

DIAGENESE PELITISCHER SEDIMENTE IN DER MOLASSEZONE OBERÖSTERREICHS

von

Susanne Gier

Institut für Petrologie, Universität Wien
Geozentrum, Althanstraße 14, A-1080 Wien

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft
gehalten am 30. November 1998 in Wien

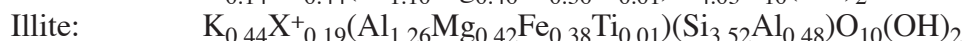
Abstract

Cores of pelitic sediments (Eocene-Miocene) of the drillings Puchkirchen 1 and Geretsberg 1 (Molasse Basin, Upper Austria) have been studied to determine the mineralogical and chemical changes taking place during burial diagenesis.

Mineralogical and chemical investigations of the bulk samples show that the deepest samples of the profiles are derived from a different source area. In particular there is an increase in kaolinite and chlorite with depth and a decrease in quartz related to the initial sedimentology and provenance. Investigations of the $< 2 \mu\text{m}$ - and $< 0.2 \mu\text{m}$ -fractions of the profiles Puchkirchen 1 and Geretsberg 1 reveal the diagenetic overprint of the mineral constituents: The gradual illitization of mixed-layer illite/smectite, also reflected in an increase of K_2O and Al_2O_3 , is displayed most prominently in the $< 0.2 \mu\text{m}$ -fraction. The source for the aluminium and potassium is the dissolution of K-feldspar ($< 2 \mu\text{m}$ -fraction), as indicated in many previous studies.

The I/S-mixed-layer-phases are randomly interlayered to a depth of 1600 m, from there on a regular interstratified I/S-phase appears in coexistence with the randomly interlayered I/S mixed layer. The randomly oriented phase is still present in major amounts to depths of 2500 m, presumably as a result of the low geothermal gradient ($2.9^\circ\text{C}/100 \text{ m}$) in the Molasse Basin.

The calculation of the structural formula of the end-members illite and smectite from this series of I/S mixed layer phases gave the following results:



The end-member interlayer charge for the smectite component (+0.58) is higher than reported for typical smectites (+0.32 – +0.47). It was hypothesized that the high charge represents the mean of a mixture of a higher and a lower charged smectitic component. To test this hypothesis, the magnitude of the interlayer charge of the smectites was evaluated using two different methods: alkylammonium ion orientation and K-fixation by wetting and drying.

For the alkylammonium analyses, the samples were saturated with alkylammonium chloride solutions of chain lengths n_c 5–18. The X-ray diffraction patterns indicate a three component system, consisting of randomly interlayered high-charged and low-charged smectite and illite. With K-fixation, carried out by K-treatment and followed by 100 wetting and drying cycles, the presence of a high charged smectite component admixed with low charged smectite could be confirmed. The wetting and drying of the K-treated samples led to interlayer collapse of the high charged smectite component and to the production of illite layers stable against exchange with 0.1 N SrCl_2 . The high-charged smectite is celadonic in composition with an estimated layer charge of 0.76. During diagenesis the two kinds of smectite are altering simultaneously to the same end-member illite along two different reaction paths.

1. Einleitung

Die versenkungsdiagenetische Entwicklung von pelitischen Sedimenten in Tertiärbecken war Gegenstand zahlreicher mineralogischer Untersuchungen weltweit (JOHNS & KURZWEIL, 1979; AWWILLER, 1993; SUCHA et al., 1993; LYNCH, 1997). Im Zusammenhang mit der Erdölexploration fanden die ersten Untersuchungen an Bohrkernen der Golf-von-Mexiko-Region statt. Die beobachtete mineralogische Hauptreaktion war: $\text{Smectit} + \text{Al}^{3+} + \text{K}^+ = \text{Illit} + \text{Si}^{4+}$ (HOWER et al., 1976). Die Umwandlung von Smectit zu Illit mit der damit verbundenen Abgabe von Zwischenschichtwasser wurde auch mit der Migration von Erdöl in Zusammenhang gebracht (POWERS, 1967; BURST, 1969; PERRY & HOWER, 1972; BRUCE, 1984). In Österreich wurden Untersuchungen zur Tonmineraldiagenese von KURZWEIL & JOHNS (1981) und HORTON et al. (1985) anhand einer Bohrung im Wiener Becken durchgeführt.

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurden anhand von Kernmaterial zweier Bohrungen aus der Molassezone Oberösterreichs die mineralogischen und chemischen Veränderungen der Tonminerale und Mixed-Layer-Tonminerale mit der Tiefe festgestellt und interpretiert. Die Bohrkern wurden von der in diesem Bereich in der Exploration tätigen Rohöl Aufsuchungs AG (RAG) zur Verfügung gestellt.

Die Hauptuntersuchungen konzentrierten sich auf die $< 2 \mu\text{m}$ - und $< 0.2 \mu\text{m}$ -Fraktionen, in denen die Mixed-Layer-Tonmineralneubildungen am besten zu beobachten sind. Die $< 0.2 \mu\text{m}$ -Fraktion wurde mineralogisch und chemisch detailliert untersucht, um in weiterer Folge die Strukturformeln der im wesentlichen reinen Mixed-layer-Phasen und die ihrer Endglieder Smectit und Illit zu berechnen.

2. Geologie, Stratigraphie, Bohrpunkte

Das mit tertiären und quartären Sedimenten gefüllte Molassebecken liegt nördlich der Alpen und südlich der Böhmisches Masse (Abb.1). Die Molassezone ist eine Restgeosynklinalenbildung; sie nahm bei der Gebirgsbildung den Schutt der werdenden Alpen im Süden und des Vorlandes, der Böhmisches Masse im Norden, auf. Die Molassefüllung der Vortiefe wurde bei der Gebirgsbildung durch den Deckenstapel der Alpen weithin überfahren. Die Mächtigkeit der Sedimente nimmt vom seichten Transgressionssaum auf der Böhmisches Masse im Norden gegen Süden hin zu und erreicht unter der Flyschstirn ca. 3000 m (TOLLMANN, 1985).

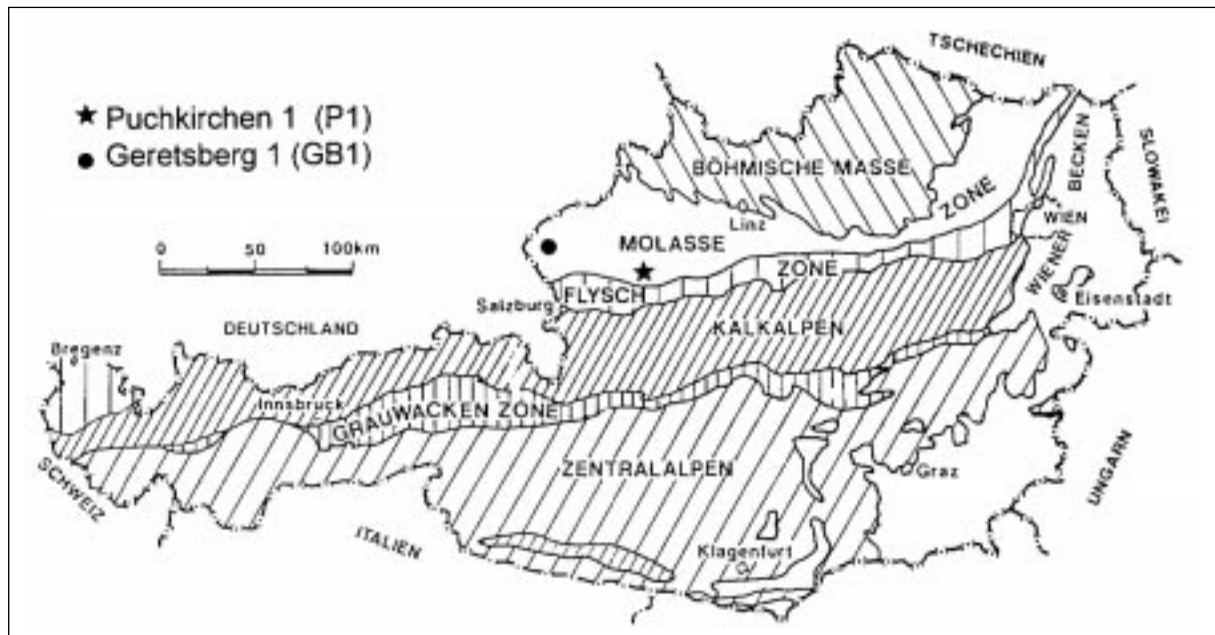


Abb. 1
Geologische Karte mit den Positionen der Bohrungen Puchkirchen 1 (P1) und Geretsberg 1 (GB1).

| Probe | Tiefe (m) | Stratigraphie | Einheit |
|-------|-----------|--------------------|---------------------|
| 1P1 | 590 | Haller Serie | U-Miozän |
| 2P1 | 801 | Haller Serie | U-Miozän |
| 3P1 | 1004 | Haller Serie | U-Miozän |
| 4P1 | 1130 | O.Puchkirchener S. | O-Oligozän-U-Miozän |
| 5P1 | 1274 | O.Puchkirchener S. | O-Oligozän-U-Miozän |
| 6P1 | 1560 | O.Puchkirchener S. | O-Oligozän-U-Miozän |
| 7P1 | 1622 | O.Puchkirchener S. | O-Oligozän-U-Miozän |
| 8P1 | 1885 | O.Puchkirchener S. | O-Oligozän-U-Miozän |
| 9P1 | 2065 | U.Puchkirchener S. | O-Oligozän |
| 10P1 | 2297 | U.Puchkirchener S. | O-Oligozän |
| 11P1 | 2378 | U.Puchkirchener S. | O-Oligozän |
| 12P1 | 2475 | Rupel | M-Oligozän |
| 13P2 | 2583 | Fischschiefer | Latdorf |
| 14P2 | 2625 | Top Limnische S. | O-Eozän |
| 27GB1 | 912 | Haller Serie | U-Miozän |
| 28GB1 | 1093 | Haller Serie | U-Miozän |
| 29GB1 | 1323 | Haller Serie | U-Miozän |
| 30GB1 | 1530 | O.Puchkirchener S. | O-Oligozän-U-Miozän |
| 31GB1 | 1709 | O.Puchkirchener S. | O-Oligozän-U-Miozän |
| 32GB1 | 1918 | U.Puchkirchener S. | O-Oligozän |
| 33GB1 | 2110 | U.Puchkirchener S. | O-Oligozän |
| 34GB1 | 2247 | Tonmergel Rupel | M-Oligozän |
| 35GB1 | 2420 | Fischschiefer | Latdorf |

Tab. 1
Stratigraphie und Tiefen der Bohrkernproben P (Puchkirchen 1, 2) und GB (Geretsberg 1).

Die Bildung der Molassevertiefe setzte im Hauptabschnitt Österreichs im Obereozän ein. Vom Obereozän bis zum Otnang liegt eine durchgehende marine Ausbildung vor, gefolgt von den Süßwasserschichten des höheren Miozän.

Das untersuchte Bohrkernmaterial stammt aus zwei Tiefbohrungen (Puchkirchen 1 und Geretsberg 1) der Rohöl Aufsuchungs AG aus dem Raum Oberösterreich (Abb. 1). Stratigraphisch gehören die untersuchten Proben zur Haller- und Puchkirchener-Serie, zum Abschnitt des Rupel, zum Latdorf-Fischschiefer und zur Limnischen Serie (Tab. 1). Das untersuchte Tiefenintervall erstreckt sich von 590 m bis 2625 m. Der geothermische Gradient in den Bohrungen Puchkirchen 1 und Geretsberg 1 ist 2.9°C/100 m.

3. Probenaufbereitung

Die äußeren 0.5 cm der Bohrkernkerne wurden entfernt, um mögliche randliche Kontaminationen durch Bohrspülung auszuschalten. Die Proben wurden schonend auf eine Korngröße von 3 mm vorzerkleinert und mit 0.1 M EDTA-Lösung (50°C, pH 4.5) durch Zerstörung der Karbonate und Eisenhydroxide aufgelöst. Für weitere Dispergierungen wurden die Proben mit einem 400 W Ultraschallstab 6 min lang beschallt. Die natürlich adsorbierten Kationen wurden durch Sättigung mit einer 1 M NaCl Lösung gegen Na ausgetauscht, um Koagulationen beim Sedimentationsvorgang zu verhindern. Das überschüssige Chlorid wurde durch mehrmaliges Waschen und Zentrifugieren entfernt. Die < 2 µm-Fraktion wurde durch Sedimentation abgetrennt, die < 0.2 µm-Fraktion mittels Zentrifuge. Die gewonnenen Suspensionen wurden durch Eindampfung konzentriert und gefriergetrocknet.

Orientierte Präparate der < 0.2 µm-Fraktion für die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen wurden durch Sedimentation der Suspensionen (Konzentration 3 mg/ml) auf Glasplättchen hergestellt. Die Präparate wurden luftgetrocknet und nach Sättigung mit Ethylenglykol (12 h bei 60°C) mit XRD gemessen.

4. Mineralogie

4.1. Gesamtprobe

Die Mineralogie der Gesamtproben wurde mit einem Philips Röntgendiffraktometer (PW 3710, Goniometer PW 1810, CuK α -Strahlung, 45 kV, 35 mA, step scan, step size 0.02, 1s per step) bestimmt. Eine halbquantitative Auswertung der mineralogischen Zusammensetzung wurde nach der modifizierten Methode von SCHULTZ (1964) vorgenommen. Die Mineralogie der jüngeren Sedimente (Miozän bis mittleres Oligozän) ist sehr einförmig, sie bestehen aus Quarz, Plagioklas, Alkalifeldspat, Calcit, Dolomit, Gips, Pyrit und den Tonmineralen Smectit, Kaolinit, Glimmer und Chlorit. Die mineralogische Zusammensetzung der beiden tiefsten Proben des Bohrprofils Puchkirchen (Unteroligozän und Obereozän) und die der tiefsten Probe der Bohrung Geretsberg (Unteroligozän) ist unterschiedlich: Diese Proben haben einen sehr hohen Kaolinit-Gehalt. Diese Unterschiede in der mineralogischen Zusammensetzung der Proben ergeben sich durch die paläogeographisch unterschiedlichen Liefergebiete der Molassesedimente. Im Obereozän und Unteroligozän (bis zur Rupel-Bändermergelstufe) erfolgte die Sedimentation aus dem Norden, der Böhmisches Masse.

