

- MESRI, G., CEPEDA-DIAZ, A.F. (1986): Residual shear strength of clays and shales.- *Geotechnique*, **36** (2):269-274; London.
- SKEMPTON, A.W. (1964): Long-term stability of clay slopes.- *Geotechnique*, **14**(2): 75-101; London.
- SKEMPTON, A.W. (1985): Residual strength of clays in landslides, folded strata and the laboratory.- *Geotechnique*, **35** (1): 3-18; London.
- XIANG, W. (1984): The effect of clay fraction on the shear strength of argillaceous intercalations in rock-mass.- *Journal of University Lanzhou*, **20** (3): 121-125; Lanzhou.
- XIANG, W. (1985): The study of microstructures of weak intercalations and their mechanical significance.- *Earth Science*, **10** (1): 165-169; Wuhan.

DIAGENETISCHES VERHALTEN UND SELTEN-ERDEN-KONZENTRATIONEN ALS KRITERIUM ZUR DIFFERENZIERUNG VON SMECTITEN IN TERTIÄREN OBERRHEIN-GRABEN-SEDIMENTEN

Diagenesis and Rare Earth Concentrations - a Criterion for the Differentiation of Smectites in Tertiary Upper Rhinegraben Sediments

M.M. STEIN

Hannover Umwelt Technik GmbH
Impexstr. 5, 6909 Walldorf

KURZFASSUNG

Die Smectite und I/S-Mixed Layer tertiärer Oberrheingraben-Sedimente aus a) Tonsteinen b) vulkanoklastischen Tonsteinen c) Sandsteinen weisen unterschiedliche Diageneseverhalten auf. Die Seltenen Erden (SE) in der Tonfraktion der Sandsteine sind deutlich an intermediären SE angereichert. Dies ist eine Folge 1) des SE-Angebotes aus der Auflösung von Feldspäten und vulkanischen Gläsern und 2) einer Desorption von SE aus den randlichen Partien der Tonsteinlagen. Die SE sind so fest an die Tonminerale fixiert, daß sie zur Differenzierung genetischer Unterschiede gleicher Tonminerale geeignet sind.

ABSTRACT

Smectite and I/S-Mixed Layers from the tertiary fill of the Rhinegraben in a) Claystones b) Claystones rich in volcanic components c) Sandstones show differences in Diagenesis.

Rare Earth Element (REE)-patterns from the clay fraction of sandstones are enriched in intermediate REE. This is due to 1) the supply of REE from the dissolution of Feldspars and volcanic components and 2) the desorption of REE from outer parts of claystone layers.

The fixation of REE is so stable, that the patterns can be used for a genetic differentiation of the same species.

1. EINFÜHRUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Kernproben tertiärer Sedimente des mittleren Oberrheingrabens auf die Petrographie, Tonmineralogie und Geochemie untersucht. Es wurden Dünnschliffe der Bohrungen (von N nach S) Königsstätten 1, Büttelborn 4, Stockstadt 7, Wattenheim 4, Hofheim 3, Dudenhofen 102, Sandhausen 1, Landau 2 und Forst 3 analysiert. Tonmineralogisch und geochemisch wurden Proben der in regelmäßigen Abständen gekernteten Bohrungen Sandhausen 1 und Landau 2 analysiert (Abb. 1).

Die untersuchten Sedimente (Oberes Eozän bis Unteres Miozän, stratigraphische Gliederung s. Abb. 2) bestehen aus kalkigen bis kalkreichen Silt- und Sandsteinen. Die Tonsteine sind überwiegend mergelig. Liefergebiete dieser Grabensedimente waren die Grabenschultern Odenwald und Pfälzer Wald mit ihren abgetragenen Deckschichten Keuper, Muschelkalk und Buntsandstein, den Basalten des kretazotertiären Oberrheingraben-Vulkanismus und dem kristallinen Sockel.

2. METHODIK

Der Mineralbestand wurde röntgenographisch nach der Methode von COOK et al. (1975) bestimmt. Der Tonmineralanteil der < 2 μm -Fraktion wurde nach PERRY & HOWER (1970), der Illitgehalt der I/S-Mixed Layer Mineral wurde nach REYNOLDS & HOWER (1970) ermittelt. Die Spurenelemente wurden mittels der

