82.4	-	-	1.1	11.4	4.3	11.7	15.7	7.9	69.3	107.7	28.9	318.6	23.2	1.1	11.9	285	80	82.6	35.1	7.9	8.1	4.9	31.7	7.8	3.1
Profil 1_4D	18.9	99.6	54.5	-	-	35.2	3.3	208.6	7.8	1	48.4	108.2	19.3	53.6	8	1.5	2.2	258.7	10.4	37.3	11.4	-	-	254	21	7.1	2.9	
Profil 1_5A	19.6	148.1	117.5	413.6	19.9	39.5	17.8	61.4	24	23.2	157.5	198.7	34.3	172.4	24.4	1.1	23.1	392	81.8	113.5	41.7	7.1	5.2	19.3	40.1	14.2	4.5	
Profil 1_5B	18.3	145.7	120.4	146.6	24.9	46.5	21.1	66.3	26.4	27	176.1	208.8	30.3	192.9	27.8	1.4	22.2	386.7	99.7	115.7	46.1	6.7	4.9	11.9	44.3	15.6	4	
Profil 1_5C	20	152.8	119.8	422.5	24.7	41.1	19.1	64.9	24.3	23.4	161.4	220.7	31.8	178.5	25.3	1.1	25.5	431.6	97.8	114.4	45	3.3	6	21.8	37.9	14.8	4.2	
Profil 1_6A	17.9	154.6	128.4	83.6	25.7	61.5	18.7	90.1	26	24.4	175.2	177	26.2	193.8	27.3	1.8	17.4	346.5	88.6	104.1	41.3	8.4	6.6	9.4	43.5	15.1	3.5	
Profil 1_6B	18.3	156.4	128.9	142.6	32.2	72.8	20.1	96.9	26.5	27.7	175.4	183.7	30.3	198.2	28	1.7	19.3	362.7	102.8	114.5	43	6.4	5.1	11.9	43	16.3	5.4	
Profil 1_6C	18.6	160.5	128.2	90.7	22.9	44	23	57.2	27.6	28	183.4	247.2	29.2	194.4	28.9	1.5	27.1	465.7	102.1	105.2	39.4	2.2	4.3	10.8	52.2	16.4	5.2	
Profil 1_6D	17	145.2	117.4	98.1	19.3	43.4	18.9	65.1	25.3	18.8	167.8	184.4	28.4	187.8	26.9	1	21.3	345.8	81.7	106.7	38.1	7.9	4.4	10.2	39.4	14.8	4.1	
Profil 2_1A	19.1	161.1	123.4	442.1	27.8	43	20.2	69.5	24.3	24.1	160.9	284.3	28.3	181.7	28.7	1.1	22.7	423.2	106.4	115.3	42.3	4.1	5.2	17	62.7	15.7	5	
Profil 2_1B	21.3	176.2	121.2	742	17.6	35.3	16.5	67.9	24.5	10.8	156.6	295.5	31	179.2	28.6	1.2	18.7	438.9	97.9	139.6	49.1	6.5	4.3	26.9	60.8	17	4.9	
Profil 2_1C	18.5	147.3	119.8	504.4	25	40.2	14.8	62.6	22.9	26.1	146	240.8	28.3	187.9	27.9	-	20.5	384	101.4	117.5	42.1	3.4	5.1	17.5	41.4	14.5	4.1	
Profil 2_1D	21.9	172.1	127	937.1	25.7	45.1	17.1	68	25.2	22	156.9	226.1	25.7	154	23.7	-	20.4	380.7	89.2	113.6	41.8	2.3	6.2	30	41.6	15.9	3.8	
Profil 2_1E	19.7	152.2	121.6	765.9	23.7	42.3	18.3	66.2	24.2	20.4	153.9	215	24.1	151	22.5	-	12.5	358.4	84.1	109.9	38.3	3	2.6	26.6	42.8	14.7	4.1	
Profil 2_2A	22.9	200.9	143.9	-	-	24	49.3	16.8	84.8	23.5	17.1	152	272.8	27.7	160.8	25.3	1.4	22.6	443.3	104.4	121.5	44.5	4	5.1	45.4	50.2	14.4	5.6
Profil 2_2B	25.18	220.7	203	-	-	21.3	46.7	13.5	10.6	17.9	30.5	109.1	198	21.5	107.7	16.6	1.8	17.7	328.8	62.1	87.4	27.9	-	0.7	105.1	48.7	10.7	4
Profil 2_2B_Ton	24.4	217.7	222.2	-	-	22.9	46.9	14.2	102	18.3	32	112	202.7	21.8	110.6	17.1	1.8	19.5	335.4	65.1	90.2	29.3	-	-	96.8	49.6	10.8	4.1
Profil 2_2B_TES	29.1	236	106.5	-	-	13	45.8	10.1	124.9	15.9	23.2	94.6	174.4	20	93.1	14.2	2	8.8	295.5	46.5	73.2	20.7	-	4.3	147	43.9	10.5	3.2
Profil 2_2C	20.8	162.6	118.3	-	-	26.4	49.7	16.2	77	23.2	21.8	142.7	218	22.2	134	20.7	-	20.9	366.8	75.5	94.9	30.7	3.1	4.1	40.2	38.8	13.7	3.9
Profil 2_2D	20	163.6	104.8	-	-	21.1	46.2	16.1	88.5	19.2	25.7	117.6	186.7	20.6	114	17.3	1.2	20.2	316.9	64.9	82.7	26.4	-	4.1	74.1	41	11.6	4.4
Profil 2_2E	21.4	166.7	113.5	-	-	25.1	51.1	17.2	95.5	21.3	30.7	129.2	206.9	22.9	126	19.2	1.1	20.1	357.9	62.8	95.8	32.9	2.2	3.7	74	41.7	13.8	3.7
Profil 2_2F	21.1	157.1	116.9	-	-	38.8	52.9	19.3	86.3	22.2	43.9	138.1	216	22.8	139.9	20.7	1.3	22.5	371.6	83.2	104.6	32.8	3.1	5.9	52.4	43.4	12.6	3.6
Profil 2_3A	21.8	134.6	56.8	-	-	37.2	5.7	162	7.3	9.5	48.4	84.7	12.9	47	7	1.8	9.5	170.7	20.6	50.4	10.4	-	-	277	29.1	7	3.7	
Profil 2_3B	14.3	50.3	109.4	-	-	33.4	6.4	125.5	4.3	6.5	27.6	71.2	12.2	26.4	3.9	1.7	5.7	149	4.4	29.5	3	-	-	345.7	22.2	1.9	4.3	
Profil 2_3C	15.2	76.4	39.2	-	-	38.8	10.1	159.1	5.1	9.1	32.9	61.1	11.4	32.6	5.1	2	5.6	127.3	-	26.3	8.1	-	3.1	330.2	25.3	4.6	3.2	
Profil 2_3D	14.3	59.9	39.6	-	-	29.8	2.9	134.4	4	16.6	34.4	76.3	12.5	37	5.2	1.5	7.3	156.7	16.7	37.4	10.6	-	1.8	338.8	23.8	4	3.7	
Profil 2_3E	16	90.2	50	-	-	44.2	40.7	132.8	7.7	14.7	49	99.9	14	51.6	7.3	1.3	11	195.4	18.2	46	9.9	-	-	261.9	29.8	4.9	4.3	
Profil 2_4A	12	54.6	30.7	-	-	28.6	-	135	4.3	4.4	27	60.8	14.4	26.1	3.9	1.4	5.7	136.3	5.8	28.5	-	-	1	346.1	19.7	2.4	2.2	
Profil 2_4B	16.2	51.3	45.2	-	-	200.7	644.6	135.4	5.1	90.6	29.8	63	13.9	30.9	4.6	2.2	6	141.6	5.2	40.4	6.4	-	2.4	342.6	43.1	3.3	3.1	
Profil 2_4C	11.8	53	36.8	-	-	31.8	1	144.9	5.8	-	31.6	61.5	12.9	32.4	5	2.2	6.3	133	1.7	44	8.7	-	1.9	339.7	20.8	3.8	3.5	
Profil 2_4D	12.8	65.4	40.5	-	-	31.1	3.3	132.9	6.8	6.1	39.5	86.4	12.9	42.6	6.8	1.8	9.6	182.7	11.8	47.7	11.7	-	-	284.4	23.1	5.4	2.5	
Profil 2_5A	24.3	193.8	254.1	-	-	25.6	49.5	21.7	76.2	27.3	22.6	174.2	332.2	42.2	188.8	26.5	1.2	23	518.8	99.1	152.5	49.4	7.2	5.2	28.1	49.5	15.7	4.5
Profil 2_5B	16.8	130.2	107.3	520.1	18.1	37.5	16.6	56.4	22.8	16.9	144	301.9	26.2	157.1	22.2	-	16.7	453.9	91.4	119.1	44.1	6.6	4.4	16.3	38.5	13.9	3.8	
Profil 2_5C	21.2	142.4	107.3	-	-	16.5	43	15.9	80.4	20.7	16.1	131.6	258.1	24.4	136.7	19.8	1.3	16.5	409.8	77.9	104.2	33.4	9.3	5.6	46.2	36.5	13	3.5
Profil 2_5D	22.7	150	160.8																									

	Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Hf	W	Pb	Th	U	
Referenzprofil_R1A	9.2	58.4	72.4	18.9	1.6	8.5	2.1	9.7	11.6	6.9	52.7	86.9	24.1	312.2	19.3	-	6.8	285.8	58.5	58.4	23.7	5.4	5.6	4.2	28.3	6.1	3.3	
Referenzprofil_R1B	12.1	73.7	79.2	29.6	3.2	13.9	2.4	14	15.5	9.4	75.3	103.8	25.9	301	20.6	1.1	15.5	299.1	66.3	66.8	24.9	6	7.6	5.9	31.8	6.6	3.5	
Referenzprofil_R1C	11.6	80.9	90.3	35.5	2.5	12.6	9.2	68.8	17.4	2.9	74.7	116.5	31.8	345.5	25.5	1.7	15.2	315.9	86.5	96.6	38.1	5.9	10.3	5.8	63.7	8.3	4.4	
Referenzprofil_R2A	12.3	81.1	89.3	27.4	2.3	12.3	2.4	21.8	17.7	2.4	76.3	117.8	32.3	305.1	25.7	1	9.9	278	86.1	85.7	36.3	5.8	6	4.7	34.8	9.7	3.9	
Referenzprofil_R2B	19.7	167.3	147.5	73.5	4.2	18	15.8	22.1	31.5	14.6	131.4	201.3	44.3	203	27.7	1.8	19.9	321.9	99.7	115.1	47	5.1	5.1	8.5	48.3	15.7	5	
Referenzprofil_R2C	17.5	151.6	112.7	64.3	3	17.1	6.1	23.4	30.9	10.9	170.4	193.6	31.5	207	29.3	1.3	25.2	336.9	106.9	118.6	42.6	5	5.1	9.1	38.5	11.5	4	
Referenzprofil_R3	13.5	103.9	81.6	56.8	4.9	16.3	5.5	26.8	19.4	11.7	122.7	133.3	21.8	150.2	20.6	-	12	271	73.4	71.2	29.1	1.9	4.3	8.6	33	9.5	3.5	
Referenzprofil_R4	14.6	110.8	85	65.1	4.5	16.3	5.9	31.8	20	9.9	134.8	145	24.6	167.7	26.1	-	14.3	308.5	76.6	82.8	31.3	6.9	4.7	8.3	36.1	10	3.9	
Referenzprofil_R5	16.8	126.1	102.2	79.6	7.3	23.8	11.3	56.4	22.8	11.1	155.7	160.7	28.1	175.2	23.7	-	16.5	324.8	75.7	87.7	31.2	4.6	3.5	9.4	37.7	10.6	3.3	
Referenzprofil_R6A	14.9	107.5	100.7	63.2	5.6	20.1	7.3	37.3	21.3	11.2	116.5	151.8	30.7	248.1	21.1	1.4	15.3	246.9	66.4	79.2	34.9	6.6	6.2	8.8	35	9.6	4	
Referenzprofil_R6B	14.4	104.6	105.3	72.4	3.6	12.4	8.2	25.5	19.3	12.6	80.9	156.5	41.5	303.8	22.9	1.7	14	236.9	86.7	89.2	38.8	5.8	7.9	7.3	39.6	9.2	3.9	
Referenzprofil_R6C	15	99.1	106.7	76.2	3.3	12.7	7.3	21.6	16.5	19.6	59.3	154.9	46.7	304.7	21.4	1.8	12.9	197.7	82	88.2	36.7	6.3	7.1	5.8	34.3	9.5	4.1	
Referenzprofil_R7	11.5	80.3	94.8	52.8	3.8	12.9	9.4	37.6	14.4	6.1	99.9	96.5	20.4	429.4	15.7	-	15.9	216.3	49.4	49	16.8	5.5	9	5.9	31.9	8.5	0	
Referenzprofil_R8	11.6	76.1	91.9	49.6	3.6	14.4	11.1	34.5	13.6	6.6	96.8	86.5	20.2	435.9	15.5	-	12.1	224.4	47.1	46.3	16	8.4	8.3	6.6	32.9	10.2	3.7	
Referenzprofil_R9	12.9	75	97.3	52.6	2.7	12.7	12.7	37.2	12.1	6.9	100.3	85.6	26.7	488.3	17.3	-	12.9	265.5	60.4	80.3	31.5	6.3	11.6	5.1	31.1	13.4	3.5	
Referenzprofil_R11A_Kern	18.6	188.3	88.9	-	-	20.1	8.7	40.7	5.7	5.7	44.6	50	22.5	42.6	6	1.6	3.7	188.1	9.8	52.3	14.6	-	-	289.7	18.6	3.7	4.4	
Referenzprofil_R11B1	4.7	14.5	209.1	36.7	3.2	8.1	2.6	58.1	2.3	11.6	49	52.4	4.6	53.5	1.5	5.3	4.8	294.6	-	19.1	7.6	-	-	10	22.1	1.3	-	
Referenzprofil_R11B2	7.6	41.5	87.3	116.6	9.5	18.6	4.9	27.9	6.9	10.6	81.9	80.8	13.2	113	7.7	1.9	-	335.6	19.2	45.7	15.2	6.8	4	4.6	29.2	4.7	1.7	
Referenzprofil_R11B3	12.4	84.6	114.7	474.1	22.3	53.5	8.3	611.5	12.2	13.2	110.4	95	19.1	149.1	12.3	2.2	14.7	324.5	33.5	56.9	22.5	5.3	2.7	9.7	34.3	6.6	3.5	
Referenzprofil_R11B4	4.4	14.4	108.9	76.1	3	8.2	-	260	2.8	12.2	43.9	47.3	5.2	50.6	2	3	2.8	246.4	5	20.4	8	2.5	-	4.9	23.4	2.4	-	
Referenzprofil_R12	14.3	58.9	49.7	-	13.6	59	7.5	147.1	4.6	8.2	34.9	392	20.3	70.3	6.7	1.8	-	-	16.2	45.7	12.9	-	-	272.2	24.2	4.2	5	
Referenzprofil_R12_Rand	15.5	68.3	51.8	-	-	25.8	5.2	171.1	4.7	-	34.2	360.5	19.7	65.7	5.9	2	1.3	-	6.1	51.8	14.1	-	-	320.9	21	5.3	3.7	
Referenzprofil_R12_Mitte	11.8	66.9	59.6	-	4.2	39.8	5.2	167.6	7	10.6	56.1	499.9	23.1	99.8	10.5	1.8	13	-	31.8	47.4	7.8	-	1.2	217.1	28	7.9	5.7	
Referenzprofil_R12_Kern	13.3	48.5	43.1	-	6.9	52.7	1.4	135.4	3.9	6.9	28.6	300	16.3	56.1	5.8	1.9	5.6	953.7	-	40.6	6.3	-	-	325.2	28.2	3.6	4.8	