Die Heraushebung der Alpen bewirkte eine Änderung des Liefergebietes, die Sedimentation erfolgte nun aus dem alpinen Gebiet im Süden (KURZWEIL, 1973). Für die Herkunft des Kaolinites und seine massive Anreicherung in den älteren Molassesedimenten sind Verwitterungen feldspatreicher Gesteine der Böhmisches Masse die Ursache.

Für die Diageneseuntersuchungen an Tonmineralen wurden im folgenden nur Proben, die aus dem alpinen Einzugsgebiet stammen, herangezogen.

4.2. < 2 μm -Fraktion

Die auch mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) bestimmte mineralogische Zusammensetzung der < 2 μm -Fraktion entspricht weitgehend den Gesamtproben, wobei Calcit und Dolomit wegen der Aufbereitung mit EDTA keine Berücksichtigung finden. In den Röntgendiagrammen ist erstmals das Mixed-Layer-Mineral Illit/Smectit zu beobachten.

Abb. 2 zeigt die Verteilungen der Nicht-Tonminerale mit der Tiefe in den Bohrungen Puchkirchen und Geretsberg. Die Gehalte an Quarz und Kalifeldspat nehmen in beiden Bohrungen mit der Tiefe ab, während der Gesamttonmineralgehalt konstant bleibt.

In Abb. 3 ist die Verteilung der Tonminerale mit der Tiefe dargestellt. Der Anteil an detritärem Illit und Chlorit nimmt mit der Tiefe zu, gleichzeitig ist eine Abnahme des Anteils an Mixed-Layer Illit/Smectit in beiden Profilen zu beobachten. Der Anstieg des Kaolinites in den älteren Sedimenten wurde bereits erwähnt.

4.3. < 0.2 μm -Fraktion

Abb. 4 zeigt XRD-Diagramme der < 0.2 μm -Fraktionen von Proben aus unterschiedlichen Tiefen (801 m, 1622 m, 2378 m). Die < 0.2 μm -Fraktionen bestehen hauptsächlich aus den reinen Mixed-Layer-Phasen, untergeordnet sind detritärer Glimmer, Kaolinit und Chlorit vorhanden. Der starke, breite Peak bei 17 Å weist auf eine zufällige Verwachsung (R0) der I/S-Mixed-Layer hin (MOORE & REYNOLDS, 1997). Zusätzlich zeigen die tieferen Proben einen schwachen Peak bei 27 Å, der wahrscheinlich der 001 einer regelmäßigen I/S-Verwachsung (Superstruktur) ist; in den Diffraktogrammen sind aber keine weiteren Hinweise auf eine R1 Ordnung zu erkennen. Der prozentuelle Anteil an Illit im Mixed-Layer I/S wurde mittels des 2θ -Differenzwertes der Peakpositionen 001/002 und 002/003 bestimmt (MOORE & REYNOLDS, 1997). Die exakten Peakpositionen wurden unter Zuhilfenahme der "Fit Profile"-Option der PHILIPS APD-Software 3.5B (1992) festgelegt.

Wie in Abb. 5 zu sehen ist, steigt der Illitanteil im I/S Mixed-Layer mit der Tiefe bis zu einem Maximalwert von 70 %. Die I/S-Mixed-Layer sind bis zu einer Tiefe von 1600 m und einem Illitgehalt im Mixed-Layer von 52 % zufällig verwachsen. Im Tiefenbereich 1600–2500 m der Profile zeigt sich eine Koexistenz von regelmäßigen und zufälligen I/S Verwachsungen (R0+R1). Die zufällig verwachsene I/S-Phase stellt auch noch in einer Tiefe von 2500 m den größeren Anteil, dies ist wahrscheinlich auf den geringen geothermischen Gradienten (2.9°C/100 m) im Molassebecken zurückzuführen. Die in der < 0.2 μm -Fraktion neben dem I/S-Mixed-Layer auftretenden detritären Anteile von Illit, Kaolinit und Chlorit mußten für die Berechnungen der Strukturformeln quantifiziert werden. Die XRD-Peaks, die für die Quantifizierung der < 0.2 μm -Fraktion ausgewählt wurden, waren: I 002/S003, Illit 002 (17.7 $^{\circ}2\theta$), Chlorit 003 (18.8 $^{\circ}2\theta$), Kaolinit 003 (37.7 $^{\circ}2\theta$). Die Peakfläche des Minerals wurde durch Division durch den entsprechenden Mineralintensitätsfaktor (MIF) (REYNOLDS, 1989; MOORE & REYNOLDS, 1997) korrigiert.

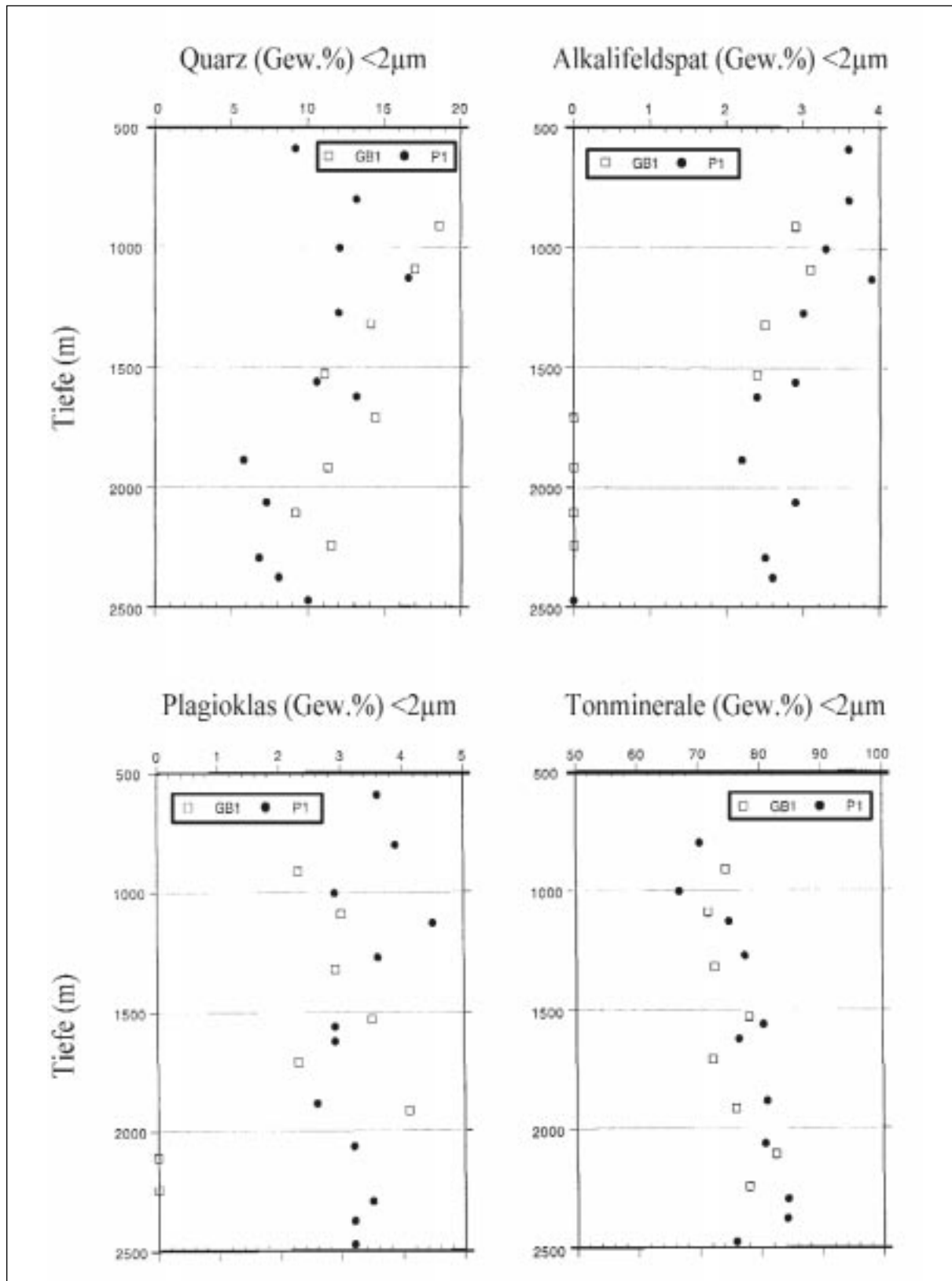


Abb. 2

Tiefenverteilung der Quarz-, Alkalifeldspat-, Plagioklas- und Tonmineralgehalte (<math><2\mu\text{m}</math>-Fraktion) der Bohrungen P1 und GB1.

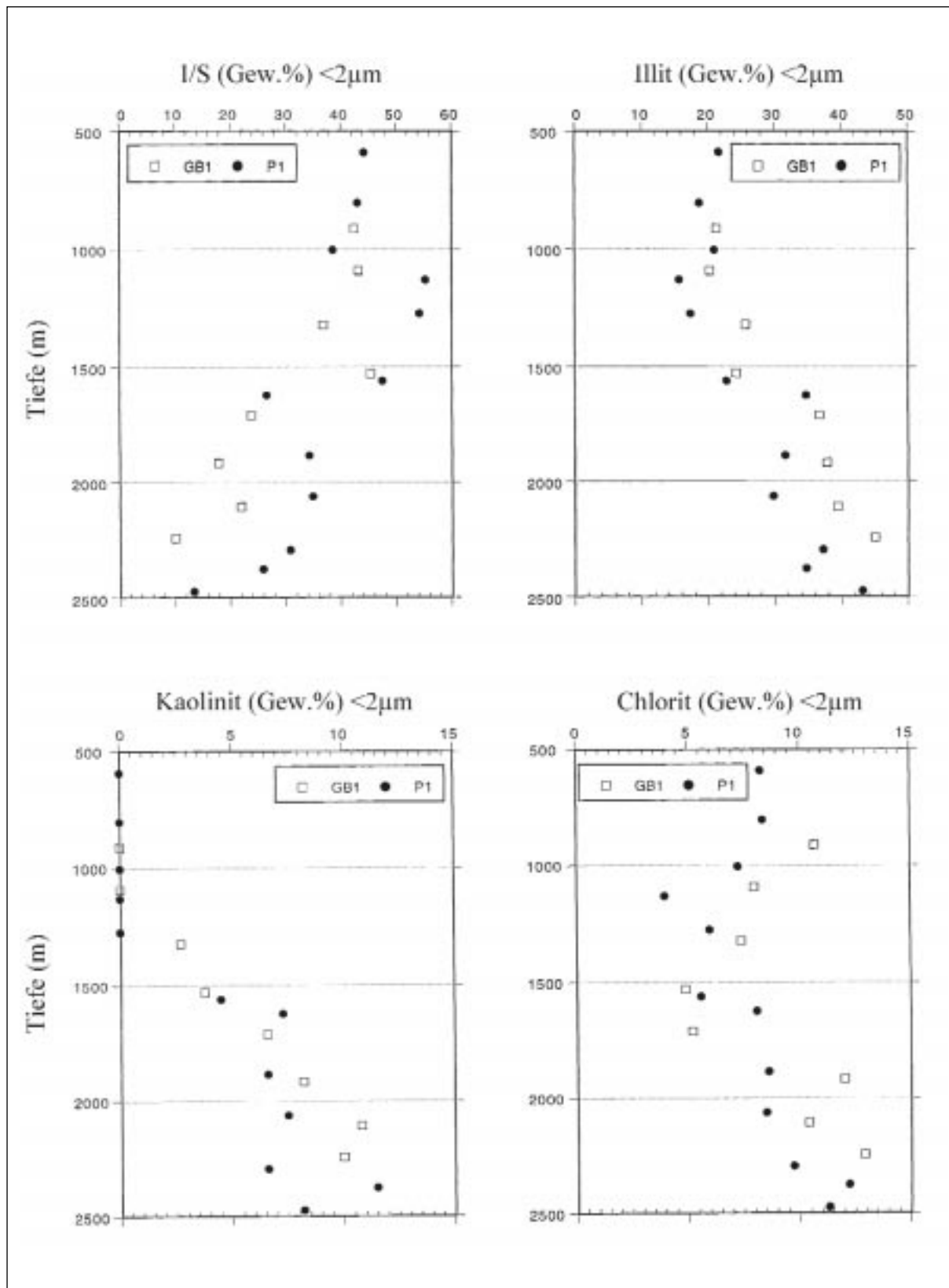


Abb. 3

Tiefenverteilung der I/S-, Illit-, Kaolinit- und Chloritgehalte (<math><2\mu\text{m}</math>-Fraktion) der Bohrungen P1 und GB1.