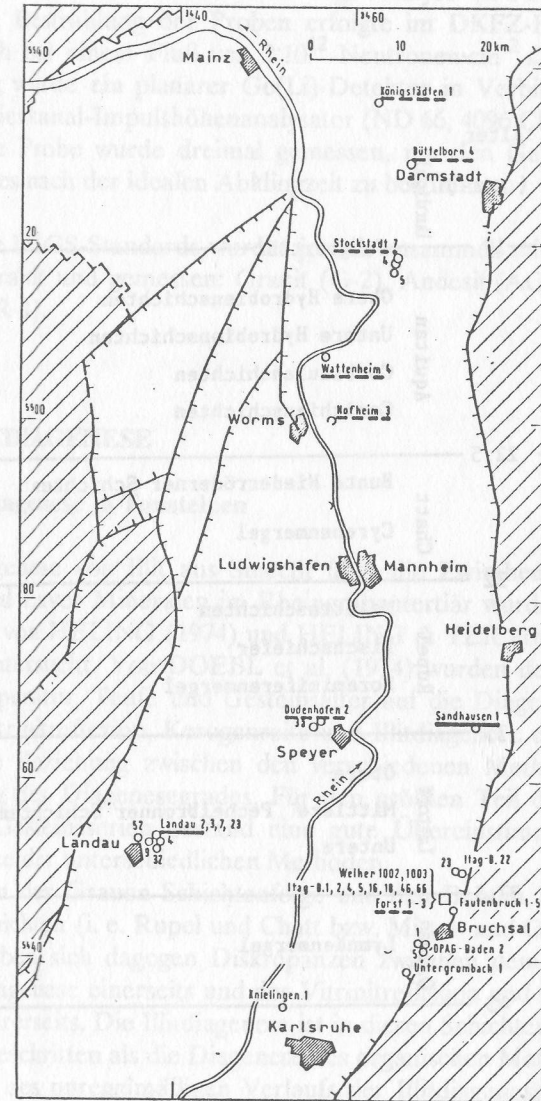


Abb. 1: Lage der untersuchten Bohrungen im Oberrheingraben
 - - - Dünnschliffanalyse
 — mineralogisch-geochemische Analysen

		Alter (ma)		(Abk.)
Miozän	Burdigal	— 19	Jungtertiär	
			Obere Hydrobienschichten	O H S
	Aquitän		Untere Hydrobienschichten	U H S
			Corbículaschichten	C O S
			Cerithienschichten	C E S
	22,5			
Oligozän	Chatt		Bunte Niederrödderner Schichten	B N S
			Cyrenenmergel	C Y M
		32		
	Rupel		Melettaschichten	M E S
			Fischschiefer	F S F
			Foraminiferenmergel	F O M
		35		
	Lattorf		Obere	O P S
		Mittlere Pechelbronner Schichten	M P S	
		Untere	U P S	
	37,5			
Eozän	O. Eozän		Lymnäenmergel	L Y M
		43		

Abb. 2: Stratigraphische Gliederung des Tertiärs im mittleren Oberrheingraben nach DOEBL et al. (1974). Absolute Alter (ma) nach BERGGREN & COUVERING (1974)

Instrumentellen-Neutronen-Aktivierungs-Analyse (INAA) gemessen. Die Bestrahlung der Proben erfolgte im DKFZ-Heidelberg über 10 h bei einem Fluß von $2 \cdot 10^{12}$ Neutronen \cdot cm $^{-2}$ s $^{-1}$. Für die Messung wurde ein planarer Ge(Li)-Detektor in Verbindung mit einem Vierkanal-Impulshöhenanalysator (ND 66, 4096 Ch) verwendet. Jede Probe wurde dreimal gemessen, um den Gehalt jeden Elementes nach der idealen Abklingzeit zu bestimmen.

Folgende USGS-Standards wurden jeweils zusammen mit den Proben bestrahlt und gemessen: Granit (G-2), Andesit (AGV-1), Basalt (BCR-1).

3. ILLITDIAGENESE

3.1 Illitdiagenese in Tonsteinen

Die Diagenese von Illit aus Smectit über die Zwischenstufe von I/S-Mixed Layer Mineralen im Rheingrabentertiär wurde zum ersten Mal von HELING (1974) und HELING & TEICHMÜLLER (1974) untersucht. Von DOEBL et al. (1974) wurden der Einfluß von Temperatur, Teufe und Gesteinsalter auf die Diageneseparameter Vitrinitreflexion, Kerogenreife und Illitdiagenese untersucht sowie die Beziehung zwischen den verschiedenen Methoden zur Erfassung des Diagenesegrades. Für den größten Teil der untersuchten Gesteinsserien bestand eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse der unterschiedlichen Methoden.