Referenz 100609_1	17.8	83.5	65.5	-	-	35.8	10.6	85.4	6.4	1.1	51.4	47.1	20.5	55	6.3	1.9	9.6	148.5	16.2	46.8	13.7	-	-	305.7	24.5	5.6	4	
Referenz 100609_1_2	16	58.8	45.4	-	-	38.5	5.9	82.8	4	3.5	35.7	34.6	20	38.6	5	1.5	8.4	127.8	-	43.7	7.1	-	1.5	396.3	28.5	4.6	6.1	
Referenz 100609_1_3	12.7	35.9	30.3	-	-	37.7	1.8	77	2.3	2.6	21.7	21.5	17	22.9	2.8	1.6	9.8	87.3	-	47.7	5.8	-	-	460.3	20.5	2.9	6.7	
Referenz 100609_2_1	21.4	123.5	90.5	-	-	50.1	4.2	88.6	4.4	7.6	28.5	101.8	26.5	89.7	6.2	1.9	11	291.2	6.6	44.4	14.9	-	-	287.1	21	4.3	4.2	
Referenz 100609_2_2	10.8	31.9	95.2	-	-	18.9	2.8	51	3.9	6.8	24.8	122.6	14.4	81.1	5.1	2.7	13.6	350.8	6.3	31.7	7.2	-	-	290.3	20	3.5	5	
Referenz 100609_2_3	11.5	35.9	119.2	-	-	28.2	3.9	41.5	2.5	12	20.4	89.8	13.1	69.3	4.5	3.7	8.6	258.5	4.6	34.7	8.9	-	-	301.4	18.7	2.2	3.2	
Referenz 100609_3_1	18.6	107.6	68.5	-	8	43.7	3.7	228.8	8	4.5	46.1	103.3	18	105.5	9.2	1.7	6.2	235.6	18.8	64.9	14.4	2.7	-	234.6	27.7	4	4.9	
Referenz 100609_3_2	16.2	153.1	66.5	-	9.3	47.5	2.9	206	5.6	5.7	37.6	71.7	15	87.1	7.3	1.9	10.2	193.4	9	54.4	14.2	-	-	267.7	22.2	7	6.6	
Referenz 100609_3_3	15	137.2	61	-	-	27.7	-	123.9	4.8	2.8	33.2	43.6	11.5	75.5	6.1	2	5.5	151	9.9	37.1	12.2	2.8	-	284	24.7	5.2	11.2	
Referenz 100609_3_4	14.1	112.4	60.7	-	1.7	32.7	1.2	122.3	4.3	12.7	27.8	38	10.6	64.8	5.9	2.2	3.1	137.7	14.4	24.5	7.6	-	-	313.8	30.4	4.8	5.7	
Referenz 100609_3_5	13	140.3	67.3	-	7.3	46.5	2.9	144.6	5.6	5.3	37.2	48.2	13.4	88	7.6	1.7	10.7	154	13	34.6	9.6	-	-	272.1	23.9	5.2	8.5	
Referenz 100609_3_6	18	132.2	71.3	-	8.6	63	5	189.2	8.4	4.6	50.9	72	18	118.8	10.6	1.4	10.5	196	25.3	46.8	9.5	-	4.2	215.3	27	6.5	5.4	
Referenz 100609_3_7	13.5	79.2	56.9	-	3.4	41.7	3.5	240.4	5.7	-	40.6	85.2	17	92.2	7.8	1.2	6.3	208.6	11.1	54.4	13.7	-	-	277.6	27.9	4.3	4.1	
Referenz 100609_4	32.5	250.9	59.7	-	-	3.4	-	30.2	-	2.3	13.7	34.9	26.8	14.7	1.9	1.7	-	145.8	-	76.1	21.8	-	-	558.3	17.4	3.7	8.4	
Profil 3_1	24.9	192.9	173.6	755.2	20.2	45	-	-	52.4	9.6	156	179.2	35.6	238.1	27.4	2.2	-	637.8	135.1	166.1	62.9	6.4	-	-	40.5	15.2	5	
Profil 3_2	21.7	192.6	133.7	-	23.5	41.6	18.9	91.4	23.1	11.4	157.1	229	32.8	158.9	22.9	1.3	17.2	544.2	90	107.3	41.9	3.2	-	4	45.6	47	13.4	7.3
Profil 3_2_TES	30.1	324.5	100.6	-	-	27.3	3.4	136.2	4.7	-	30.6	98.9	49.1	41.4	4.3	2.8	7.3	304.6	12.4	70.8	30.4	-	-	380.2	35.8	5.9	23	
Profil 3_2_Ton	21.4	187.2	134.5	-	24.5	42.2	19.5	89.6	23.8	11.9	162.3	234.3	32.1	163.7	23.7	1.2	17.6	554	93.2	108.8	42.4	3.3	4.2	32	47.5	13.7	6.7	
Profil 3_3Ton	21.1	160.1	131.4	432.5	17.6	37	19.4	97.9	26.2	10.7	171.5	211.6	31	168.6	24.7	1.3	19.8	447.9	96.6	150.3	54.2	6.4	3.5	15.4	41.1	14.7	4.4	
Profil 3_4_Ton	20.2	160.1	128	484	19.2	33	16.3	71.8	24.6	11.6	163.3	182.8	25.2	176.8	24.7	1.7	19.1	374.3	90.5	103.6	36.6	2.6	4.9	18.3	39.4	12.7	3.8	
Profil 3_5	23.2	172.4	148.3	366.8	50.9	102.6	-	-	47.5	21.9	134.4	146.1	23.7	211.3	24	1.8	-	453.1	110.1	118.3	43.4	9.8	-	-	44.3	12.4	10	
Profil 3_6	15.1	118.5	70.5	-	-	23.5	7.5	187.4	5.8	-	44.2	63	20.5	102.5	9.7	2	-	199.1	26.8	50.6	14	-	-	289.7	25.9	6.8	5	
Profil 3_7	15.9	126.2	111.7	368	24	37.3	13.4	81	21.2	44.3	143	166.9	27.1	236.9	27.3	4.2	19.7	365	83.9	96.3	37.6	6.4	4.8	19.5	42.8	13.8	4.7	
Profil 3_8	16	115.8	113.1	354.3	18.3	40.3	18.7	55.6	19.7	44.9	132.4	212.2	30.4	287.3	25.2	3.8	18	470.9	78.8	91.1	31.1	8.3	6.6	14.6	37.3	12.9	4.8	
Profil 3_9	16.1	118.7	114.5	156	21.2	47.9	17.6	60.4	20.8	47.4	141.1	240	31.8	281.8	26.8	3.6	11.7	508.7	85	93.8	36.8	3.4	6.3	10.5	39.2	14.3	4.6	
Profil 3_10	19.4	140	121.9	-	14.3	34.3	18.8	71.4	20.6	27.9	138.2	294.4	36.4	259.9	26.3	4.5	22.1	657.9										

	Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Hf	W	Pb	Th	U
Profil 3_11	19.5	159	87.8	-	10	32.5	19.7	69.1	8.3	21.4	64.3	89	45.3	283	21.5	3.4	11.2	332.4	69.6	73.3	297	5.5	6	80.9	32.8	8.8	5.2
Profil 3_11_TES	20.9	202.3	96.7	-	-	24.1	10.3	54	6.1	-	47.5	52.7	23.9	43.7	5.8	2.2	1	205.7	16.2	48.6	10.5	-	-	315.6	19.1	3.4	4.7
Profil 3_11_Ton	19.3	151.4	86.3	-	11.8	34	21.3	71.7	8.7	25.1	67.2	95.4	49.1	324.9	24.2	3.6	13	354.6	79	77.6	33.1	6.5	7.1	39.8	35.2	9.7	5.3
Profil 3_12_Ton	17.3	108.9	82.6	-	16.2	25	21	67.1	9.7	21.8	74	119.5	56	319.8	29.6	3	6.8	368.8	86.4	95.8	39.1	6.4	7.3	26.8	44.1	10	5.7
Profil 3_13	22	167.8	129.2	758.1	17.6	42.3	20.9	80.6	24.1	20.7	160.1	231.5	33.7	198.7	25.7	1.8	23.7	446.6	95.9	105.5	44.8	6.3	4.7	20.5	38.9	14.2	5.2
Profil 3_14	18.8	144.1	123.8	226.8	13.3	37.7	23.3	79.7	23.9	13	166.6	216.9	34.4	227.3	27.3	2.1	20.1	405.3	95.6	109.7	49.6	8.4	4.9	9.6	42.1	15.1	5.6
Profil 3_15	23.6	179	134.3	361.5	21.6	53.5	18.4	108.4	27.5	15.7	173.5	172.4	30	164	24.2	1.7	24.3	350	85.3	117.8	46.7	5.6	3.7	33.7	42.7	15.1	4.6
Profil 3_15_TES	24.9	179.7	69.4	-	-	31.1	4	265.9	5.6	14.3	41.2	64.6	53.9	53.6	5.9	2.4	10.2	193.7	6.6	51	11.8	-	-	277.4	21.9	3.9	3.9
Profil 3_15_Ton	23.5	179	138.6	385.5	23	55	19.4	97.9	28.9	15.8	182.3	179.6	28.4	171.3	25.4	1.7	25.2	360.3	90.5	122.2	49	6	3.9	17.5	44.1	15.8	4.6
Profil 3_16_Ton	21.8	171.3	129.4	821	18.5	46.9	15.2	123	25.3	20	163.1	166.8	33.3	184.2	24.1	2.9	22.6	332	92.7	103.4	40.5	5.7	3.4	21.7	42.5	13.3	5.2
Profil 39_17_Ton	20.8	151.4	119.7	-	13.1	38.3	11.3	99.9	22	15.9	131	122.3	39.5	210.2	21.4	2.3	17.6	293.3	77.5	92	36.9	3.5	4.8	20.6	40	12.9	4.4
Profil 3_18	18.3	129.8	109.1	415.2	12.5	33.1	18.5	109.6	19	13	129.9	120.5	36.2	255.9	24.5	3.4	14.5	300.2	89.4	102.8	40.5	9	6.7	25.3	40.5	12.2	4.4
Profil 3_18_TES	41.3	324.9	80.3	-	-	14.3	4	130.9	4.5	5	31.1	67.1	95.4	54.1	5.3	2.4	8.1	198.3	17.2	75.6	34.2	4.9	-	329.1	26.1	4.1	6.9
Profil 3_18_Ton	17.3	120.9	110.4	434.1	13.1	33.9	19.2	108.6	19.7	13.4	134.4	122.9	33.5	265.1	25.4	3.4	14.8	304.8	92.7	104	40.8	9.2	7	11.5	41.1	12.6	4.3
Profil 3_19	20.1	168.4	128.3	106.5	29.8	108.8	16.2	121.2	31	26.1	181.9	183.7	28.5	181.4	29.7	3.9	29.4	370.1	112.6	147.2	59.4	7.7	3.3	13	57.5	16.1	5.6
Profil 3_20	22	188.7	145.3	72.2	13	68.5	30.1	90.8	30.1	28.2	168.7	132.6	25.9	139.9	21.6	5.3	25.9	315.2	92.4	112.3	47.6	5.4	5.7	15.4	67.6	13.7	5.4
Profil 3_21	19.7	173.8	124	84.2	15.6	46.5	15.4	76.6	30.2	29.1	167.2	174.5	27.1	132.7	26.4	3.5	24.8	347.8	94.5	90.8	35.7	9.6	4.5	11.4	37.8	11.5	5
Profil 3_22	18.1	160.7	111.9	86.7	7.6	32.7	9.1	53.3	31.4	13.6	159.7	238.2	33	219.6	39.4	3.6	28	339.8	140.3	122.3	46	7.1	5.9	12.2	37.8	14	5.5
Profil 3_23	19.6	165.2	125.5	88.3	6.9	35.5	22.1	57.4	32.8	8.8	190.1	150.8	18.7	125.7	20.5	1.1	28.3	292.9	77.4	83.3	29.3	5.2	3.5	12.4	43.1	11.8	4.8
Profil 3_24	22	173.6	134.3	118.6	14.3	50.9	34.6	138.7	28.4	23.3	176.4	139	24.7	120.5	17.6	1.9	23	280.9	67.6	99.1	39.7	3.1	3	11.6	49	12.9	4.8
Profil 3_25	21	178.3	130.3	114.6	20.6	62.1	31.1	98.2	26.8	45.1	160.3	149.6	25.7	120.4	18.2	5.1	18.5	301.5	72.4	84	33.7	6.5	4.7	15.8	43.9	12.8	4.7
Profil 3_26	18.5	148.5	103.7	125.8	11	43.5	25.9	87.4	20.9	26.9	133.7	142.6	29	94.6	14.6	3.4	13.4	245.6	53.4	63.1	31.4	5.7	1.9	8.2	40.6	9.3	4.5
Profil 3_27	19.3	160.9	123.5	116.6	9.9	47.6	17.3	79.2	31.2	13.6	206.6	177.4	26.5	129.8	21.9	1.5	25.9	316.4	64.7	82.6	29.9	5	5.1	11.3	35.9	10.8	5
Profil 3_28	20	169	115.2	96.6	9.5	37.8	12.2	61.5	24.6	36.6	164.4	180.3	31.8	160	27	2.6	19.6	332	97	98.8	38.9	6	4.2	11	34.3	10.5	4.1
Profil 3_29	20	169	115.2	96.6	9.5	37.8	12.2	61.5	24.6	36.6	164.4	180.3	31.8	160	27	2.6	19.6	332	97	98.8	38.9	6	4.2	11	34.3	10.5	4.1
Profil 3_30	19.4	150.5	122.6	94	248.7	963.7	16.5	137.7	27.1	108.9	179.5	155.2	23.6	152.7	25.3	3.5	16.9	336.9	91.2	119.8	46.2	3.9	2.7	16.4	48.8	13.9	4.6
Profil 3_31	20.8	161.4	127.8	327.7	30.3	98.5	16.6	114.9	28.1	17.5	190	174.5	27.9	167.4	27.6	1.9	25.8	351.7	103	129.4	47.3	8	5.4	11.2	45.8	15.1	4.6
Profil 3_32	21.5	166.8	128.7	226	18.2	54.6	14.7	155.5	27.3	17.3	178	181.5	28.6	171.7	28.5	2.3	13.2	351.7	104.3	119.2	45.2	5.2	5.6	14.2	48.2	14.7	6.3
Profil 3_33	21.5	177.7	124.2	181.2	15.5	49.6	17.7	205.4	25.4	11.3	171.7	155	35.8	136	21.5	1.7	17.4	312.4	70.7	103.9	41.1	9.6	5.6	56.7	48.8	13.9	4.9
Profil 3_33_TES	24.8	185.5	33.9	-	3.7	26	13.5	145.5	1.3	19.4	132.1	24.3	104.2	16.3	0.6	2.6	2.3	109.5	-	42.3	19.1	1.7	-	365.8	37.3	1.5	3.6
Profil 3_33_Ton	21.1	176.8	134.9	202.6	16.9	52.4	18.2	212.5	28.3	12.4	190.4	170.4	27.7	150.1	24	1.6	19.2	336.4	79.1	111.2	43.7	10.5	6.3	20.2	50.2	15.4	5
Profil 3_34	22.4	176	137.6	106.6	12.2	48.5	23.9	91.7	30.5	12.7	211	180.1	28.2	150.8	23.5	2.2	27	352.5	105.4	129.9	55.3	9.3	4.4	13	41.5	14.8	4.4
Profil 3_35	21.4	176.6	136.9	86.3	94.1	71.8	21.3	278.4	27.7	51.2	183.5	184.7	27.7	172.7	27.9	2.8	23.7	346	104.7	114.1	45.5	7.6	4.7	11	51.6	15.7	19.4
Profil 3_36	21	174.8	136.8	87.6	13.5	45.1	18.8	135.3	28.8	15	187.8	191.4	27.2	171	28.3	2.1	24.6	345.4	109.5	122.7	46.4	7.8	6.9	11.3	49.3	15.7	7.7
Profil 3_37	22.1	180.6	131.8	233	22.3	57.6	16.3	144.4	26.1	10.1	165.3	173.3	29.3	145.7	24.1	2.3	26	317.4	90.6	101.7	35.8	4.5	2.3	29.8	51.3	13.4	4.7
Profil 39_38	23.2	190.1	136.7	182.1	16.7	48.9	19.7	99.4	28.8	8.6	176.9	169.8	26.5	142	23	1.8	23.5	331.8	75.8	99.7	38.2	7.9	3.8	22.9	46.8	13.7	4.1
Profil 3_39	21.1	181.7	141.2	140	21	59.6	25.7	92.6	30.2	7.4	192.3	171	24	144.8	22.4	1.6	25.5	343.9	84	92.6	36	6.8	4.1	13.8	45.7	14.2	4
Profil 3_40	22.8	188.5	146.2	232.9	29.2	68.4	22.9	91.4	30.8	5.1	201.2	172.3	30.7	141	22.4	0	29.4	342.3	102.5	134.5	57.9	3.8	3.9	17.2	42.2	13.9	4.2
Profil 3_41	23.2	178.9	133.5	501.2	20.3	51.5	20.5	100.6	27.8	10.9	180.5	168.5	34.9	143.3	22.8	1.2	25.4	342.2	93.2	127.3	46	6.7	3.6	24.6	43.6	14.3	3.9
Profil 3_42	20.7	175.2	135.9	235.5	31.2	60.4	18.2	114.1	27.7	29	185.8	169.8	31.9	165.4	24.5	2.3	22.2	339.4	102.4	135.2	49.5	4.6	4.8	15.2	41.5	14.1	4.2
Profil 3_43	20	164.1	101.2	101.4	8.1	22.2	8	119.6	17.3	10.6	112.8	113.7	22.1	113.8	18.2	1.9	14.9	245.7	62.5	95.3	34.8	2.6	2.5	172.6	41.6	10.7	6.2
Profil 3_43_TES	18.6	160.2	56.6	-	-	4.7	3.3	143.4	5	2.6	29	42.5	20.6	32.5	4.9	2	3.2	142.7	8.6	98.4	31.5	0.2	-	371.8	38.7	7.9	6.7
Profil 3_43_Ton	21.2	167.2	136.3	181	14.4	35.9	11.6	100.8	27	17	178.7	169.7	23.2	177.6	27.7	1.8	24	326.7	104.8	92.8	37.4	4.4	4.4	16.1	43.9	12.8	5.8
Profil 3_44	20.8	174.2	134.3	247.7	19.3	41.9	15.4	90.6	27.1	18.3	177.6	187.1	26.9	172	27.5	1.5	23.9	353.6	93.3	107.1	45.2	4.6	4.7	16	43.6	16	5
Profil 3_45	21.3	169.1	128.4	499.9	18.1	41.3	14.3	85.5	24.4	18.4	163.5	190.3	28.2	179	28.8	1.3	18.8	361.9	111.8	118	44.8	6.8	5.6	21.4	47.7	15.5	5
Profil 3_46	22.2	185	126.4	911.4	31.8	54.3	19.5	103.3	23.7	41.2	149.1	176.8	31.8	167.3	26.3	1.9	21.5	348.4	95.4	129.8	50.6	4.6	5.2	36.7	54.8	16	4.8
Profil 3_47	21.2	164.7	131.2	90.8	23.2	60	20.4	82.6	27.4	11.7	182.8	172.6	30	181.3	25.9	1.3	23.6	348.1	97.5	106	36.9	6.4	4.7	10.6	46.1	16.2	4.5
Profil 3_48	22.3	172.7	127.3	405.8	31.4	64	19.9	144.3	25.2																		

	Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Hf	W	Pb	Th	U
Profil 3_51	22.8	180.9	146.1	87.3	12.9	57	24.6	104.3	29.8	25.3	204.1	151.8	32.5	147.2	22.5	1.9	26.7	327.9	95.8	144.8	63.3	8.2	3.8	11.7	45.9	14.7	6.4
Profil 3_52	20.3	162.8	130.1	575.5	39	66.6	20.5	98.6	26.3	22.9	178.4	154.4	37.1	175.1	24.1	2.1	24	345.7	93.9	128.8	50.7	5.3	4.9	17.8	44.6	13.3	5.3
Profil 3_53	22.6	188.6	143	936.3	45.3	92.2	25.2	122.6	29.1	31.7	181.7	157.9	26.9	131.4	20.4	1.8	18.1	333.4	77.9	133.4	36.4	4.4	3.8	26.9	44.9	14.7	4.4
Profil 3_54	25.5	189.3	110.4	-	6.3	33.5	15.1	124.9	19.6	17.8	121.6	115.6	52.6	114.4	17.6	2	15.1	275.8	69.3	118.2	50	2.4	2.1	122.8	37.8	10.6	5.9
Profil 3_54_TES	23.2	190.1	63.2	-	-	37.2	2.9	188.8	6.8	16.9	40.2	45.2	99	33.6	4.5	2	-	130.1	15.5	67.6	31.6	-	-	336.4	22.5	3.1	7.7
Profil 3_54_Ton	25.5	189.1	124.6	-	8.2	37.8	18.8	105.7	23.5	18	146	136.8	38.7	138.7	21.6	2	19.6	319.6	85.4	133.4	55.5	3.1	2.7	58.6	42.4	12.8	5.4
Profil 3_55_Ton	19.6	171.7	117.1	998.2	11.7	31.8	14.1	78.8	23.9	19.9	148.4	170.7	34.6	178.1	28.9	1.8	22.1	336.7	116.6	134	54	7.7	5.5	34.7	44.4	13.2	4.8
Profil 3_56	20.1	162.6	124.4	97.6	12.9	38.1	11.4	63.9	28	26.9	167.7	167.7	24.3	186.2	28.9	2.4	20.5	337.6	105.3	99.1	39.7	4.2	5.4	12.4	44.8	14.1	5
Profil 3_57	21.9	168.4	130.5	102.9	9.9	33.9	10.3	74.2	30	27.4	173.2	164	22.9	180.3	27.5	2.3	20.5	333.4	94.7	98.4	34.7	3.5	3.2	13.4	41.4	13.9	4.9
Profil 3_58_Ton	20.4	162.2	126.3	150.5	7	28.6	16.2	53.2	25.9	13.1	178.3	185	23.4	173.8	25.1	1.9	17.4	447.6	100.1	117.3	40.4	8.3	4.9	19.3	52.2	15.3	4.6
Profil 3_59	21.2	167.9	128.6	144.8	6.8	29.9	17.3	51.8	26.8	14.8	182.5	240.8	24.9	170.5	24.9	1.5	21.4	614.5	100.2	126.3	42	2.2	4.2	22.5	52.3	15.3	5.1
Profil 3_60	18.4	152.8	104.4	290.6	6.2	25.5	16	84.3	18.8	12	128.8	156.4	22.2	124.5	17.8	1.7	12.5	423.7	61.8	102.1	35.4	4	1.8	154.6	41.3	10.7	5.1
Profil 3_60_TES	16.7	149.1	89.1	353.5	5.4	23.6	15.6	99.2	14.4	10.5	97.8	127.2	20.3	95.1	13.4	1.7	7.7	356.8	46.9	90.6	30.3	2	-	235.1	39.6	9	5.2
Profil 3_60_Ton	20.8	158.4	127.4	196	7.5	28.2	16.7	61.8	25.3	14.2	175.3	200.4	25.1	168.8	24.3	1.8	19.8	524.2	84.1	119.4	43.1	7	4.4	33.5	43.9	13.4	5.1
Profil 3_61	20	160	122.8	122.6	5.5	24.5	14.4	57.7	24.3	8.1	165.4	154.3	25.1	194	26.7	1.6	18.1	330.6	97.4	93.4	34.7	3.7	3.9	19.1	35.2	14.1	4.4
Profil 3_62	19.3	164.8	124.7	210.1	10.7	41.4	14.1	87.9	23	12.4	156	143.1	27.6	197.3	26.2	2	21.6	310.8	88.5	99	38.3	9.6	3.4	21.8	36.6	13.9	4.4
Profil 3_63	20.2	165	123.3	196.4	15.2	51.3	16.4	115.8	24.1	12.2	163.7	244.1	29	159.5	22.6	2.1	20.1	642.9	90.1	124	46.5	4.3	3	32.7	55.1	14.7	4.4
Profil 3_64	19	154.8	121.5	114.5	7.1	35.1	15.2	60.3	24	17.1	169.7	169.4	28.4	196.2	26.8	1.6	18.3	360.3	92.7	109.4	44.2	8.5	3.4	13.9	34.2	14	5.1
Profil 3_65	16.3	136	124.7	98.1	30.2	65	22.2	222.1	21.5	110.5	129	167	30.9	242.4	30.9	3.8	18	308.6	117.1	116.5	44.6	6.9	6.1	11.8	56.9	11.9	6.3
Profil 3_66	17.9	147	124.8	83.4	14.9	49.5	16.6	150.5	23.4	38.7	152.1	150.6	25.9	199	27.3	2.3	20.2	300.9	88.8	96.1	32.8	4.8	4.7	9.3	37.3	13.1	5.2
Profil 3_67	19.1	147.1	125	58.5	20.3	50.8	12.9	80.1	24.1	21	171.1	185.8	26.7	197.4	26.7	2.2	22	403.6	95.8	110.2	41.5	10.1	5.6	9.7	54.3	15.3	5.1
Profil 3_68	23.2	189.2	119.3	0.8	23.4	59.9	21.6	218.7	21.3	37.1	134.8	220.2	40.4	140.8	21.3	3.2	20.9	538.9	92.1	178.6	71.7	10.8	4.4	57	45.3	13	5.8
Profil 3_68_TES	21.6	255.2	78.2	-	24	126.6	5.5	383.9	4	20.2	29.5	62.3	38.1	33.5	4.7	2.9	3.8	140.2	1.1	81	35	2.3	1.3	390.2	27.8	5	6
Profil 3_68_Ton	24	201.1	126.5	-	24.2	63.1	22.3	232.6	22	38.8	143	230.2	42.3	149.4	21.9	2.6	21.5	574.2	97.5	189.8	75.7	10.7	3.9	60	47.5	13.1	5.4
Profil 3_69	21	178.4	132.8	382.2	20.3	55.3	20.4	98.8	25.8	24.1	173.4	204.3	32.4	182.5	27	1.4	22.2	409.7	103	126.1	50.1	9	3.3	19	50.8	14.6	4.9
Profil 3_70	21.4	174.4	133.4	116.8	29.9	62.5	19.3	240.1	27.1	19.4	179.3	194.1	44.9	186.1	27.9	1.8	17.1	389	117.7	173.7	69.9	8.9	4.2	14.4	49.5	15.7	5.1
Profil 3_71	20.9	181.3	131.8	113.6	35.2	66.9	20.2	108.3	26.3	29.5	176.6	163.8	34.6	177.6	27.6	2.1	15.9	354.8	108.1	123.9	51.7	7.3	5.3	28.2	44.7	16.1	6
Profil 3_71_TES	19.7	232.9	92.1	-	32.7	91.7	12.6	283.5	10.8	28	68.6	75.4	59.5	70.3	11.1	3.4	7.2	194.9	37.8	93.7	42.3	3.4	-	278	29.9	6.6	9.1
Profil 3_71_Ton	21	178.9	133.7	118.9	35.3	65.7	20.6	100.1	27	29.6	181.7	167.9	33.4	182.6	28.4	2	16.3	362.3	111.4	125.3	52.1	7.5	5.5	16.5	45.4	16.5	5.8
Profil 3_72	21.7	169.5	131.7	66.6	39.4	70.8	20.6	119.8	27.5	37.4	192.4	156	32.9	170.6	26.5	2.2	28.4	344.9	105.2	166.8	68	11	6	14.7	49.9	13.4	5.1
Profil 3_73	21.4	174.2	131.7	72.5	33.3	73.9	19.2	119.7	27.8	33.2	197.5	160.6	31.5	180.2	27.9	2.7	23.9	340.1	120	157.2	67.1	10.9	4.9	11.6	51.6	16.2	4.8
Profil 3_74	22.6	191.5	141.7	78	14.1	59.5	22.2	80.1	31.6	16.6	220.5	154.7	17.9	147.8	22.6	2.7	25.3	330.8	91	86.8	30.5	6.1	5.1	11.8	44.7	15.4	5.2
Profil 3_75	23.3	187.2	139.3	77.9	9.8	41.7	25.1	87.9	32.9	11.3	220.5	147.2	16.9	134.3	20.1	2.1	29	307.9	72.8	85.3	28.1	5.8	3.1	11.2	48.1	13.7	5.2
Profil 3_76	23.4	193.7	148.5	79.7	9.2	40.7	36.2	94.6	32.9	14.7	240.2	139	16.9	127.9	18.9	2.3	33.3	282.5	69.3	72.2	26.6	6.2	3.2	12.3	55.8	13.6	5.6
Profil 3_77	23	186.9	141.5	81	12.1	44.2	32.9	89.6	32.6	11	214.5	139.5	18.2	128	19.9	1.5	28.1	304.4	70	78.5	28.1	5.2	4.2	11.8	49.9	13.1	4.4
Profil 3_78	22	176.8	131.1	81.1	17.3	59.5	22.2	214.9	32.5	10.4	213.4	152.7	21.5	138.4	22.6	1.9	28	354.8	84.4	97.2	37.3	2.2	4.3	12.6	52.6	13.3	5.2
Profil 3_79	20.7	168.6	110.7	112.8	19.8	78.2	14.9	165.8	27	19.2	156.9	209.3	33.4	145.3	23.9	3.6	22.2	365.1	91.4	88.5	35.5	7.8	4.6	18.2	69.4	12	4.3
Profil 3_80	16.4	145.4	99.2	75.1	6.3	25.9	7.8	28.7	29.7	10	163.8	188.6	35.3	142.4	24.9	3.6	31.6	410.4	85.8	102.5	43.2	7.2	2.3	9.9	37	8.3	3.9
Profil 3_84	9.3	61.7	72.1	81.9	10	27.1	12.2	153.8	12.2	11.2	107.4	91.6	18.3	171.4	14.7	1.1	8.6	308.4	43	53	21.3	6.6	3.9	7.2	32.2	8.1	4
Profil 3_85	5.8	10.7	22.4	91.8	5.1	10.1	3.5	45.4	4.2	9.2	62.1	50	6.4	75.6	2.5	-	2.7	302	32	16.8	9.2	1.6	-	4.8	23.6	2.1	2.2
Profil 3_86_1_Rand	24.4	162	85.4	-	-	16.2	8.4	44.9	6.3	2.2	48.1	53.3	22.1	121.9	8	1.5	11.2	211.2	10.2	43.8	15.7	-	5.2	212.5	29.9	5.1	4.5
Profil 3_87_1_Rand	24.8	195.5	69.7	-	-	3.7	3.8	25.5	3.5	-	24.6	38	19.9	44.1	3.5	1.4	6.1	183.1	-	43.5	13.1	-	-	379.2	16.1	3.3	1.5
Profil 3_87_2_Mitte	18.6	110.5	55.4	-	-	1.8	-	18.7	-	2.9	13.3	24.1	15.3	21.6	2.5	1.7	2.7	130.2	-	27.4	3	-	2	385.3	18.3	1.6	4.6
Profil 3_87_3_Kern	11.5	17.6	14.3	-	-	-	-	47	-	-	10.9	10.7	8.9	10	1.7	1.2	-	44.2	-	30.3	-	-	-	428.1	21.4	4.3	-
Profil 3_86_1_Rand	16.4	145.4	99.2	-	6.3	25.9	7.8	28.7	29.7	10	163.8	188.6	35.3	142.4	24.9	3.6	31.6	410.4	85.8	102.5	43.2	7.2	2.3	9.9	37	8.3	3.9
Profil 3_86_2_Mitte	18.3	158.3	74.4	-	-	12.5	7.2	35.5	5.8	4.5	41.2	43.8	22.9	86.3	6.8	1.2	8.7	180	2.6	48.2	12.9	-	-	267.6	23.1	3.9	5.2
Profil 3_89	19.04	140.13	91.5	-	-	25.32	6.34	39.33	4.22	2.54	49.39	46.39	19.6	146.15	5.94	1.89	1.9	246.58	8.98	44.18	13.43	0.56	1	241.2	22.02	5.12	5.35
Profil 3_89_1_oben	18.8	150.2	79.4	-	-	22.2	8.2	47.4	5	1.2	49.4	57.1	20.5	165.6	7.9	1.4	-	264.2	18.6	54.1	14.8	-	-	20			