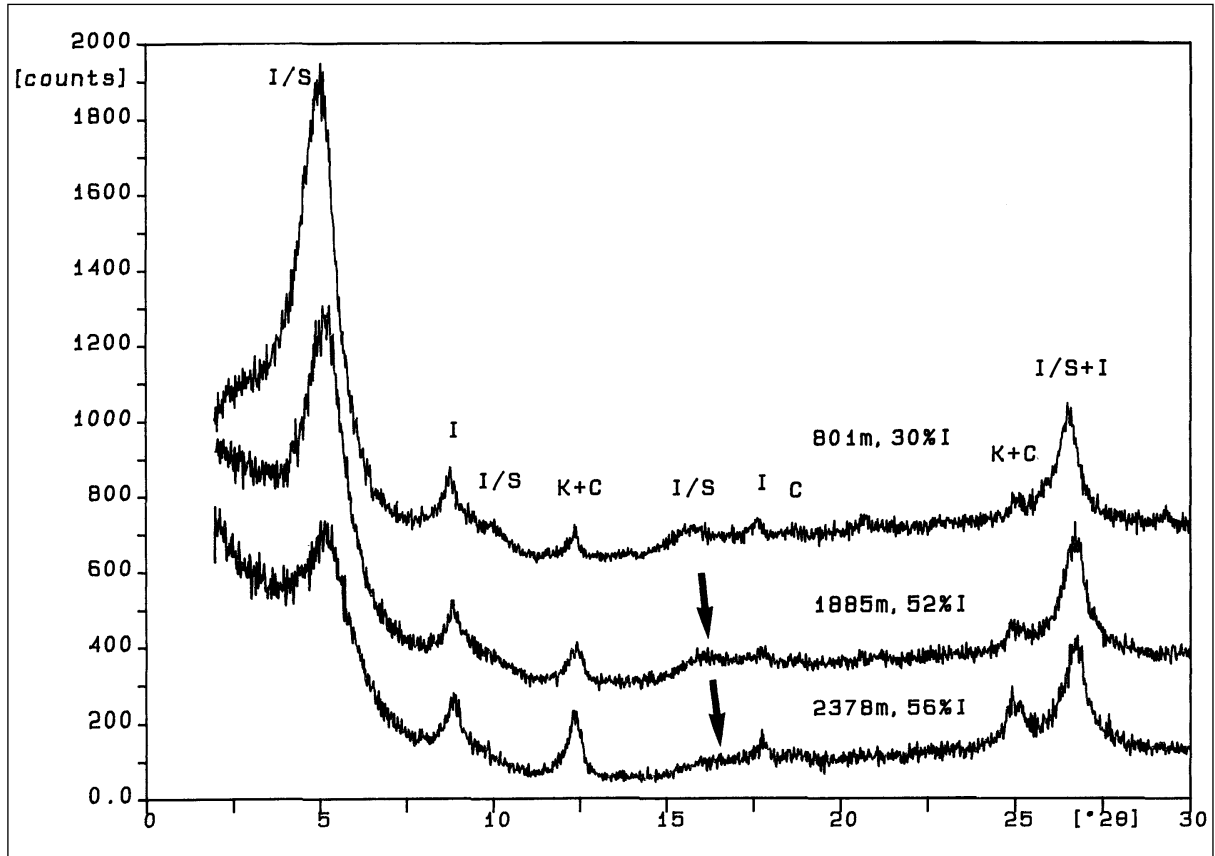


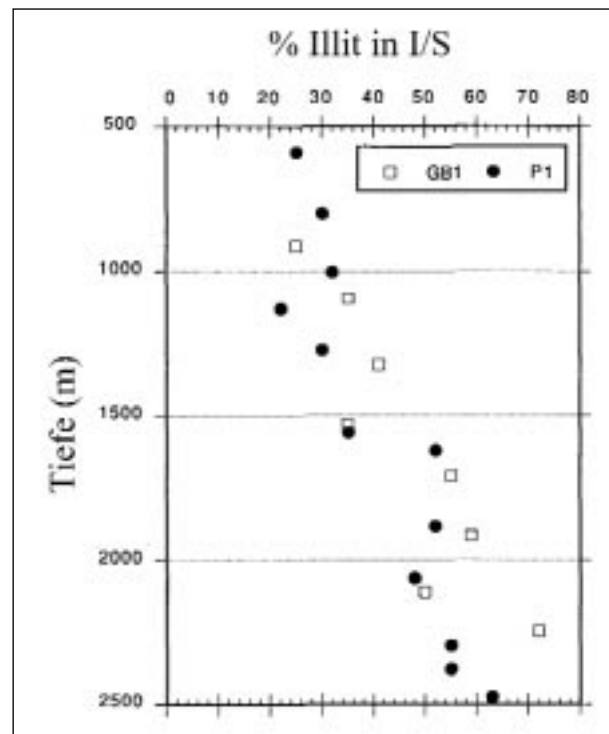
Abb. 4

Röntgendiffraktogramme orientierter, EG-gesättigter $< 0.2 \mu\text{m}$ -Fraktionen aus den Tiefen 801 m, 1885 m und 2378 m. I/S = Illit/Smectit, I = Illit, K = Kaolinit, C = Chlorit. Pfeile geben die Positionen der I/S-Peaks an.

Zur Kontrolle der durchgeführten Quantifizierung der "Verunreinigungen" Illit, Kaolinit und Chlorit wurden mit dem Computerprogramm NEWMOD (REYNOLDS, 1985) Diffraktogramme hergestellt und mit den experimentell gewonnenen verglichen. Untersuchungen der $d(060)$ -Werte der $< 0.2 \mu\text{m}$ -Fraktionen zeigten nur dioktaedrische Phasen: Die d -Werte liegen zwischen 1.4968 \AA und 1.5026 \AA . Mit der Tiefe ist ein leichter Trend zu höheren Werten zu erkennen, wie es bei steigender tetraedrischer Substitution zu erwarten ist.

Abb. 5

Prozentanteile der Illitlagen im Mixed-Layer I/S der Bohrungen P1 und GB1 im Tiefenprofil.



5. Chemie

Die Hauptelementchemie der Gesamtproben wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) (PHILIPS PW 2400) bestimmt. Die chemischen Zusammensetzungen der Gesamtproben reflektieren die mineralogischen Veränderungen innerhalb eines Profils.

Um die Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung durch die diagenetische Smectit-Illit-Transformation zu erkennen, wurde der Schwerpunkt der Untersuchungen auf die $< 0.2 \mu\text{m}$ -Fraktionen gelegt. Da die Probemengen sehr gering waren, wurden die Proben mit NaOH aufgeschlossen (KÖSTER, 1979) und die Lösungen anschließend mit einem ICP-Spektrometer (JOBIN YVON JY70 PLUS) gemessen.

Die Ergebnisse dieser Analysen für die Bohrungen Geretsberg und Puchkirchen sind in Abb. 6 gegen die Tiefe aufgetragen. In beiden Profilen ist ein Anstieg von K_2O und Al_2O_3 und auch ein leichter Anstieg von MgO und Fe_2O_3 mit der Tiefe zu beobachten; SiO_2 bleibt einigermaßen konstant.

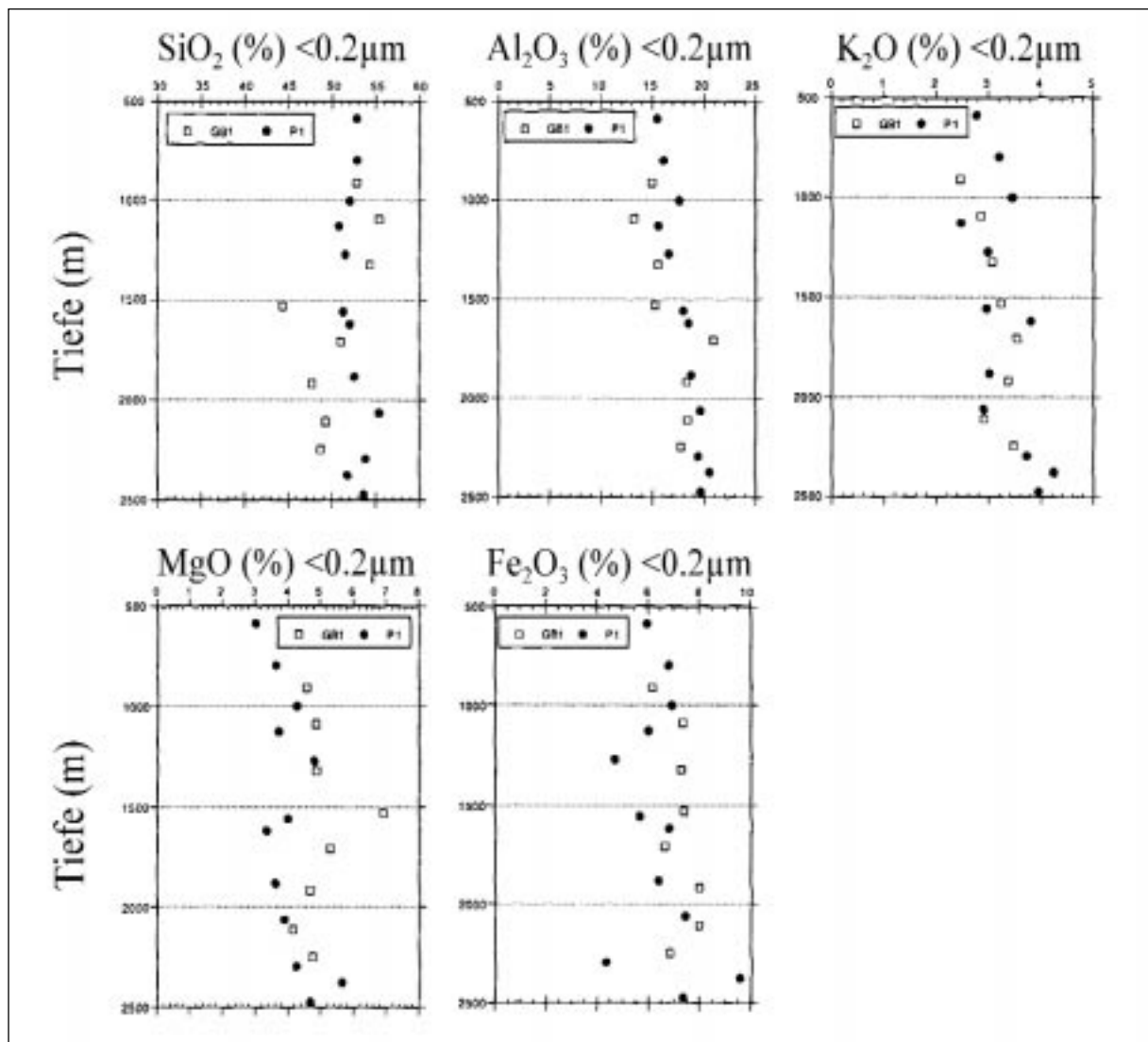


Abb. 6

Tiefenverteilung der chemischen Komponenten der $< 0.2 \mu\text{m}$ -Fraktion der Bohrungen P1 und GB1.

6. Kationenaustauschkapazität (KAK)

Die Kationenaustauschkapazität der $< 0.2 \mu\text{m}$ -Fraktion sollte ein Maß für die Zwischenschichtladung der Smectitkomponente der I/S-Mixed-Layer sein. Die KAK wurde nach BUSENBERG & CLEMENCY (1973) bestimmt. Nach dieser Methode wird die Probe mit Ammoniumionen gesättigt, das Ammonium mit NaOH wieder freigesetzt und das freie Ammoniak mit einer ionensensitiven Elektrode gemessen. Die gemessenen KAK-Werte in meq/100g sind in Abb. 7 gegen % Smectit im I/S Mixed-Layer aufgetragen. Der Plot zeigt, daß die Ammonium-Austauschkapazität eine Funktion des Smectitgehaltes ist. Wird die Regressionsgerade auf 100 % Smectit bzw. 100 % Illit extrapoliert, bekommt man KAK-Werte von 94.2 meq/100 g für Smectit bzw. 32.8 meq/100 g für Illit.

Diese hohe Austauschkapazität des Smectits war der erste Hinweis dafür, daß die Smectitkomponente dieser I/S-Tone eine ungewöhnlich hohe Zwischenschichtladung besitzt, besonders im Vergleich mit ähnlichen Sedimenten aus dem Wiener Becken (HORTON et al., 1985).

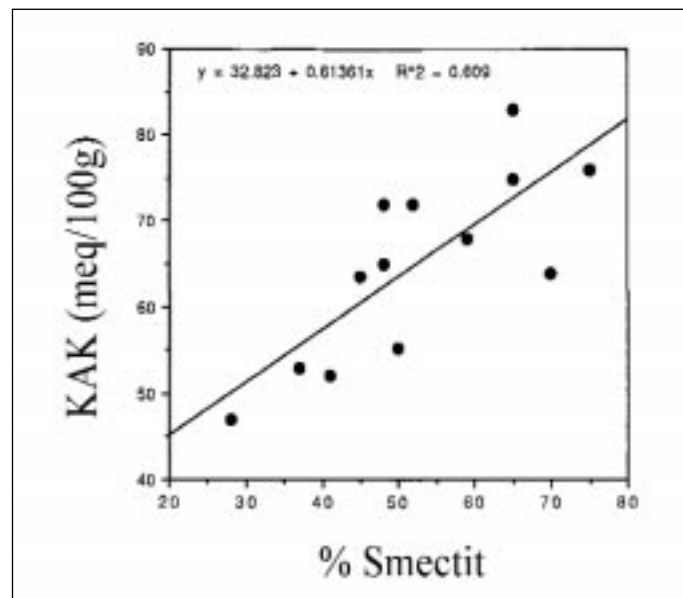


Abb. 7

Kationenaustauschkapazität in meq/100 g (KAK) aufgetragen gegen % Smectit in I/S ($< 0.2 \mu\text{m}$ -Fraktion).