In der Grauen Schichtenfolge und den Bunten Niederrödderner Schichten (i. e. Rupel und Chatt bzw. Mittel- und Oberoligozän) ergaben sich dagegen Diskrepanzen zwischen dem Stadium der Illitdiagenese einerseits und der Vitrinitreflexion und Kerogenreife andererseits. Die Illitdiagenese ist in diesen Schichten weniger weit fortgeschritten als die Diagenese des organischen Materials. Aufgrund des unregelmäßigen Verlaufs der Illitdiagenese folgerte HELING (1978, 1979), daß außer den Parametern Temperatur, Zeit sowie Al- und K-Angebot der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials, auch die Schichtladung der angelieferten Smectite

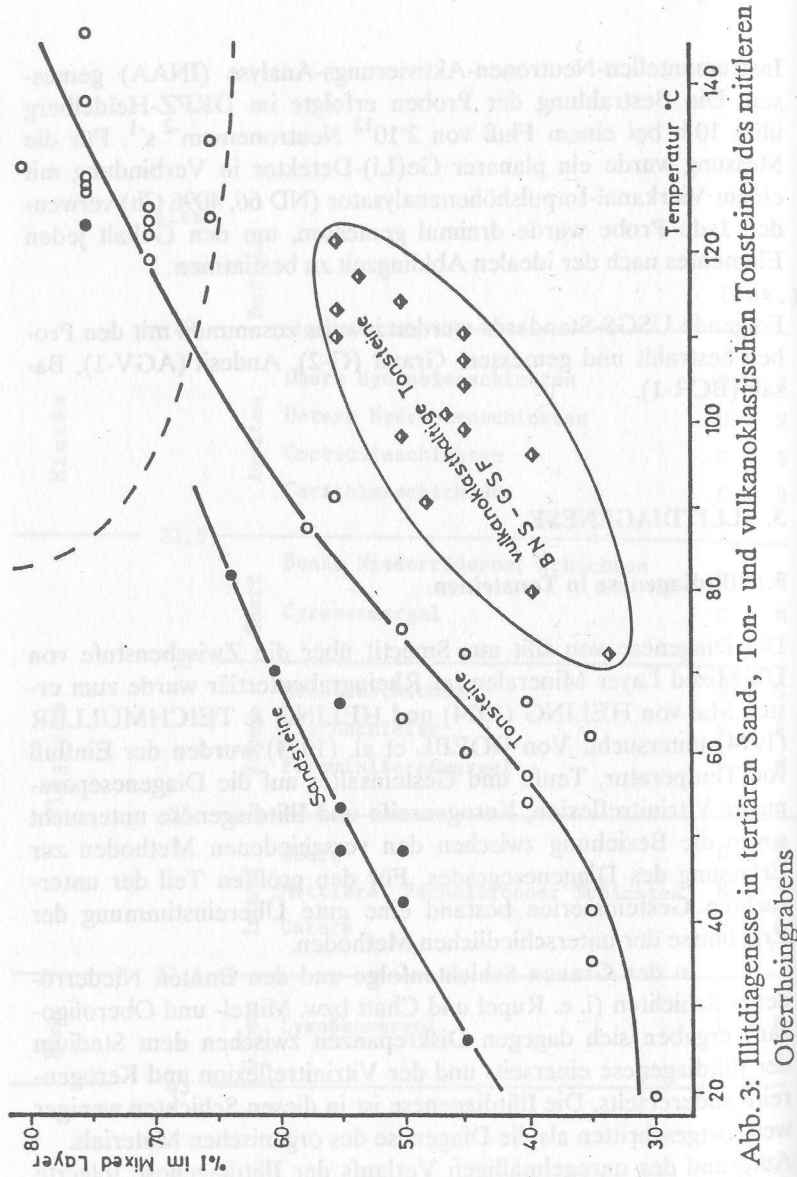


Abb. 3: Illitdiagenese in tertiären Sand-, Ton- und vulkanoklastischen Tonsteinen des mittleren Oberrheingraben

maßgeblich für die Illitdiagenese sei. Wegen ihrer höheren Schichtladung fixierten beidellitische Smectite die K^+ -Ionen rascher als montmorillonitische Smectite. Die aus degradierten Illiten bei der Verwitterung entstandenen Smectite und smectitreichen I/S-Mixed Layer dürften ebenfalls relativ hohe Schichtladungen haben, da das tetraedrisch koordinierte Al^{3+} bei der Diagenese sicherlich nicht vollständig ausgetauscht wird.