Merkmale von Tonen, Silten bzw. Sanden und Toneisensteinen

Tabelle 8.3: Übersicht mineralogischer Merkmale zur Differenzierung zwischen Tonen, Silten bzw. Sanden und Toneisenstein.

Lithologie	Quarz (g/g)	Tonminerale (g/g)	Siderit (g/g)
Ton	0-0.48	0-0.95	0-0.87
Ton, sideritfrei	0-0.48	0	0-0.95
Ton, sideritisch	0-0.48	0.02-0.4	0-0.87
Ton, humos	0-0.48	0	0.42-0.93
Toneisenstein	0.01-0.21	0.51-0.87	0-0.33
Silt/Sand	0.50-0.91	0-0.14	0-0.44

Tabelle 8.4: Übersicht geochemischer Parameter zur Differenzierung zwischen Tonen, Silten bzw. Sanden und Toneisenstein.

Lithologie	SiO ₂ (g/g)	Fe ₂ O ₃ (g/g)	Al ₂ O ₃ (g/g)	K ₂ O (g/g)	U/Th	Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃
Ton	0.33-0.64	<0.01-0.32	0.13-0.25	0.015-0.04	0.22-0.81	0-2.2
Ton, sideritfrei	0.36-0.64	0.02-0.11	0.17-0.25	0.021-0.04	0.24-0.81	0.10-0.51
Ton, sideritisch	0.30-0.68	0.03-0.35	0.08-0.23	0.015-0.032	0.22-0.57	0.15-2.73
Ton, humos	0.36-0.80	0.005-0.07	0.11-0.24	0.012-0.038	0.32-0.49	0.04-0.36
Toneisenstein	0.07-0.38	0.40-0.67	0.01-0.11	0.002-0.015	0.39-2.88	4-44
Silt/Sand	0.74-0.92	0.005-0.032	0.03-0.13	0.01-0.024	0.26-0.54	0.04-0.46

Tabelle 8.5: Geophysikalische Merkmale zur Differenzierung zwischen Tonen, Silten bzw. Sanden und Toneisenstein; SIP-Messungen mit einer Frequenz von 2.5 Hz.

Lithologie	Farbwert a^*	Magnetische Suszeptibilität $SI \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$	Phase (SIP) $mrad$	spezifischer Widerstand (SIP) Ω	imaginäre Leitfähigkeit (SIP) $[mS/m]$
Ton	-2 bis 6	<10	>10	<15	0.8
Ton, sideritfrei	-2 bis 6	<10	-	-	-
Ton, sideritisch	-2 bis 5	$\approx 10-65$	-	-	-
Ton, humos	-1 bis 4	<10	7-11	60-200	0.02-0.1
Toneisenstein	-2 bis 10	>10	>40	-	>0.8
Silt/Sand	-	<10	3-5	25-35	0.1-0.3

Tabelle 8.6: In Feldmessungen ermittelte Wertebereiche verschiedener Lithologien. Werte für Messungen bei 2.5 Hz, Werte in Klammern für Messungen bei 1000 Hz (drei Datensätze).