7. Berechnung der Strukturformeln von Mixed-Layer I/S sowie von deren Endgliedern Illit und Smectit – Diagenesebilanz

Die chemische Analyse der I/S-Komponente in der $< 0.2 \mu\text{m}$ -Fraktion bereitet die Basis für die Berechnung der Strukturformeln. Für die Berechnung der Strukturformeln von I/S mußten die in der $< 0.2 \mu\text{m}$ -Fraktion neben den Mixed-Layer-Phasen auftretenden "Verunreinigungen", wie Illit, Kaolinit und Chlorit aus den chemischen Analysen der $< 0.2 \mu\text{m}$ -Fraktionen herausgerechnet werden. Der Anteil von Kaolinit an der chemischen Zusammensetzung der Proben wurde aus einem Mineral mit idealer Zusammensetzung berechnet (JASMUND & LAGALY, 1993):

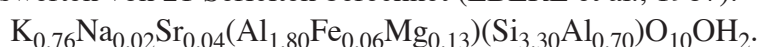
SiO₂ 46.55 %, Al₂O₃ 39.50 % und H₂O 13.95 %.

Für die Chloritkorrektur diente ein Mineral folgender Zusammensetzung (DEER, HOWIE & ZUSSMAN, 1962): SiO₂ 33.46 %, Al₂O₃ 10.96 %, Fe₂O₃ 2.56 %, FeO 24.72 %, MnO 0.4 %, MgO 16.52 %, CaO 0.92 %, Na₂O 0.29 %, H₂O 9.96 %.

Die prozentuellen Anteile von Kaolinit und Chlorit an der chemischen Zusammensetzung der < 0.2 μm -Fraktion wurden berechnet, subtrahiert, und aus den verbliebenen chemischen Daten des reinen Mixed-Layers die Strukturformel nach MARSHALL (1949) auf der Basis von $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ und einer negativen Ladung von 22 ermittelt.

Die für die < 0.2 μm -Fraktion ermittelten Kationenaustauschkapazitäten wurden zu Natriumoxid umgerechnet und in die Formelberechnungen miteinbezogen. Die Proben wurden, wie bereits erwähnt, bei der Materialaufbereitung mit Natrium gesättigt. Da aber die primären Zwischenschichtkationen nicht bekannt sind, wird in den Strukturformeln anstelle von "Na⁺" im weiteren "X⁺" verwendet.

Zur Korrektur des in der < 0.2 μm -Fraktion vorhandenen detritären Glimmers wurde aus den nach MARSHALL berechneten Strukturformeln der Mixed-Layer ein am geeignetsten erscheinender Glimmer sericitischer Zusammensetzung subtrahiert. Die Formel des Sericits wurde aus den Durchschnittswerten von 21 Sericiten berechnet (EBERL et al., 1987):



Weil die Unterscheidung von detritärem Glimmer und diagenetisch neugebildetem Illit aus Röntgendiffraktogrammen schwierig bis unmöglich ist, wurde aus allen Proben ein konstanter Wert von 6 % Glimmer sericitischer Zusammensetzung, der der hangendsten Probe der Bohrung Puchkirchen entspricht, entfernt. Zusätzliche Berechnungen zeigten, daß Variationen von wenigen Prozenten im Anteil des Sericits möglich sind, ohne die Formelzusammensetzungen der Mixed-Layer erheblich zu beeinflussen.

Die resultierenden Formeln der I/S-Mixed-Layer sind in Tab. 2 gelistet und nach ihren Ladungsverhältnissen im Dreieck Muskovit-Seladonit-Pyrophyllit, Abb. 8, (YODER & EUGSTER, 1955) aufgetragen. Aus Abb. 8 ist der diagenetische Trend von smectitischer zu illitischer Zusammensetzung zu erkennen.

| Probe | Z (+) | O (-) | T (-) | Z (K) | Z (X+) | O (Al) | O (Fe) | O (Mg) | O (Ti) | T (Si) | T (Al) |
|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 2P1 | 0.60 | 0.50 | 0.10 | 0.28 | 0.31 | 1.18 | 0.38 | 0.39 | 0.01 | 3.90 | 0.10 |
| 6P1 | 0.67 | 0.46 | 0.21 | 0.26 | 0.40 | 1.22 | 0.32 | 0.44 | 0.01 | 3.79 | 0.21 |
| 7P1 | 0.64 | 0.44 | 0.20 | 0.34 | 0.32 | 1.26 | 0.36 | 0.33 | 0.01 | 3.80 | 0.20 |
| 8P1 | 0.59 | 0.39 | 0.20 | 0.26 | 0.34 | 1.27 | 0.34 | 0.37 | 0.01 | 3.80 | 0.20 |
| 9P1 | 0.59 | 0.38 | 0.21 | 0.22 | 0.33 | 1.23 | 0.37 | 0.37 | 0.02 | 3.79 | 0.21 |
| 10P1 | 0.66 | 0.39 | 0.27 | 0.31 | 0.30 | 1.20 | 0.37 | 0.41 | 0.02 | 3.73 | 0.27 |
| 12P1 | 0.62 | 0.32 | 0.30 | 0.33 | 0.25 | 1.19 | 0.37 | 0.48 | 0.01 | 3.70 | 0.30 |
| 27GB1 | 0.57 | 0.55 | 0.02 | 0.21 | 0.38 | 1.14 | 0.33 | 0.50 | 0.01 | 3.98 | 0.02 |
| 28GB1 | 0.61 | 0.61 | 0.00 | 0.22 | 0.35 | 1.02 | 0.41 | 0.53 | 0.01 | 4.00 | 0.00 |
| 29GB1 | 0.59 | 0.48 | 0.11 | 0.25 | 0.32 | 1.09 | 0.39 | 0.52 | 0.01 | 3.89 | 0.11 |
| 32GB1 | 0.55 | 0.20 | 0.35 | 0.33 | 0.27 | 1.15 | 0.43 | 0.49 | 0.02 | 3.65 | 0.35 |
| 33GB1 | 0.64 | 0.37 | 0.27 | 0.28 | 0.30 | 1.19 | 0.40 | 0.39 | 0.02 | 3.73 | 0.27 |
| 34GB1 | 0.67 | 0.48 | 0.19 | 0.37 | 0.27 | 1.17 | 0.33 | 0.49 | 0.01 | 3.81 | 0.19 |

Tab. 2

Strukturformeln der I/S Mixed-Layer Phasen basierend auf $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

Z⁺ = Zwischenschichtladung, O⁻ = Oktaederladung, T⁻ = Tetraederladung. Fe = Fe³⁺.

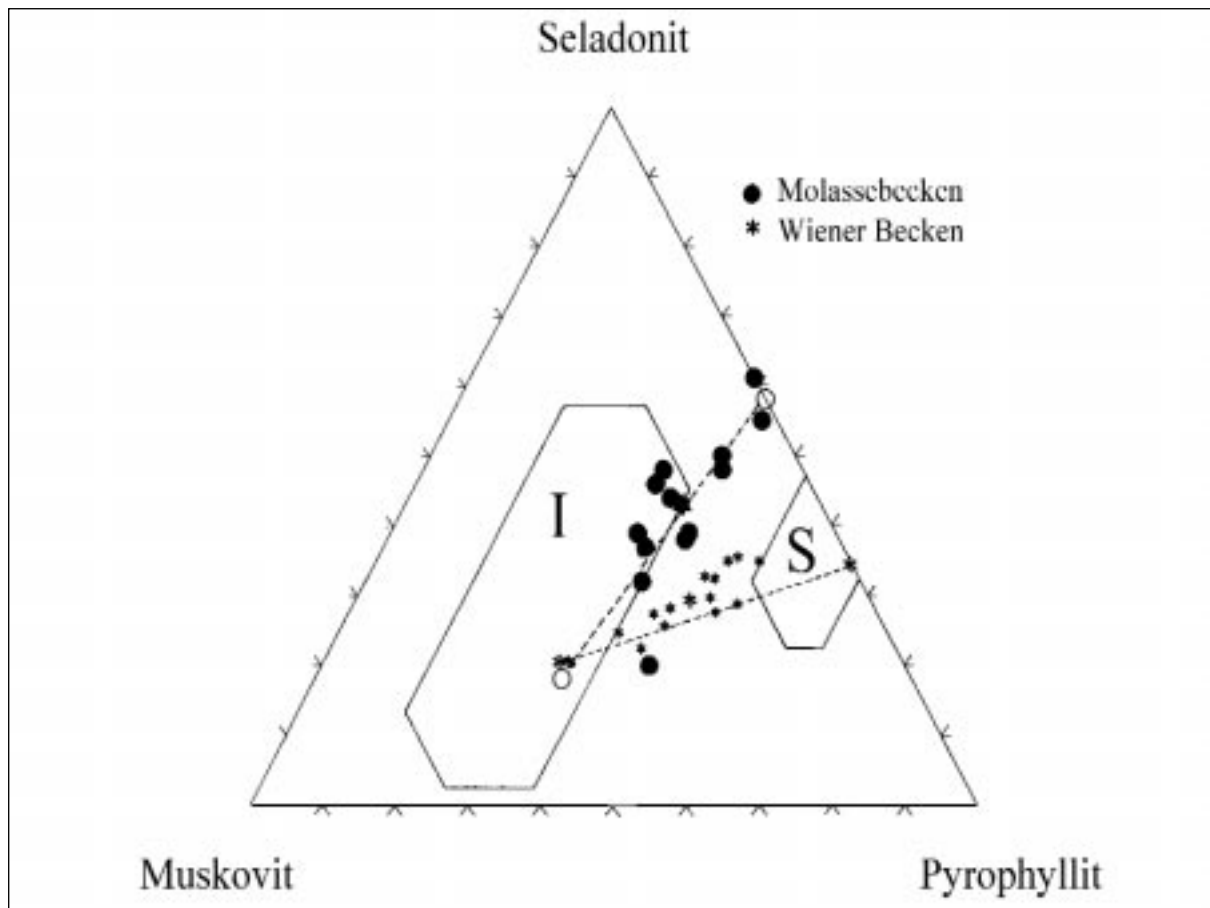


Abb. 8

Vergleich der Diagenesetrends des Molassebeckens und des Wiener Beckens. Oktaedrische, tetraedrische und Zwischenschichtladungen der I/S sind im Muskovit-Seladonit-Pyrophyllit-Diagramm aufgetragen. o = Endglieder, Pfeil = Diagenesetrend, Illit (I)- und Smectit (S)-Felder (KÖSTER, 1981).

Um die generellen diagenetischen Veränderungen in der Zusammensetzung der Mixed-Layer Tonminerale festzustellen, wurden die chemischen Komponenten der Strukturformeln gegen % Smectit im Mixed-Layer aufgetragen. % Smectit wurde gewählt, weil die Abnahme von Smectit ein Indikator für diagenetische Entwicklungen ist.

Abb. 9 zeigt eine Zunahme der Tetraederladung, und daher von Al^{3+} , und eine Abnahme der Oktaederladung während der Illitisierung. Der nur leichte Anstieg der Zwischenschichtladung weist darauf hin, daß sich die tetraedischen und die oktaedrischen Substitutionen im wesentlichen ausgleichen. Beim Übergang von Smectit zu Illit steigt das Zwischenschicht K^+ an, wogegen das aus der Kationenaustauschkapazität berechnete X^+ (KAK) abfällt (Abb. 10). Die totale Ladung der Zwischenschicht steigt jedoch kaum an, dies deutet auf K^+ -Austausch und -Fixierung in hochgeladenen Schichten hin.

Die Veränderungen des Oktaeder Al^{3+} und des Mg^{2+} sind in Abb. 11 zusammengefaßt. Oktaeder Al^{3+} zeigt eine Zunahme während der Diagenese, Oktaeder Mg^{2+} dagegen eine Abnahme.

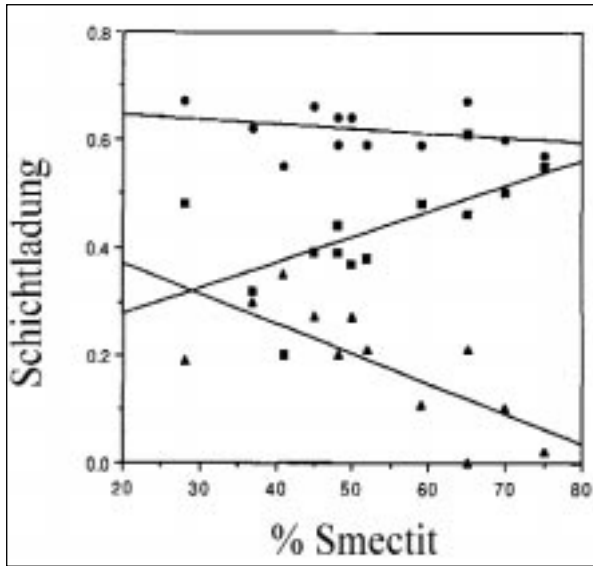


Abb. 9

Zwischenschicht-, Oktaeder- und Tetraederladungen aufgetragen gegen % Smectit.

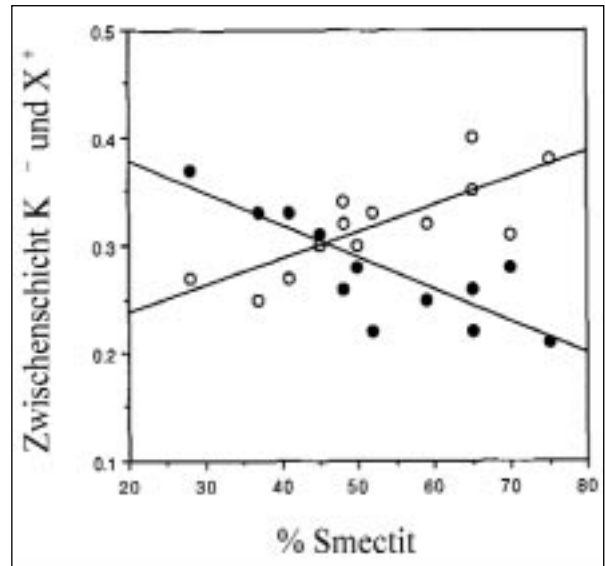


Abb. 10

Zwischenschicht K⁺ und X⁺ aufgetragen gegen % Smectit.