3.2 Illitdiagenese in vulkanoklastischen Tonsteinen

Mikroskopische Analysen der Proben aus Rupel und Chatt ergeben, daß die Silt- und Sandsteine dieser Schichten drei- bis viermal höhere Gehalte an vulkanogenen Bestandteilen als die übrigen tertiären Silt- und Sandsteine enthalten (HELING & STEIN, 1983). Das gleiche dürfte auch für die feinklastischen Sedimente gelten, da auch in Feinsilt/Tonstein-Wechselagerungen der Grauen Schichtenfolge erhöhte Gehalte an z.T. devitrifizierten vulkanischen Gläsern, Bimsbruchstücken und vulkanischen Quarzen mikroskopisch nachgewiesen werden konnten.

Die langsamere Illitdiagenese im Mittel- und Oberoligozän gegenüber dem Jungtertiär/Aquitän beruht auf dem stärkeren Anteil an vulkanogenem Smectit im Oberoligozän. Aus vulkanischem Glas entstandener Smectit hat montmorillonitischen Charakter, d.h. er hat eine geringere Schichtladung als der durch verwitterungsbedingte Degradation aus Illit hervorgegangenen Smectit bzw. I/S-Mixed Layer (Abb. 3).

Niedrigere Illitisierungsraten in vulkanoklastischen Sedimenten, verglichen mit benachbarten rein klastischen Sedimenten, wurden auch in anderen Sedimentationsbecken festgestellt. In den Sedimenten aus Pierre Shale (Obere Keide; Great Plains, USA) fand SCHULTZ (1978) in Bentonitlagen reinen Smectit, in vulkanoklastischen Tonsteinen I/S-Mixed Layer mit 70-80 % S, dagegen in vulkanoklastischen Tonsteinen I/S-Mixed Layer mit nur 40-50 % S. Vergleichbare Ergebnisse haben auch die Untersuchungen von NADEAU & REYNOLDS (1981) ergeben, die die illitdiagenetischen Veränderungen im kretazischen Mancos Shale (Colorado, USA) analysiert haben. Auch die Arbeit von SRODON (1984 a) über das miozäne Molassebecken der Karpaten bestätigt

den Zusammenhang zwischen smectitreichen I/S-Mixed Layern in vulkanoklastreichten Schichten und smectitärmeren I/S-Mixed Layern in Schichten ohne vulkaogenen Anteil.

3.3 Illitdiagenese in Sandsteinen

In Sandsteinen sind bei gleichen Temperaturen die Illitgehalte der I/S-Mixed Layer höher als in Tonsteinen (Abb. 3). Die höheren Illitgehalte der I/S-Mixed Layer in Sandsteinen, die bei geringen Gebirgstemperaturen besonders deutlich sind, ergeben sich aus folgenden primären Unterschieden zwischen Sand- und Tonsteinen:

- 1) Der K-Feldspatgehalt in den Sandsteinen ist höher als in Silt- und Tonsteinen.
- 2) Der primäre Tongehalt in den Sandsteinen ist sehr gering.
- 3) Die Permeabilität ist höher als in Tonsteinen.

Für jede Einheit Smectit (bzw. I/S-Mixed Layer) steht ein Vielfaches an K-Ionen aus der Verwitterung der Feldspäte zur Verfügung. Deswegen werden die Smectite in den Sandsteinen rascher in I/S-Mixed Layer umgewandelt. Hinzu kommt, daß die Permeabilität in Sandsteinen wesentlich höher ist als in Tonsteinen und die K-Zufuhr zu den Smectiten nicht nur von der Diffusionsgeschwindigkeit sondern auch durch den Porenwasserstrom bestimmt wird.

Der Vorsprung der Illitisierung in Sandsteinen gegenüber der in Tonsteinen verringert sich mit zunehmender Versenkung weil:

- 1) die ansteigende Salinität der Porenwässer zur Konzentrationszunahme der Konkurrenz-Ionen Na^+ , Ca^{2+} und Mg^{2+} führt. Der Anstieg der Konkurrenz-Ionen verzögert die Umwandlungsgeschwindigkeit der I/S-Mixed Layer. ROBERTSON & LAHANN (1981) haben den Verzögerungseffekt verschiedener Kationen auf die Einbaurate von K^+ in Smectite unter hydrothermalen Bedingungen (T: 270°-350°C) gemessen und gefunden, daß Mg^{2+} in der Lösung die Illitisierung am stärk-

sten behindert. Da die Salinität in Porenwässern in Sandsteinen bei wachsendem Druck bzw. Temperatur stärker ansteigt als in Porenwässern in Tonsteinen (SCHMIDT, 1973), wird der Vorsprung der Illitisierung in Sandsteinen gegenüber Tonsteinen mit der Versenkung geringer.