Messgröße			
Lithologie	Phase (<i>mrad</i>)	spez. Widerstand (Ωm)	imag. Leitfähigkeit (<i>mS/m</i>)
Ton	> 10 (> 10)	< 15 (< 15)	0.8 (> 3)
Ton, humos	7-11 (4-10)	60-200 (20-100)	0.02-0.1 (0.05-0.3)
Silt/Sand	3-5 (16)	25-35 (15-20)	0.1-0.3 (0.3-1)
Toneisenstein	> 40	keine Angabe	> 0.8 (> 5)

Sedimentoptik - Bohrkernuntersuchungen des Profils 4

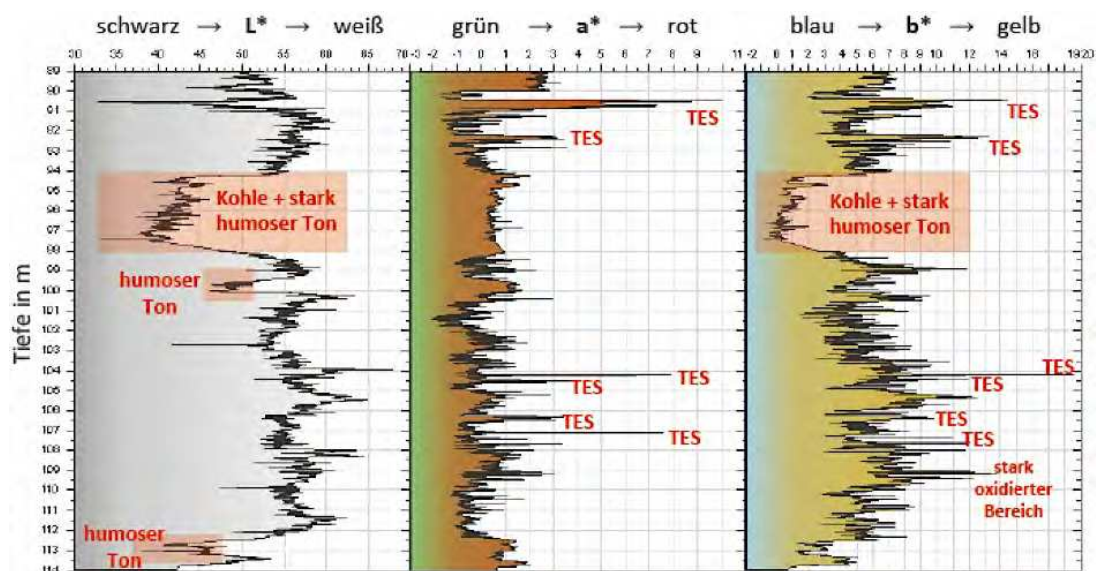


Abbildung 8.16: Farboptische Untersuchungen an Bohrkernen des Profils 4; Darstellung L^* -, a^* - und b^* -Werte.

Geoelektrische Tomographie

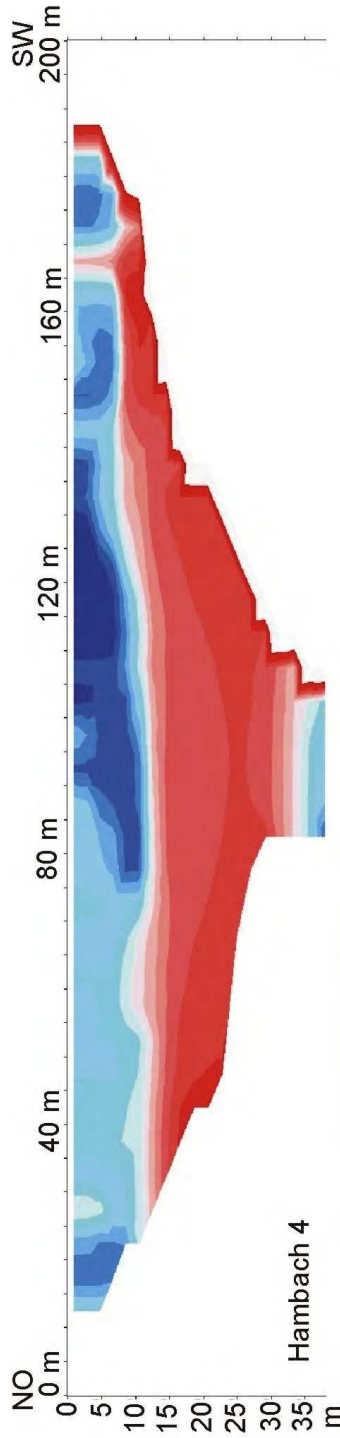


Abbildung 8.17: Geoelektrische Tomographie: imaginäre Leitfähigkeit mit Böschungsabgleich der Schnittlage Hambach 4; 2.5 Hz.

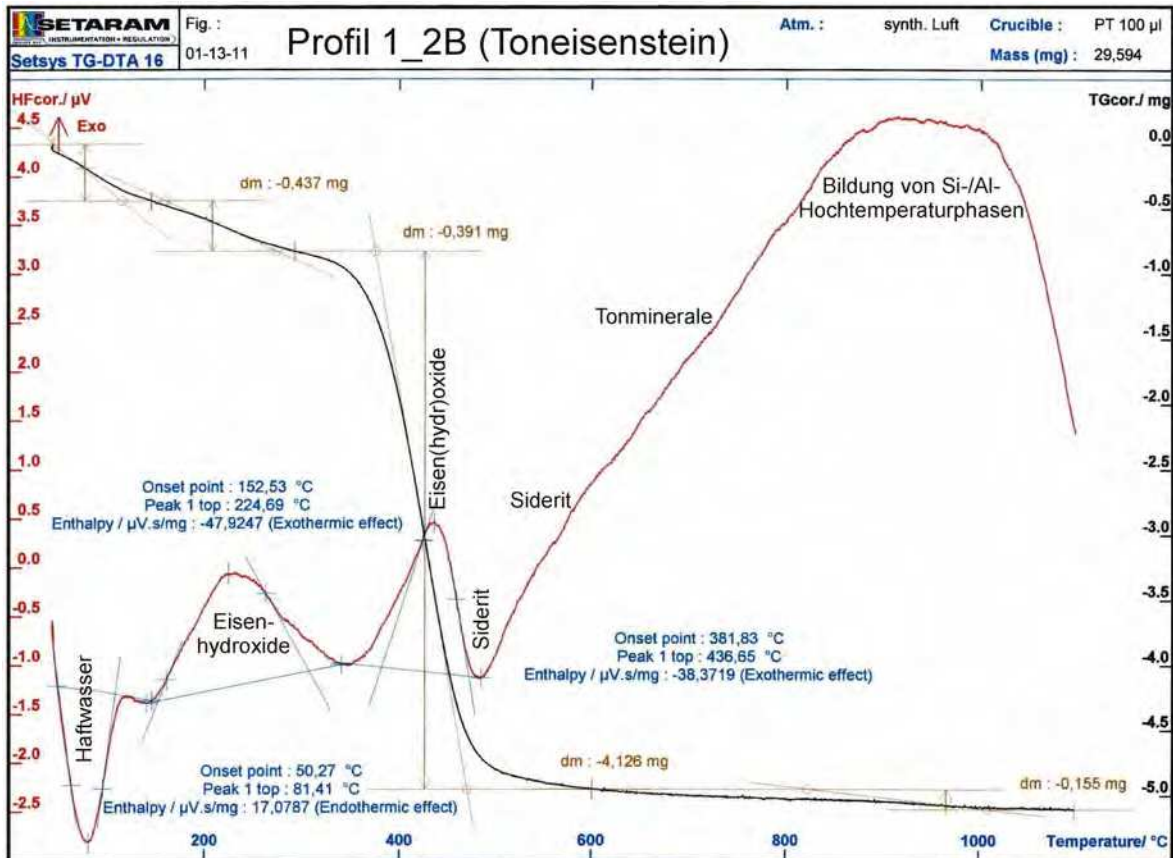


Abbildung 8.18: Differenzthermoanalyse-Diagramm eines Toneisensteins; Profil 2, Probe 3.2.