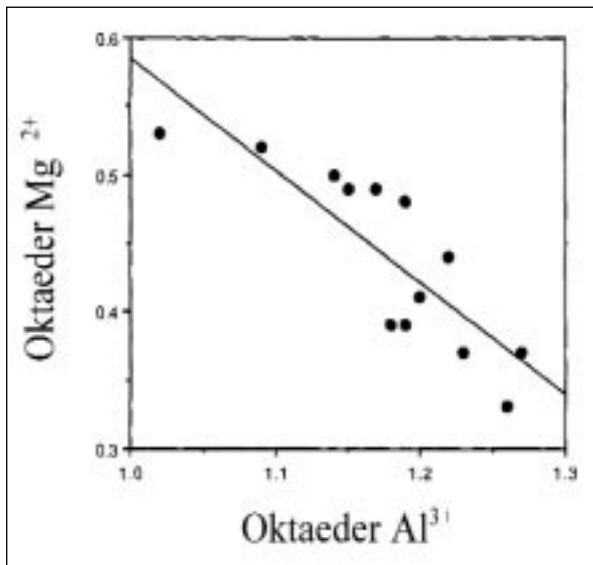
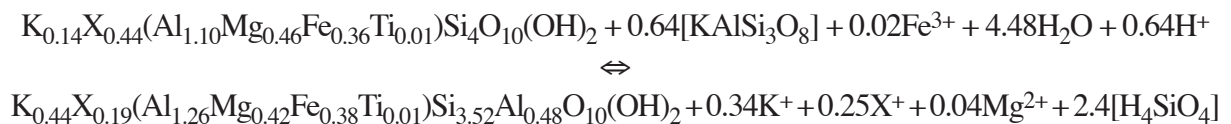


Abb. 11

Oktaeder Al³⁺ aufgetragen gegen Oktaeder Mg²⁺ in I/S.

Aus der Extrapolation dieser Daten auf 100 % Smectit bzw. 100 % Illit ist es nun möglich, die Zusammensetzung des Ausgangs- bzw. Endproduktes der diagenetischen Entwicklung aus den Regressionsgeraden zu berechnen (Abb. 12). In Abb. 12 sind die Gewinne und Verluste der Komponenten im Zuge der Diagenesereaktion dargestellt.

Die Reaktion kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



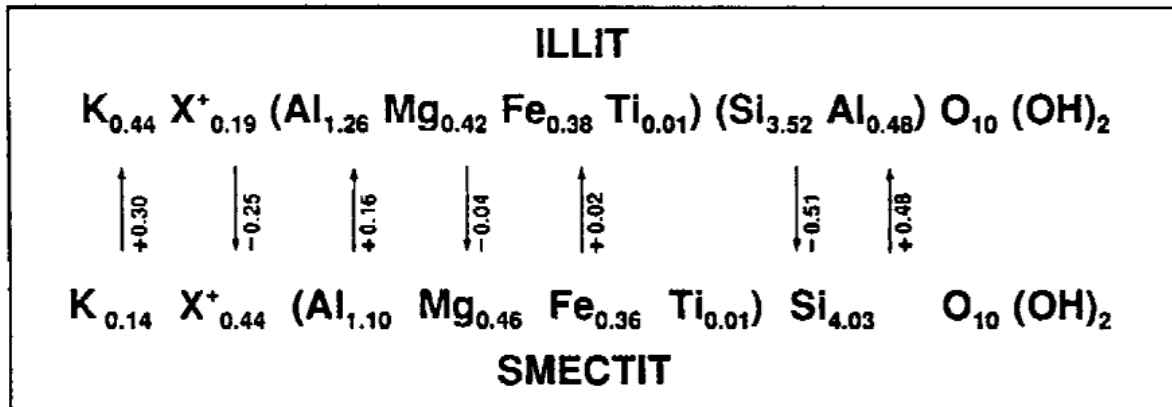


Abb. 12

Endglieder Smectit und Illit, Gewinne und Verluste durch die Diagenesereaktion.

Wie aus der Dreiecksdarstellung Muskovit-Seladonit-Pyrophyllit (Abb. 8) zu erkennen ist, fallen die Smectite nicht in das von KÖSTER (1981) für 33 Montmorillonite berechnete Feld, sondern zeigen eine höhere Zwischenschichtladung (0.58), die auch höher ist als dies für die Smectite der I/S Mixed-Layer im Wiener Becken (HORTON et al., 1985) berechnet wurde (+0.38).

Studien von K^+ -Fixierungen (EBERL et al., 1986) und NH_4 -Fixierungen (SUCHA & SIRANOVA, 1991) an reinen Smectiten nach K^+ -(NH_4) Sättigung und wiederholten Wetting and Drying (WD)-Zyklen zeigten, daß hochgeladene Smectitvarietäten (> 0.40 pro $O_{10}OH_2$) meist eine Mischung aus zwei Komponenten sind, nämlich aus Smectit mit hoher und Smectit mit niedriger Zwischenschichtladung.

Auch Untersuchungen zur Alkylammonium-Orientierung in Smectiten offenbarten eine mixed-layer artige Struktur von hochgeladenen und niedriggeladenen Smectitschichten (LAGALY & WEISS, 1969; STUL & MORTIER, 1974; LAGALY et al., 1976; LAGALY & WEISS, 1976; LAGALY, 1981; LAIRD et al., 1989; LAGALY, 1994; LAIRD, 1994).

Diese Untersuchungen gaben Grund zur Annahme, daß die Smectite der I/S-Phasen der Molassezone auch Schichtladungsheterogenitäten aufweisen, und daß die I/S Phasen möglicherweise zufällig verwachsene Dreikomponentensysteme sind, die aus Illit, niedriggeladenem Smectit und hochgeladenem Smectit bestehen. Um diese Unterschiedlichkeiten in der Schichtladung des Smectits zu bestätigen, wurden an den Proben die weiterführenden Untersuchungen K^+ -Fixierung und Studien zur Alkylammoniumionen-Orientierung durchgeführt.

8. Alkylammonium-Methode

Die Alkylammonium-Methode, bei der die Schichtladung der Smectite durch die interlamellare Anordnung der Alkylammoniumionen bestimmt wird, wurde von LAGALY & WEISS (1969) entwickelt. Schichtladungsheterogenität in Smectiten wird bei steigender Kettenlänge der Alkylammoniumionen durch einen kontinuierlich ansteigenden $d(001)$ -Wert zwischen dem monomolekularen (13.6 Å) und dem bimolekularen (17.8 Å) Plateau erkannt (LAGALY & WEISS, 1976; LAGALY, 1994).

Die $< 0.2 \mu\text{m}$ -Fraktionen zweier Puchkirchenproben mit unterschiedlichen Illitgehalten in I/S (Probe 6P1, I 35/S 65; Probe 12P1, I 63/S 37) wurden 24 h mit Alkylammoniumchlorid-Lösungen von Kettenlängen n_c 5–18 gesättigt. Die Lösungen nach der ersten Zentrifugation wurden mit Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) auf K^+ -Ionen untersucht. Dadurch ist eine mögliche Aufweitung von detritärem Illit durch die Alkylammoniumionen zu erkennen, wie bei LAIRD et al. (1987) und LAIRD (1994) diskutiert wurde. Jede Probe wurde viermal mit Ethanol und zuletzt mit einem Ethanol-Wasser Gemisch (1:1) gewaschen. Für die XRD Analyse wurden orientierte Präparate auf Keramikplättchen erzeugt (PHILIPS Diffraktometer, PW 1710, $\text{Cu K}\alpha$ Strahlung, 40 kV, 45 mA).

Die Röntgendiagramme der Alkylammoniumkomplexe dieser Proben (Abb. 13 und 14) sind typisch für Multikomponenten I/S-Mixed-Layer Phasen. Die Breiten der 001-Peaks in den $17\text{--}20^\circ 2\theta$ und $25\text{--}30^\circ 2\theta$ Bereichen, wie auch im $5\text{--}10^\circ 2\theta$ -Bereich, weisen auf ein zufällig verwachsenes System von hoch- und niedriggeladenem Smectit und Illit hin (FREY & LAGALY, 1979). Wird diese Serie von $d(001)$ -Werten als eine Funktion der Kettenlänge aufgetragen, wie von JORDAN (1949), LAGALY & WEISS (1969) und LAGALY (1994) für normale, reine Smectite vorgeschlagen wurde, können die $d(001)$ -Werte, die für monomolekulare Lagen 13.6 \AA und für bimolekulare Lagen 17.7 \AA betragen sollten, nicht beobachtet werden. Statt dessen, wie Abb. 13 und 14 zeigen, liegen die $d(001)$ -Werte zwischen den Werten, die für hoch- und niedriggeladenen Smectit zu erwarten wären. Das bedeutet, daß die Alkylammoniumzwischenlagen zufällig zwischen mehr als einem Typ Smectitlagen verteilt sind, und daß ein Schichttyp durch die Neigung der Alkylketten auf hohe Schichtladung hindeutet (LAGALY & WEISS, 1969).

Zusätzlich, im Fall von Alkylammoniumkomplexen mit einer Kettenlänge größer als n_c 12, können im niedrigen Winkelbereich ($22\text{--}30^\circ$) Reflexionen und ihre höheren Ordnungen in den I/S-Diagrammen beobachtet werden, die auf eine Aufweitung des detritären Illites durch die Alkylammoniumionen hinweisen (LAIRD, 1994). Die Analyse der Alkylammoniumlösungen nach der Sättigung und Zentrifugation zeigte nur geringe Gehalte an K^+ -Ionen in den Lösungen der kurzen Alkylketten, aber bedeutende K^+ -Gehalte in den Lösungen der Kettenlängen $> n_c$ 12, was im Einklang mit der Aufweitung der detritären Illitphase steht.

Durch die übliche Auswertung der $d(001)$ -Werte der Alkylammoniumkomplexe war es nicht möglich, die Anteile an Illit, hochgeladenem Smectit und niedriggeladenem Smectit zu bestimmen (LAGALY & WEISS, 1976). Die Daten weisen aber stark auf die Anwesenheit von hochgeladenen, aufweitbaren Lagen als eine Komponente des I/S Mixed-Layers hin.

Aus diesem Grund wurden alle d -Werte der Röntgendiagramme im Hinblick auf die Mering-Methode (MERING, 1949) für Mixed-Layer-Phasen-Analysen ausgewertet. Nach MERING befinden sich die Reflexionen der Mixed-Layer-Tonminerale zwischen den Positionen der 001-Peaks der beteiligten Phasen. In diesem Fall ist Illit durch den 10 \AA Peak und seine höheren Ordnungen, der niedriggeladene Smectit durch eine rationale Serie bezogen auf 13.6 \AA (monomolekular, bei Kettenlängen $< n_c$ 12) und 17.7 \AA (bimolekular, bei Kettenlängen $> n_c$ 12) bestimmt (LAGALY & WEISS, 1969).

Basierend auf früheren Studien (JOHNS & SEN GUPTA, 1967) wurden für die hochgeladenen Alkylammoniumsmectite die folgenden $d(001)$ -Werte bestimmt:

n_c 6 = 14.5 \AA ; n_c 10 = 18.5 \AA ; n_c 14 = 22.5 \AA ; n_c 18 = 26.5 \AA . Diese Werte gelten für Anordnungen der Alkylammoniumionen im Schichtzwischenraum, die zwischen pseudotrimolekular und paraffinartig liegen (LAGALY & WEISS, 1969).

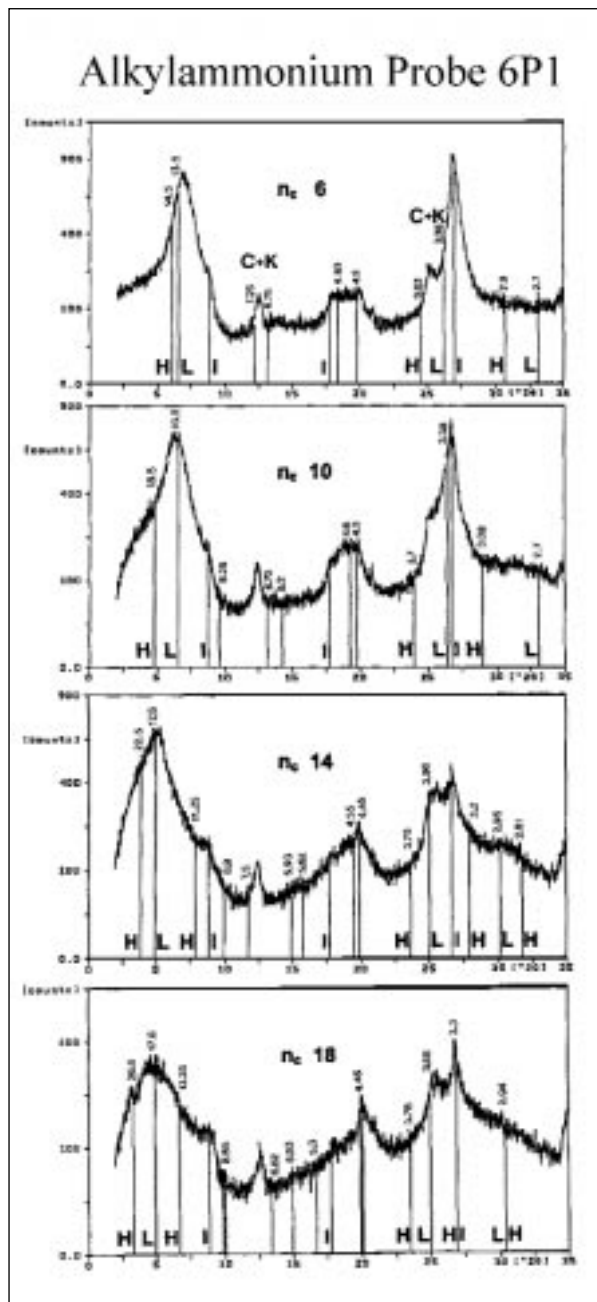


Abb. 13

Röntgendiffraktogramme der Probe 6P1, gesättigt mit Alkylammoniumionen der Kettenlängen n_c 6, 10, 14 und 18.