- 2) werden in Dünnschliffen tiefer versenkter Silt- und Sandsteine neben detritischem Illit auch authige Illitrasen beobachtet, die auf Quarzen angewachsen sind. Diese authigenen Illite können sich aus den Lösungsprodukten gebildet haben, die bei der häufig zu beobachtenden Verdrängung von K-Feldspäten durch den reichlich vorhandenen karbonatischen Zement freigesetzt worden sind.

Bei einer Temperatur von 120°C weisen die I/S-Mixed Layer aus Sand- und Tonsteinen in den tertiären Sedimenten des Oberrheingrabens keine Unterschiede mehr auf.

SELTENE ERDEN VERTEILUNGSMUSTER

Die Seltenen-Erden-Verteilungsmuster (im folgenden SE-Verteilungsmuster abgekürzt) der < 2 µm-Fraktion der Tonsteine unterscheiden sich deutlich von denen in der < 2 µm-Fraktion der Sandsteine. Die SE-Verteilungsmuster der Tonsteine zeigen im Vergleich zur Bezugsprobe "North-American-Shale" (NAS) eine Anreicherung der Leichten SE bei leichter Verarmung der schweren SE. Die Abweichungen der einzelnen Elementkonzentrationen von denen der Bezugsprobe NAS sind in Tonsteinen sehr gering. Sie weisen Ab- bzw. Anreicherungsfaktoren von nicht mehr als 0,55 - 1,45 auf.

Die SE-Verteilungsmuster der Tonfraktion aus Sandsteinen zeigen dagegen eine auffällige und atypische Anreicherung der Intermediären SE (Nd-Ho) und eine geringe Abreicherung der beiden schwersten SE-Elemente Yb und Lu (Abb. 4).

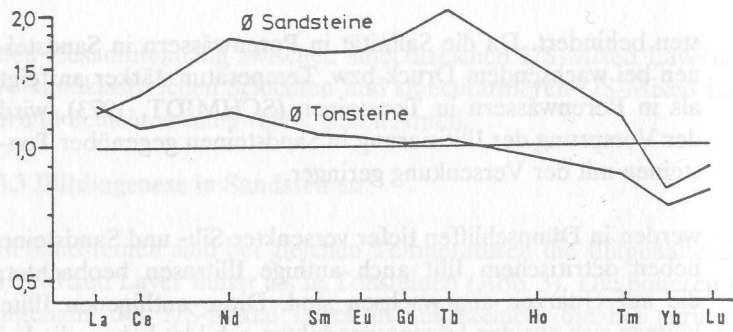


Abb. 4: Seltene-Erden-Verteilung (NAS-normiert) in tertiären Sedimenten des Oberrheingrabens, Mittelwerte der $-2\mu\text{m}$ -Fraktion

4.1 Seltene Erden Verteilungsmuster

Die SE-Verteilungsmuster von Tonen und Tonsteinen weichen allgemein nur minimal voneinander ab. Auch die Konzentrationen der einzelnen Elemente schwanken nur innerhalb eines kleinen Bereiches (HASKIN & HASKIN, 1966; HERRMANN, 1970; BALASHOV et al., 1964; RONOVI et al., 1974; CULLERS et al., 1975). Dies entspricht auch den Erwartungen, wenn man davon ausgeht, daß die meisten Tone mehrfach umgelagert worden sind und sich Tone unterschiedlicher Herkunft nach mehreren sedimentären Zyklen so sehr durchmischen, daß die Verteilungsmuster sich denen des "Durchschnittssediments" nach HERRMANN (1970) bzw. dem "North-American Shale" nach HASKIN & HASKIN (1966) angleichen.

Die Tonsteine des Oberrheingrabentertiärs weisen ebenfalls nur geringe Unterschiede zu der Bezugsprobe NAS und dem o.a. Durchschnittssediment auf. Die Streuung innerhalb der Tertiärstufen ist geringer als die zwischen verschiedenen Stufen (Abb. 5, 6).