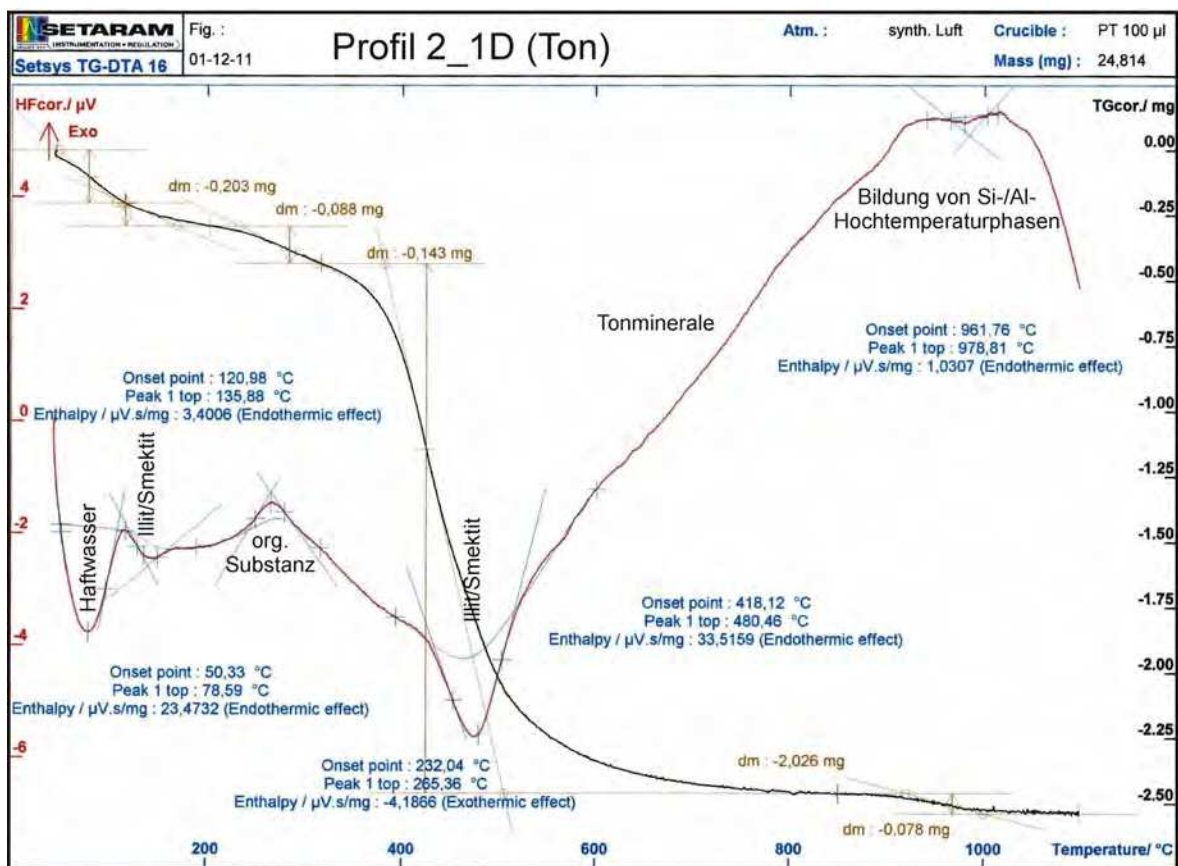


Abbildung 8.19: Differenzthermoanalyse-Diagramm eines Tons; Profil 2, Probe 1.4.

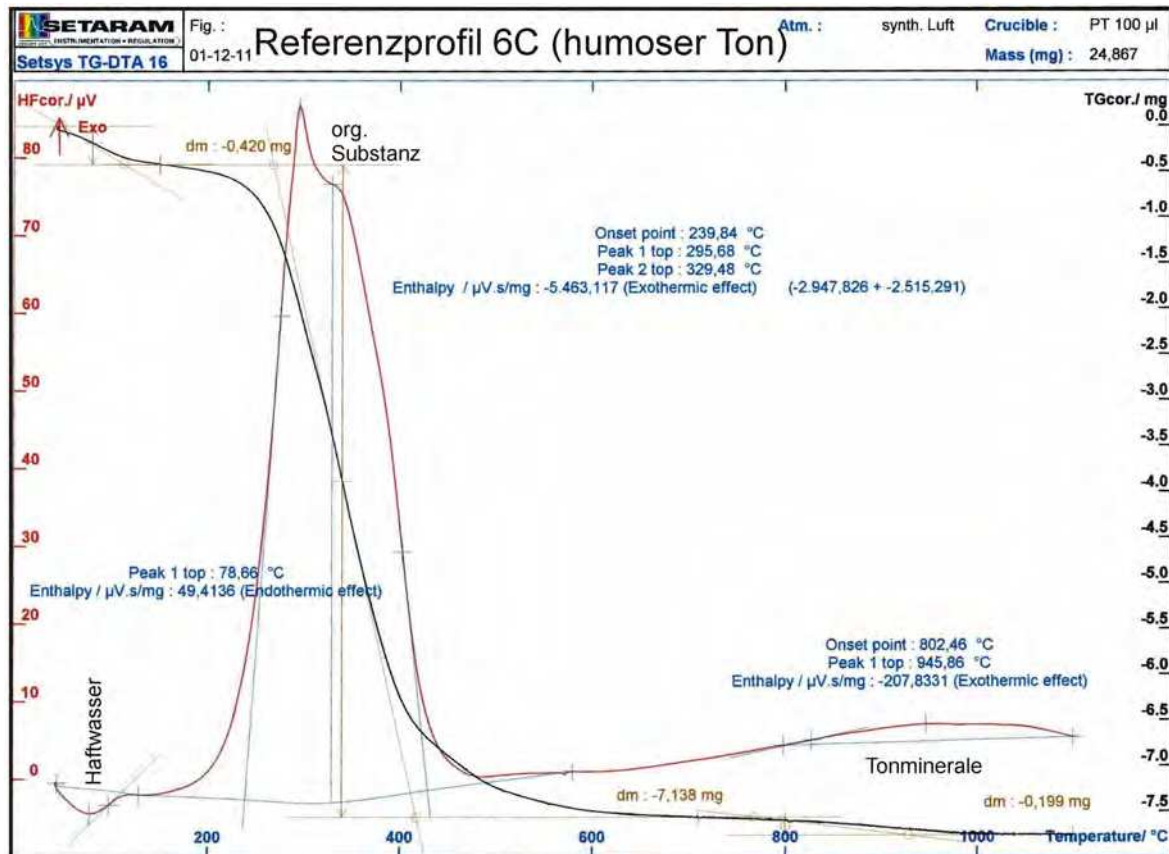


Abbildung 8.20: Differenzthermoanalyse-Diagramm, humoser Ton; Referenzprofil, Probe R6C.

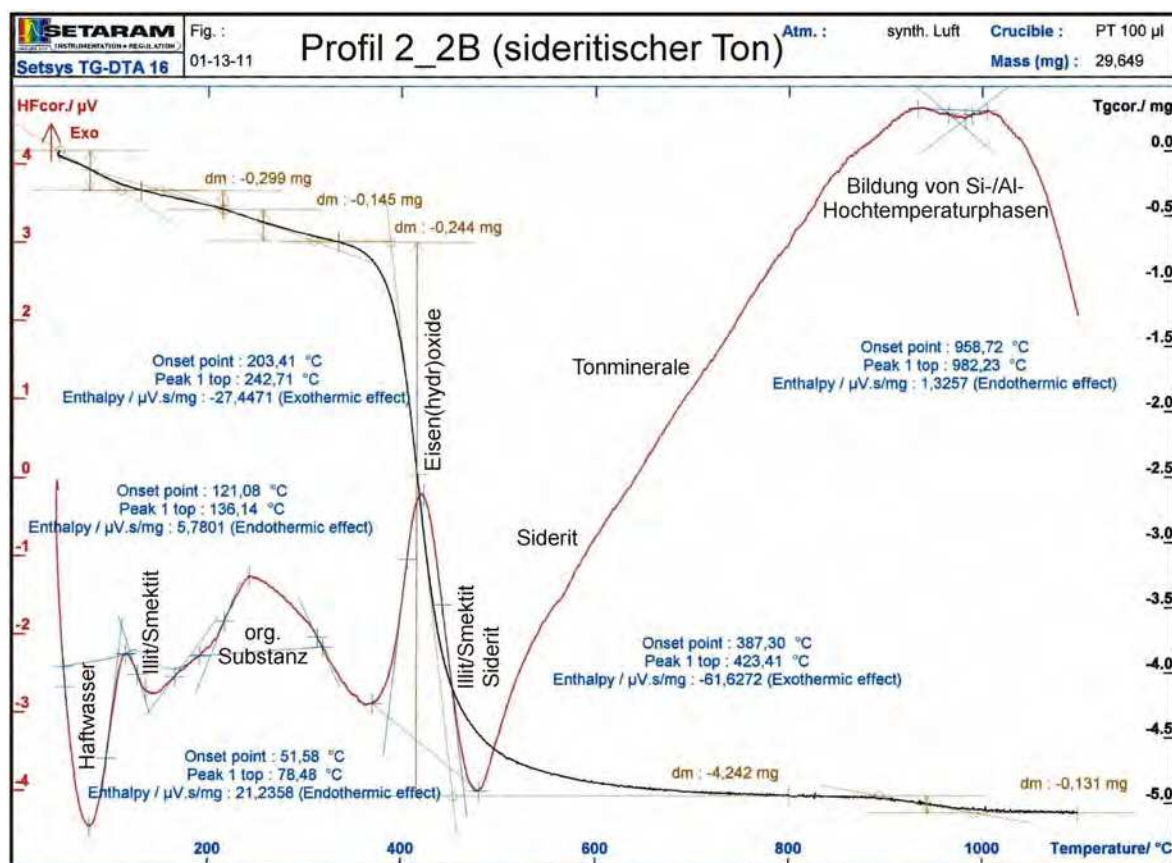


Abbildung 8.21: Differenzthermoanalyse-Diagramm, sideritischer Ton; Profil 2, Probe 2.2.