H = hochgeladener Smectit, L = niedriggeladener Smectit, I = Illit, d-Werte in Å, C+K = Chlorit + Kaolinit.

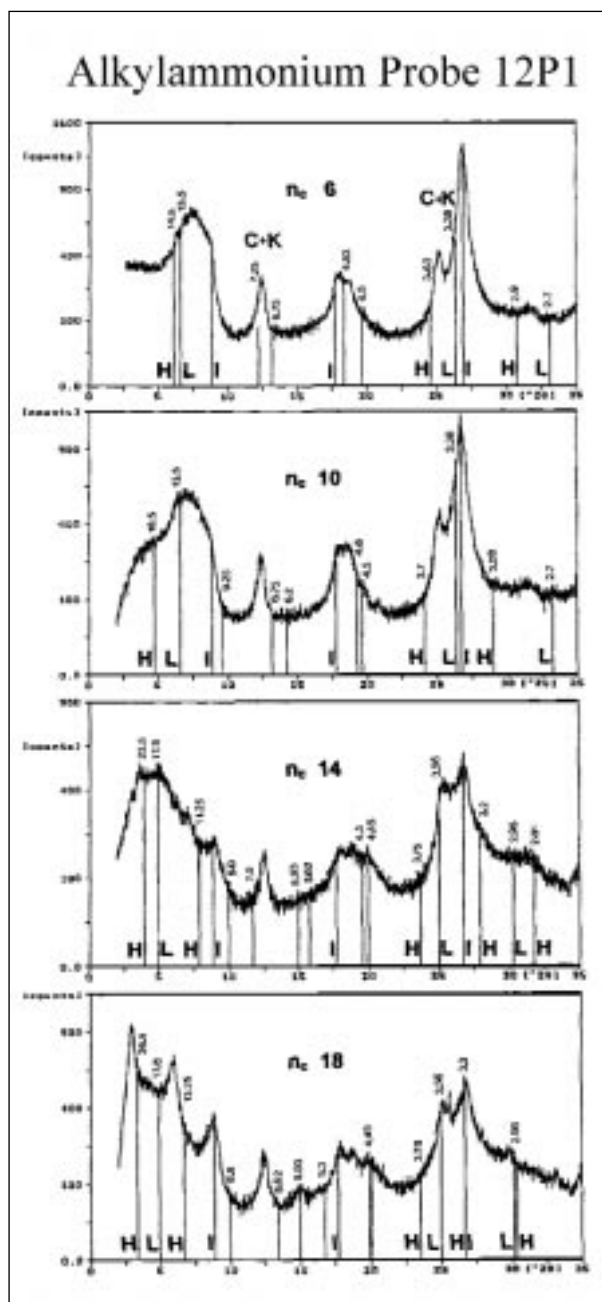


Abb. 14

Röntgendiffraktogramme der Probe 12P1, gesättigt mit Alkylammoniumionen der Kettenlängen n_c 6, 10, 14 und 18.

H = hochgeladener Smectit, L = niedriggeladener Smectit, I = Illit, d-Werte in Å, C+K = Chlorit + Kaolinit.

Aus den Abb. 13 und 14 ist zu sehen, daß eine Kombination der 3 Reflexionen in jedem Diffraktionsbereich eine Peakverbreiterung wie die beobachtete erzeugen könnte. Dies ist sehr gut sichtbar und diagnostisch im hohen Winkelbereich der Diagramme.

In Abb. 13 und 14 sind die d -Werte der 3 Phasen in die Röntgendiagramme eingetragen und mit H (hochgeladener Smectit), L (niedriggeladener Smectit) und I (Illit) gekennzeichnet. Die relativen Intensitäten wurden der Intensitätsverteilungskurve von BRADLEY (1945) entnommen, die geeignet ist, weil sie experimentell aus Messungen organischer Komplexe hergeleitet wurde. Der Effekt der hochgeladenen Smectitkomponente auf die Röntgendiagramme kann am besten in den 2Θ -Bereichen, die bereits besprochen wurden, beobachtet werden.

Übersteigt die Alkylkettenlänge n_c 12, weitet der detritäre Illit auf und bildet eine Phase mit paraffinartiger Anordnung der Alkylammoniumionen (LAIRD, 1994); das ist am besten in Abb. 14 für n_c 18 zu beobachten. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die XRD-Daten die Annahme bestätigen, daß es sich bei diesen I/S Mixed-Layern um ein Dreikomponentensystem handelt, bestehend aus zufällig verwachsenem Illit, und zwei Smectiten unterschiedlicher Zwischenschichtladung.

9. K-Fixierung durch Wetting and Drying (WD)

Die Untersuchungen zur K-Fixierung wurden an den $< 0.2 \mu\text{m}$ -Fraktionen von 12 Proben der Bohrung Puchkirchen vorgenommen. 200 mg der Proben wurden durch dreimaliges Schütteln über Nacht mit 1 N KCl-Lösung (50 ml) gesättigt. Anschließend wurden die Proben wiederholt mit destilliertem Wasser gewaschen, bis durch den AgNO_3 -Test kein Chlorid mehr nachweisbar war. Für die WD-Experimente wurden 200 mg der K-gesättigten $< 0.2 \mu\text{m}$ -Fraktionen in Behälter gefüllt und mit 20 ml destilliertem Wasser bewässert. 100 WD-Zyklen wurden durchgeführt, 2 Zyklen täglich bei 60°C in einem Trockenschrank. (EBERL et al., 1986; SUCHA & SIRANOVA, 1991). In Abständen von 10, 20, 40, 60 und 100 Zyklen wurden Teilproben entnommen, mit XRD untersucht und anschließend über Nacht mit 0.1 N SrCl_2 -Lösung behandelt, um eventuelle nichtfixierte und austauschbare K-Ionen durch Sr-Ionen zu ersetzen. Nach dem Auswaschen des Chlorids wurden orientierte Präparate auf Glashaltern (4 mg/ml) erzeugt. Vor der XRD-Analyse (PAD V Scintag Diffraktometer, Cu $K\alpha$, 40 kV, 30 mA) wurden die Proben mit Ethylenglykol bedampft (8 h bei 60°C), um restliche, niedriggeladene Smectitlagen wieder aufzuweiten. Der Illitgehalt, der nun dem Originalgehalt plus den neugebildeten Illitlagen entspricht, wurde durch die 2Θ -Differenzwerte der Peakpositionen des I 001/S 002 und I 002/S 003 bestimmt (MOORE & REYNOLDS, 1997).

K-Fixierung und die Kontraktion der Schichten der Molasse I/S-Tone wird in den Röntgendiagrammen der Abb. 15 und 16 dargestellt. Abb. 15 zeigt die Röntgendiagramme der Probe 6P1 nach K-Sättigung, nach 0–100 WD-Zyklen und EG-Behandlung (ohne Sr^{2+} Austausch). Ein wesentlicher Anteil des Zusammenklappens der Schichten resultiert nur aus der K-Sättigung und Dehydrierung bei 60°C . Abb. 16 zeigt jedoch, daß dieselben Proben nach K-Sättigung, WD-Zyklen, Sr-Austausch und anschließender EG-Behandlung wieder beachtlich aufweiten. Das bedeutet, daß die K^+ -Ionen in einigen der zuvor kontrahierten Schichten nicht irreversibel fixiert waren und durch die Sr^{2+} -Ionen, die eine größere Hydratisierungsenergie haben (EBERL et al., 1986), wieder ausgetauscht werden konnten. Die fortschreitenden WD-Zyklen stabilisierten jedoch immer mehr 10 \AA Schichten gegen den Sr^{2+} -Austausch (Abb. 16).

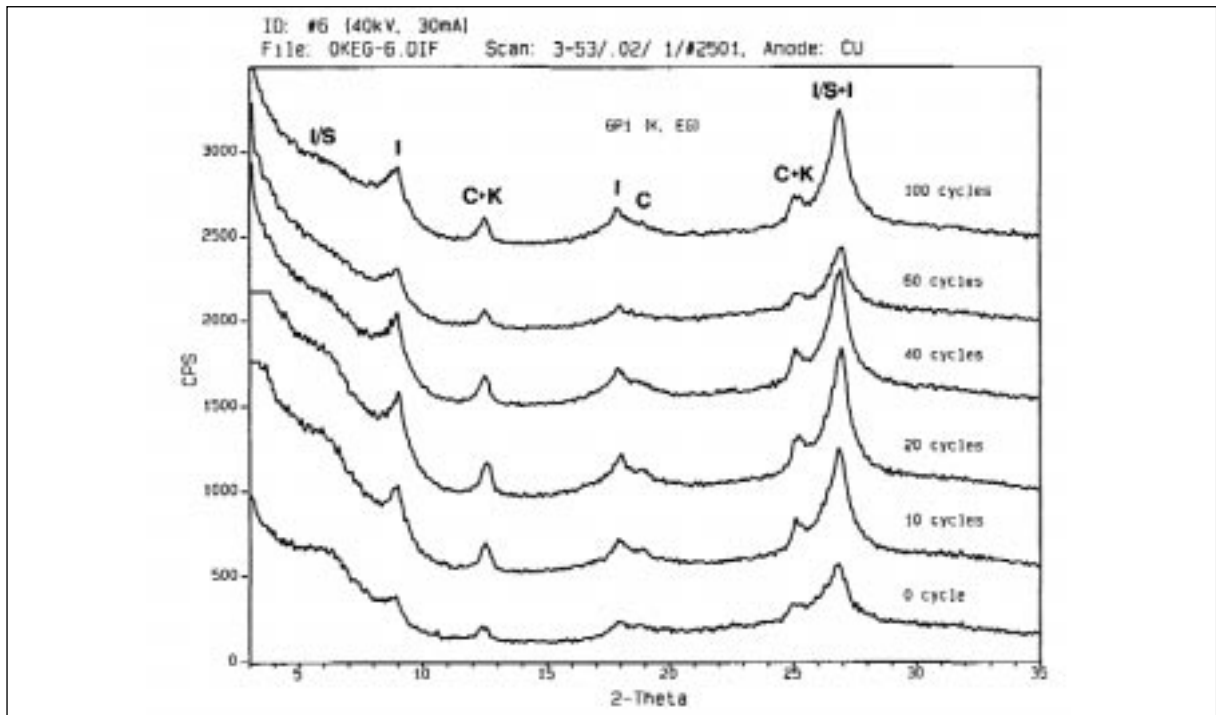


Abb. 15

Röntgendiffraktogramme der K-gesättigten und Ethylenglykol (EG) behandelten Probe 6P1 nach 0–100 WD-Zyklen. I/S = Illit/Smectit, I = Illit, C+K = Chlorit + Kaolinit.

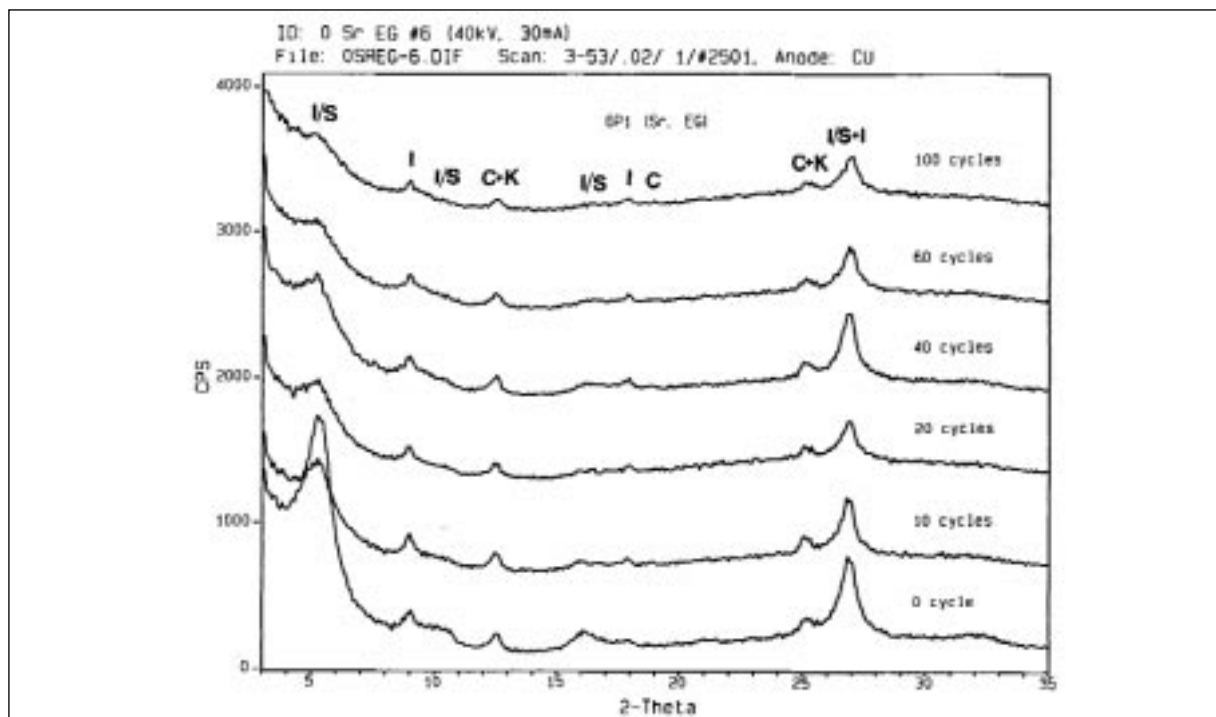


Abb. 16

Röntgendiffraktogramme der K gesättigten und mit Sr und EG behandelten Probe 6P1 nach 0–100 WD-Zyklen. I/S = Illit/Smectit, I = Illit, C+K = Chlorit + Kaolinit.