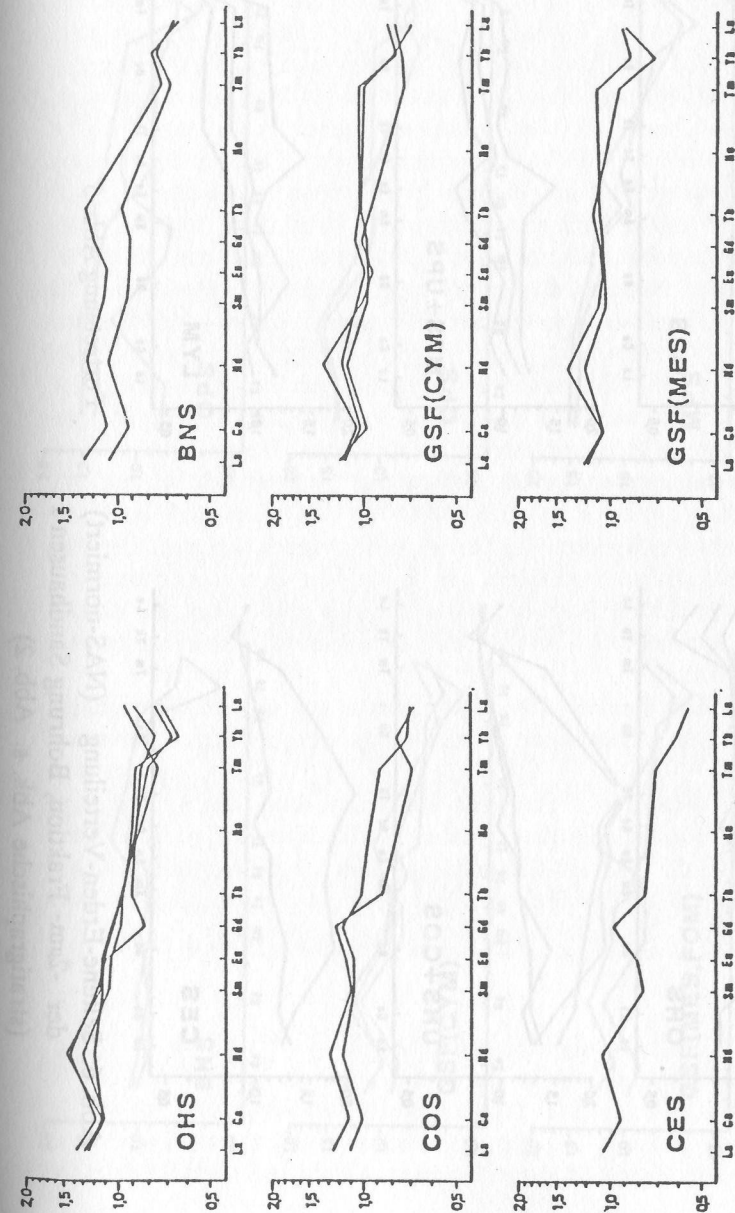
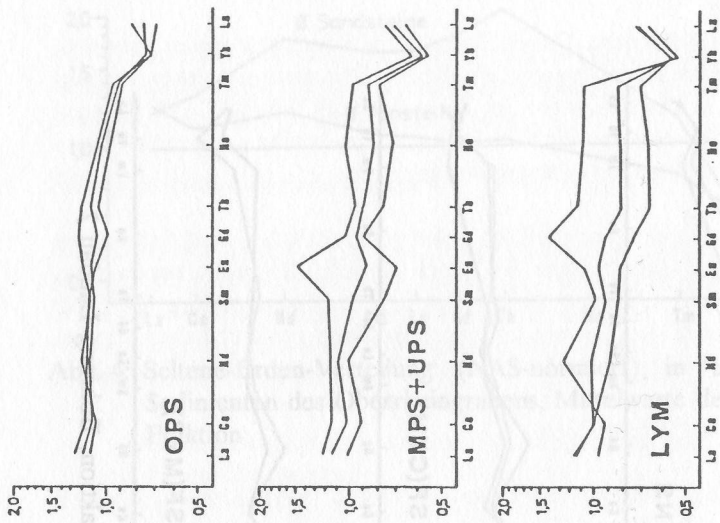


Abb. 5: Seltene-Erden-Verteilung (NAS-normiert) der $-2\mu\text{m}$ -Fraktion, Bohrung Landau 2 (stratigraphische Abk.s. Abb. 2)