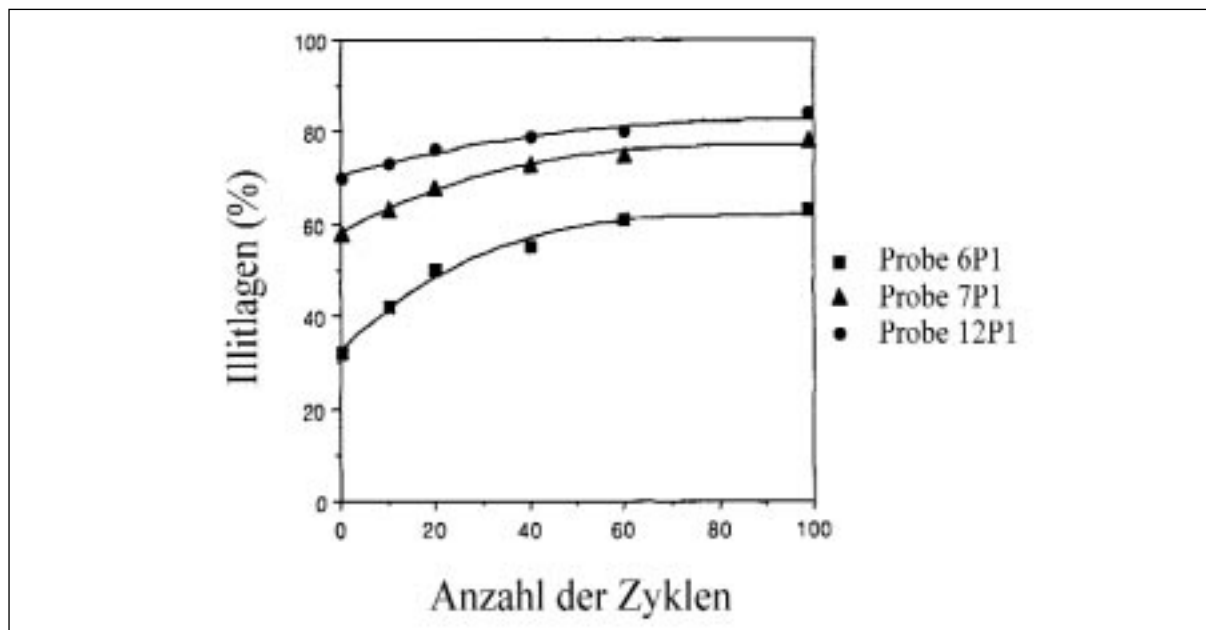


Abb. 17

Anstieg der Illitlagen von 3 Puchkirchenproben nach 0–100 WD-Zyklen.

In Abb. 17 ist der Anstieg des Illitgehaltes dreier mit K behandelte Proben (6P1, 7P1, 12P1, verschiedene Ausgangs- I/S Verhältnisse) durch die fortschreitenden WD-Zyklen zu sehen. Das Zusammenklappen der hochgeladenen Schichten mit gleichzeitiger K-Fixierung ereignet sich schon nach 20 WD-Zyklen, nach 100 WD-Zyklen ist der Prozeß abgeschlossen.

Die Illitlagen der Probe 6P1 steigen von 32 % auf 63 %, der Probe 7P1 von 58 % auf 78 % und der Probe 12P1 von 70 % auf 84 % (Abb. 17).

Diese Anstiege im Illitgehalt nach K-Behandlung und den WD-Zyklen gehen auf ein irreversibles Zusammenklappen der hochgeladenen Smectitschichten zurück (SCHULTZ, 1969; EBERL et al., 1986). Die niedriggeladenen Smectitschichten waren durch den Sr-Austausch wieder aufweitbar. Hochgeladener Smectit wird aus dem Anteil der neuentstandenen Illitlagen berechnet, der Anteil der ursprünglichen Illitlagen ist bekannt, der restliche Anteil bezieht sich auf den wiederaufweitbaren, niedriggeladenen Smectit (Tab. 3)

| Probe | S (0WD) | I (0WD) | S (100WD) | I (100WD) | S hoch | S niedrig |
|-------|---------|---------|-----------|-----------|--------|-----------|
| 2P1 | 70 | 30 | 37 | 63 | 33 | 37 |
| 6P1 | 68 | 32 | 37 | 63 | 31 | 37 |
| 7P1 | 42 | 58 | 22 | 78 | 20 | 22 |
| 9P1 | 46 | 54 | 25 | 75 | 21 | 25 |
| 10P1 | 46 | 54 | 24 | 76 | 22 | 24 |
| 12P1 | 30 | 70 | 16 | 84 | 14 | 16 |

Tab. 3

% Smectit und Illit bei 0 WD-Zyklen und nach 100 WD-Zyklen, und % hoch- und niedriggeladener Smectit.

10. Diskussion

Detaillierte Untersuchungen dieser pelitischen Sedimente aus dem Molassebecken zeigten eine diagenetische Überprägung, die eine Umwandlung von Smectit zu Illit über Mixed-Layer-Zwischenstufen beinhaltet. Die zunehmende Illitisierung drückt sich im Anstieg von Al_2O_3 und K_2O in der $< 2 \mu\text{m}$ - bzw. $< 0.2 \mu\text{m}$ -Fraktion aus. Die Auflösung von Alkalifeldspat, nachgewiesen in der $< 2 \mu\text{m}$ -Fraktion, kommt als Kalium- und Aluminiumquelle für die Bildung von Illit in Betracht; dies wird u.a. schon in HOWER et al. (1976) sowie in HORTON et al. (1985) diskutiert.

Die Illitisierung der untersuchten Tonminerale aus dem Molassebecken Oberösterreichs produzierte bis zu 70 % Illitlagen im I/S-Mixed-Layer. Die I/S-Phasen sind bis in eine Tiefe von 1600 m irreguläre Verwachsungen von Illit und Smectit, darunter, bis in eine Tiefe von 2500 m, gibt es Hinweise auf eine Koexistenz von irregulär verwachsenem I/S mit regulär verwachsenem (R0+R1). Der regulär verwachsene I/S nimmt aber eine untergeordnete Rolle ein. Das Vorhandensein von irregulär verwachsenem I/S bis in Tiefen von 2500 m steht im Gegensatz zu den Ergebnissen anderer I/S-Untersuchungen aus diversen Tertiärbecken der Welt (HOWER et al., 1976; JOHNS & KURZWEIL, 1979; AWWILLER, 1993; SUCHA et al., 1993; LYNCH, 1997). Der Hauptfaktor für das Ausmaß der Umwandlung von Smectit zu Illit ist die Temperatur und auch die Zeitspanne, der das Sediment diagenetischen Prozessen ausgesetzt war (HOWER et al., 1976). Der aus Temperaturmessungen der Bohrungen Puchkirchen und Geretsberg ermittelte geothermische Gradient gibt einen Wert von $2.9^\circ\text{C}/100 \text{ m}$. Das ist in Übereinstimmung mit dem von KUNZ (1978) für das Molassebecken angegebenen Normalwert von $3^\circ\text{C}/100 \text{ m}$. Im Gegensatz dazu findet im Ost-Slowakischen Becken die Umwandlung von zufällig zu regulär verwachsenem I/S schon in einer Tiefe von 1800 m ($100\text{--}105^\circ\text{C}$) und bei einem Illitgehalt im Mixed-Layer von 60–65 % statt. Der geothermische Gradient liegt dort bei ca. $5^\circ\text{C}/100 \text{ m}$ (SUCHA et al., 1993). Der geringe geothermische Gradient des Molassebeckens ist daher die wahrscheinlichste Ursache für die Nichtbildung von regulär verwachsenem Mixed-Layer I/S.

Die Berechnung der Strukturformeln der Endglieder aus den I/S-Mixed-Layer-Tonmineralen (Abb. 8) der Bohrungen Puchkirchen (P1) und Geretsberg (GB 1) führte zu interessanten Ergebnissen. Die Zwischenschichtladung des Endgliedes Smectit (+0.58) ist höher als dies in der Literatur für typische Smectite angegeben wird (+0.32 bis +0.47, KÖSTER, 1981; Abb. 8) und auch höher als dies für die Smectitendgliedberechnung der I/S Mixed-Layer im Wiener Becken (HORTON et al., 1985) publiziert wurde (+0.38).

Die hohe Zwischenschichtladung von Smectit gab Anlaß zu weiterführenden Untersuchungen, die sich mit Schichtladungsheterogenitäten auseinandersetzen. Es wurden Studien zur Alkylammoniumionen-Orientierung und auch zur K^+ -Fixierung durch Wetting-and-Drying-Zyklen durchgeführt. Obwohl die Auswertung der alkylammoniumgesättigten Proben durch die Überlagerung durch detritären Illit, Chlorit und Kaolinit in den Röntgendiagrammen etwas kompliziert ist, können diese Alkylammoniumkomplexe als eine 3-Komponentenmischung von zufällig verwachsenem Illit, hochgeladenem und niedriggeladenem Smectit interpretiert werden.

Auch die Untersuchungen zur K^+ -Fixierung bestätigen, daß es sich im Fall der I/S-Mixed-Layer-Phasen der Molassezone um Wechsellagerungen aus hochgeladenem Smectit, niedriggeladenem Smectit und Illit handelt. Das Bewässern und Trocknen der kaliumgesättigten Proben hat zu einem Zusammenklappen der hochgeladenen Smectitkomponente und zu einer Bildung von neuen Illitlagen, die stabil gegen Sr-Austausch sind, geführt.

In Abb. 18 sind Prozent hochgeladener Smectit (= % der kontrahierten Lagen) und Prozent niedriggeladener Smectit gegen Prozent Illit in den Ausgangsproben aufgetragen. Wenn die Regressionsgerade auf 100 % Smectit extrapoliert wird, bekommt man Werte von 47 % für hochgeladenen und 53 % für niedriggeladenen Smectit im Ausgangssmectit. Das bedeutet, während der diagenetisch bedingten Abnahme des Smectits bleiben die relativen Proportionen von hoch- zu niedriggeladenem Smectit konstant bei 50:50.

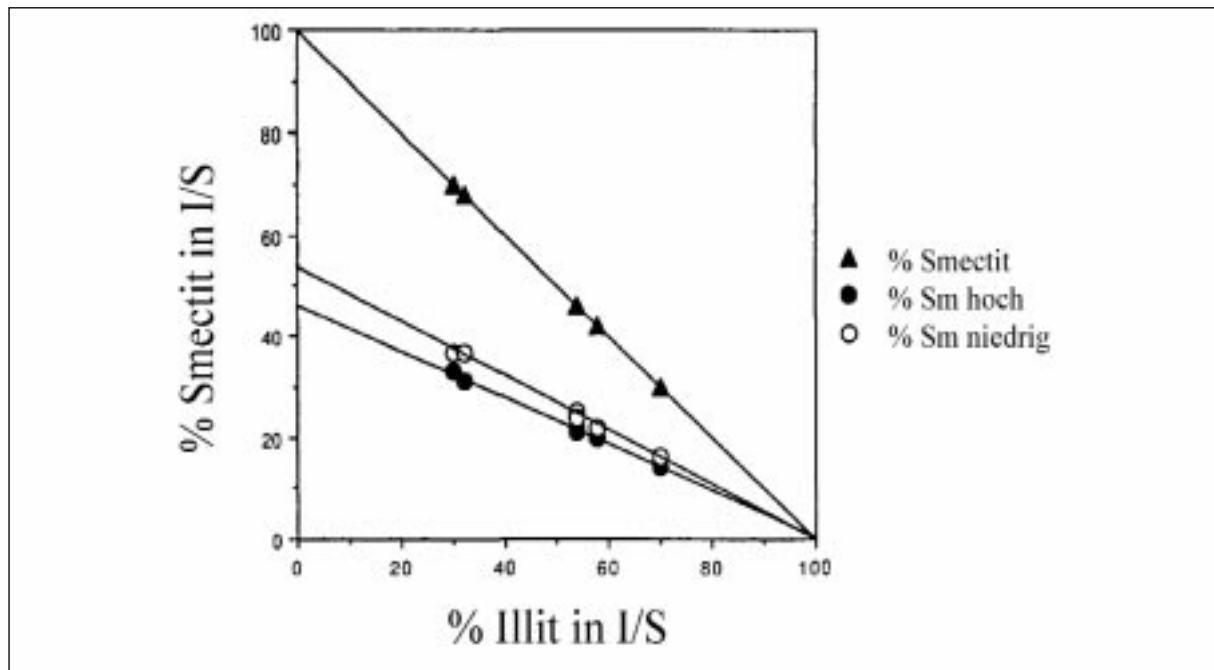


Abb. 18

% Smectit und Prozentanteil von hochgeladenem Smectit (= % der kontrahierten Lagen) und niedriggeladenem Smectit, aufgetragen gegen % Illit in der Ausgangsprobe.

Aus dem Dreieck Muskovit-Pyrophyllit-Seladonit (Abb. 19) ist ersichtlich, daß das Endglied Smectit eine mittlere Schichtladung von 0.58 hat. Wenn angenommen wird, daß die niedriggeladene Smectitkomponente eine normale Schichtladung von 0.40 hat, kann die hochgeladene Komponente mit 0.76 berechnet werden; die Zusammensetzung ist seladonitischer als bei herkömmlichen Smectiten. Aus Abb. 19 ist auch zu sehen, daß sich die 2 Arten von Smectit während der Diagenese über 2 verschiedene Reaktionsmechanismen zum Endglied Illit verändern.

Bei niedriggeladenem Smectit erfolgt eine bedeutende Substitution von Si^{4+} durch Al^{3+} in der Tetraederschicht und eine geringe Substitution von Mg^{2+} durch Al^{3+} in der Oktaederschicht. Die gleichzeitige K^+ -Fixierung führt zu einem Anstieg der Zwischenschichtladung während des Illitisierungsprozesses. Bei hochgeladenem Smectit erfolgt eine gleichzeitige Substitution von Si^{4+} durch Al^{3+} in der Tetraederschicht und von Mg^{2+} durch Al^{3+} in der Oktaederschicht mit K^+ -Fixierung. Dies führt nur zu geringer Veränderung der Zwischenschichtladung während des Illitisierungsprozesses. Die unterschiedlichen Ladungen der Smectite sind auf Unterschiede im Ausgangsmaterial zurückzuführen, welches zur frühen Bildung verschiedener hochsmectitischer I/S-Phasen im Sedimentbecken führte.

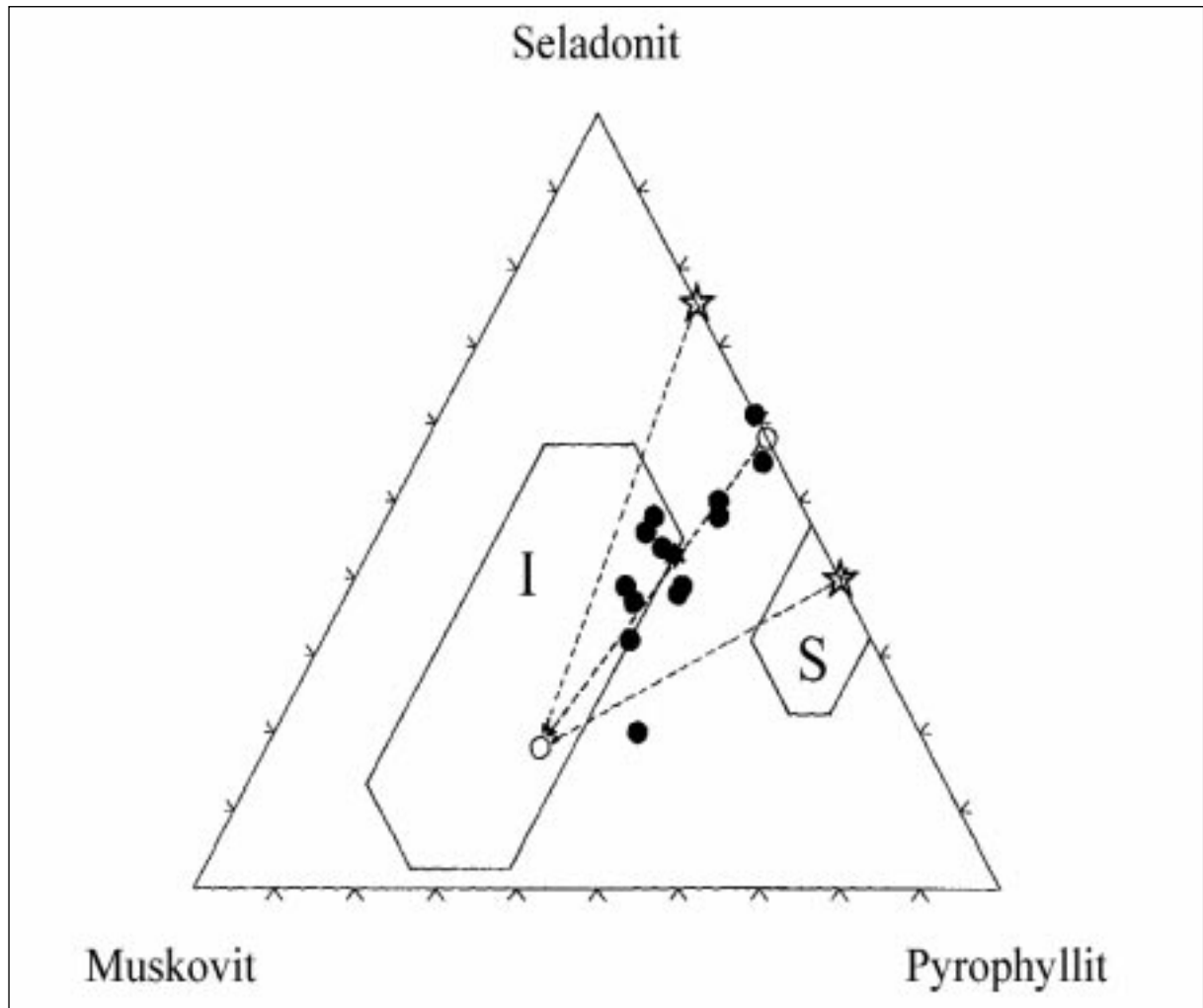


Abb. 19

Zusammensetzung des hoch- und niedriggeladenen Smectits und die diagenetischen Trends beim Übergang zu Illit.

Literatur

- APD 3.5B (1992): PC-APD 3.5B, PHILIPS PW 1877 Automated Powder Diffraction, Holland.
- AWWILLER, D.N. (1993): Illite/Smectite formation and potassium mass transfer during burial diagenesis of mudrocks: A study from the Texas Gulf Coast Paleocene-Eocene. - *Jour.Sed.Pet.*, 63, No.3, 501-512.
- BRADLEY, W.F. (1945): Diagnostic criteria for clay minerals. - *Am. Mineral.*, 30, 704-713.
- BRUCE, C.H. (1984): Smectite dehydration – its relation to structural development and hydrocarbon accumulation in northern Gulf of Mexico Basin. - *AAPG Bull.*, 68, No.6, 673-683.
- BURST, J.F. (1969): Diagenesis of Gulf Coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration. - *AAPG Bull.*, 53, No.1, 73-93.
- BUSENBERG, E. & CLEMENCY, C.V. (1973): Determination of the cation exchange capacity of clays and soils using an ammonia electrode. - *Clays and Clay Minerals*, 21, 213-217.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A. & ZUSSMAN, J. (1962): Rock-forming minerals – Sheet silicates. - Vol.3, Longmans.

- EBERL, D.D., SRODON, J., MINGCHOU, L., NADEAU, P.H. & NORTHROP, H.R. (1987): Sericite from the Silverton caldera, Colorado: Correlation among structure, composition, origin and particle thickness. - *American Mineralogist*, 72, 914-934.
- EBERL, D.D., SRODON, J., NORTHROP, H.R. (1986): Potassium fixation in smectite by wetting and drying.- In: DAVIS, J.A. & HAYES, K.F., Hrsg.: *Geochemical processes at mineral surfaces*. Amer.Chem.Soc., Symposium Series, 323, 296-326.
- FREY E., LAGALY, G. (1979): Selective coagulation and mixed-layer formation from sodium smectite solutions. - *Proc. Int. Clay Conf. Oxford*, 131-140.
- HORTON, R.B., JOHNS W.D. & KURZWEIL, H. (1985): Illite diagenesis in the Vienna Basin, Austria. - *TMPM*, 34, 239-260.
- HOWER, J., ESLINGER, E.V., HOWER, M.E. & PERRY, E.A. (1976): Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: 1.Mineralogical and chemical evidence. - *Geol.Soc.Am.Bull.*, 87, 725-737.
- JASMUND, K. & LAGALY, G. (Hrsg.) (1993): *Tonminerale und Tone*. - 490 S., Steinkopff, Darmstadt.
- JOHNS, W.D. & KURZWEIL, H. (1979): Quantitative estimation of Illite-Smectite Mixed-Phases formed during burial diagenesis. - *TMPM*, 26, 203-215.
- JOHNS, W.D. & SEN GUPTA, P.K. (1967): Vermiculite-Alkylammonium complexes. - *Am. Mineral.*, 52, 1706-1724.
- JORDAN, J.W. (1949): Organophilic Bentonites, I, Swelling in Organic Liquids. - *J. Phys. Colloid Chem.*, 53, 294-306.
- KÖSTER, H.M. (1979): *Die chemische Silikatanalyse*. - 196 S., Springer-Verlag, Berlin.
- KÖSTER, H.M. (1981): The crystal structure of 2:1 layer silicates. - In: VAN OLPHEN, H. & VENIALE, F. (Hrsg.): *Developments in Sedimentology, Proc.Intern.Clay Conf. 1981*, Amsterdam, 41-71, Elsevier.
- KUNZ, B. (1978): Temperaturmessungen in Erdölbohrungen der Molassezone Oberösterreichs. - *Mitt.Österr.-Geol.Ges.*, 68, 51-58.
- KURZWEIL, H. (1973): Sedimentpetrologische Untersuchungen an den jungtertiären Tonmergelserien der Molassezone Oberösterreichs. - *TMPM*, 20, 169-215.
- KURZWEIL, H. & JOHNS, W.D. (1981): Diagenesis of tertiary marlstones in the Vienna Basin. - *TMPM*, 29, 103-125.
- LAGALY, G. (1981): Characterization of clays by organic compounds. - *Clay Miner.*, 16, 1-21.
- LAGALY, G. (1994): Layer charge determination by alkylammonium ions. - In: MERMUT, A.R., editor: *Layer charge characteristics of 2:1 silicate clay minerals, CMS Workshop Lectures Vol 6*, Boulder, CO, Clay Miner. Soc., 1-46.
- LAGALY, G., FERNANDEZ GONZALEZ, M. & WEISS A. (1976): Problems in layer-charge determination of montmorillonites. - *Clay Miner.*, 11, 173-187.
- LAGALY, G. & WEISS, A. (1969): Determination of the layer charge in mica-type layer silicates. - In: HELLER, L.(Hrsg.): *Proceedings Intern.Clay Conf.*, Tokyo, Israel U.Press, 61-86.
- LAGALY, G. & WEISS, A. (1976): The layer charge of smectitic layer silicates. - *Proceedings Intern. Clay Conf. Mexico 1975*, 157-172.
- LAIRD, D.A. (1994): Evaluation of the structural formula and alkylammonium methods of determining layer charge. - In: MERMUT, A.R., editor: *Layer charge characteristics of 2:1 silicate clay minerals, CMS Workshop Lectures Vol 6*, Boulder, CO, Clay Miner. Soc., 79-104.
- LAIRD, D.A., SCOTT, A.D. & FENTON, T.E. (1987): Interpretation of alkylammonium characterization of soil clays. - *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51, 1659-1663.
- LAIRD, D.A., SCOTT, A.D. & FENTON, T.E. (1989): Evaluation of the alkylammonium method of determining layer charge. - *Clays Clay Miner.*, 37, 41-46.
- LYNCH, F.L. (1997): Frio shale mineralogy and the stoichiometry of the smectite to illite reaction: the most important reaction in clastic sedimentary diagenesis. - *Clays and Clay Miner.* 45, 618-631.

- MARSHALL, C.E. (1949): The structural interpretation of chemical analyses of the clay minerals. - 159 p., New York, Academic Press.
- MÉRING, J. (1949): L'Intérence des Rayons X dans les systems à stratification désordonnée. - *Acta Crystallogr.*, 2, 371-377.
- MOORE, D.M. & REYNOLDS, R.C.jr. (1997): X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. - Oxford Univ.-Press, 332 p., New York.
- PERRY, E.A. & HOWER, J. (1972): Late-stage dehydration in deeply buried pelitic sediments. - *AAPG Bull.*, 56, 2013-2021.
- POWERS, M.C. (1967): Fluid-release mechanisms in compacting marine mudrocks and their importance in oil exploration. - *AAPG Bull.*, 51, No.7, 1240-1254.
- REYNOLDS, R.C.jr. (1985): NEWMOD, a computer programm for the calculation of one-dimensional diffraction patterns of mixed-layered clays. - R.C. REYNOLDS jr., 8 Brook Dr., Hanover, New Hampshire.
- REYNOLDS, R.C. jr. (1989): Principles and techniques of quantitative analysis of clay minerals by x-ray powder diffraction. - In: PEVEAR D.R. & MUMPTON F.A., editors. *Quantitative Mineral Analysis of Clays*, CMS Workshop Lectures Vol 1. Evergreen, CO, Clay Miner. Soc., 4-36.
- SCHULTZ, L.G. (1964): Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for Pierre shale. - U.S. Geol.Survey, Prof.Paper 391-C; Washington.
- SCHULTZ, L.G. (1969): Lithium and potassium absorption, dehydroxylation temperature, and structural water content of aluminous smectites. - *Clays Clay Miner.*, 17, 115-149.
- SUCHA, V., KRAUS, I., GERTHOFFEROVA, H., PETES, J. & SEREKOVA, M. (1993): Smectite to Illite conversion in bentonites and shales of the East Slovak Basin.- *Clay Minerals*, 28, 243-253.
- SUCHA, V. & SIRANOVA, V. (1991): Ammonium and potassium fixation in smectite by wetting and drying. - *Clays and Clay Miner.*, 39, 556-559.
- STUL, M.S. & MORTIER, W.J. (1974): The heterogeneity of the charge density in montmorillonites. - *Clays Clay Miner.*, 22, 391-396.
- TOLLMANN, A. (1985): Die Molassezone. - In: *Geologie von Österreich*, Band 2, Verlag Franz Deuticke, 710 S.
- YODER, H.S. & EUGSTER, H.P. (1955): Synthetic and natural muscovites. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 8, 225-280.