Fortsetzung Abb. 5

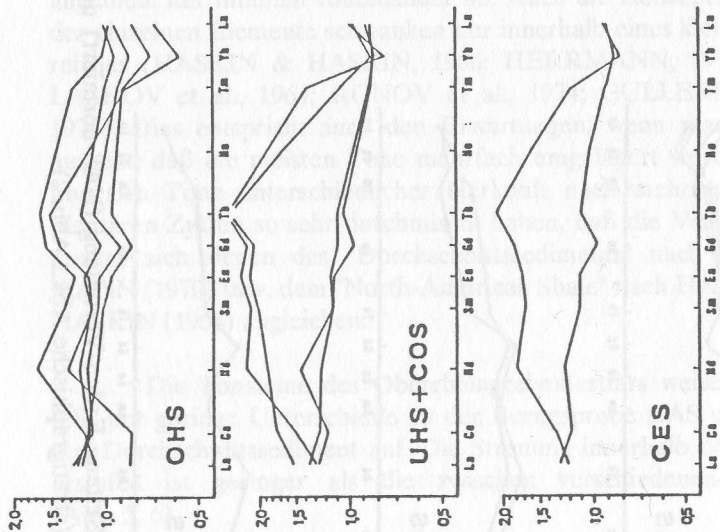
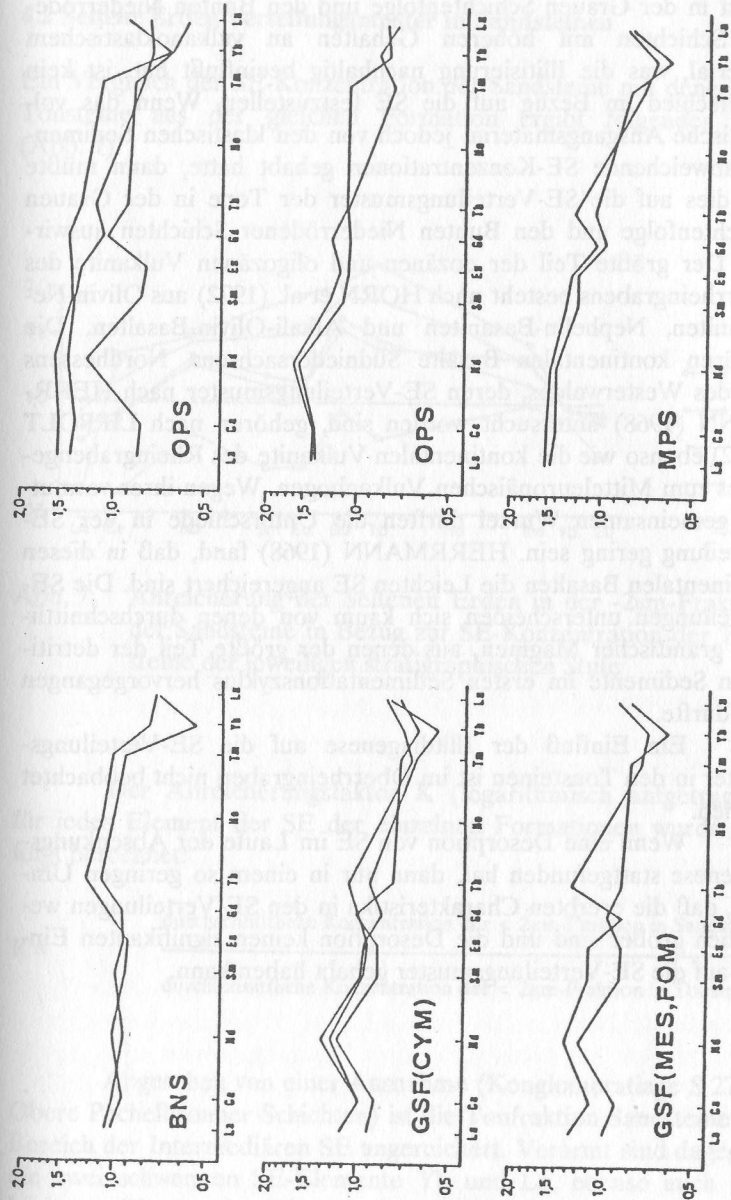


Abb. 6: Seltene-Erden-Verteilung (NAS-normiert) der -2µm- Fraktion, Bohrung Sandhausen 1 (stratigraphische Abk. s. Abb. 2)



Fortsetzung Abb. 6

Selbst in der Grauen Schichtenfolge und den Bunten Niederröde-ner Schichten mit höheren Gehalten an vulkanoklastischem Material, was die Illitisierung nachhaltig beeinflußt hat, ist kein Unterschied im Bezug auf die SE festzustellen. Wenn das vulkanitische Ausgangsmaterial jedoch von den klastischen Sedimenten abweichende SE-Konzentrationen gehabt hatte, dann müßte sich dies auf die SE-Verteilungsmuster der Tone in der Grauen Schichtenfolge und den Bunten Niederröde-ner Schichten auswirken. Der größte Teil der eozänen und oligozänen Vulkanite des Oberrheingrabens besteht nach HORN et al. (1972) aus Olivin-Nepheliniten, Nephelin-Basaniten und Alkali-Olivin-Basalten. Die tertiären kontinentalen Basalte Südniedersachsens, Nordhessens und des Westerwaldes, deren SE-Verteilungsmuster nach HERRMANN (1968) untersucht worden sind, gehören nach LIPPOLT (1982) ebenso wie die kontinentalen Vulkanite des Rheingrabengebietes zum Mitteleuropäischen Vulkanbogen. Wegen ihrer vermutlich gemeinsamen Wurzel dürften die Unterschiede in der SE-Verteilung gering sein. HERRMANN (1968) fand, daß in diesen kontinentalen Basalten die Leichten SE angereichert sind. Die SE-Verteilungen unterscheiden sich kaum von denen durchschnittlicher granitischer Magmen, aus denen der größte Teil der detritischen Sedimente im ersten Sedimentationszyklus hervorgegangen sein dürfte.

Ein Einfluß der Illitdiagenese auf die SE-Verteilungsmuster in den Tonsteinen ist im Oberrheingraben nicht beobachtet worden.

Wenn eine Desorption von SE im Laufe der Absenkungsdiagenese stattgefunden hat, dann nur in einem so geringen Umfang, daß die ererbten Charakteristika in den SE-Verteilungen wesentlich größer sind und die Desorption keinen signifikanten Einfluß auf die SE-Verteilungsmuster gehabt haben kann.

4.2 Seltene Erden Verteilungsmuster in Sandsteinen

Ein Vergleich der SE-Konzentration der Sandsteine mit denen der Tonsteine aus der gleichen Formation ergibt folgendes Bild (Abb. 7).

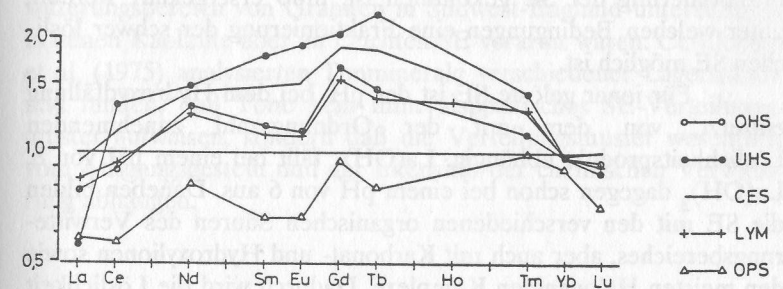


Abb. 7: Anreicherung der Seltenen Erden in der $-2\mu\text{m}$ -Fraktion der Sandsteine in Bezug zur SE-Konzentration der Tonsteine der jeweiligen stratigraphischen Stufe

Der Anreicherungsfaktor K (logarithmisch aufgetragen) für jedes Element der SE der einzelnen Formationen wurde wie folgt berechnet:

$$K = \frac{\text{durchschnittliche Konzentration der } < 2\mu\text{m}\text{-Fraktion in Sandsteinen}}{\text{durchschnittliche Konzentration der } < 2\mu\text{m}\text{-Fraktion in Tonsteinen}}$$

Abgesehen von einer Ausnahme (Konglomeratlage S 2711, Obere Pechelbronner Schichten) ist die Tonfraktion Sandsteine im Bereich der Intermediären SE angereichert. Verarmt sind dagegen die zwei schwersten SE-Elemente Yb und Lu, ebenso auch das leichteste Element La. Die Konglomeratlage S 2711 weist geringere

absolute Konzentrationen auf, aber die Tendenz einer relativen Anreicherung der Intermediären SE bleibt erhalten.

4.2.1 Seltene Erden Fraktionierung

Zur Beantwortung der Frage, warum es in der Tonfraktion der Sandsteine des Oberrheingrabentertiärs zu einer derartigen Fraktionierung der SE gekommen ist, muß erst geklärt werden, unter welchen Bedingungen eine Fraktionierung der schwer löslichen SE möglich ist.

Für ionar gelöste SE ist der pH, bei dem Hydroxydfällung einsetzt, von dem mit der Ordnungszahl zunehmenden Löslichkeitsprodukt abhängig. $\text{La}(\text{OH})_3$ fällt bei einem pH von 8, $\text{Lu}(\text{OH})_3$ dagegen schon bei einem pH von 6 aus. Daneben bilden die SE mit den verschiedenen organischen Säuren des Verwitterungsbereiches, aber auch mit Karbonat- und Hydroxylionen sowie den meisten Halogeniden Komplexe. Dadurch wird die Löslichkeit dieser Elemente beträchtlich heraufgesetzt.

Im exogenen Kreislauf der Gesteine sind die SE fast immer so fest an die Trägergesteine bzw. -minerale gebunden, daß eine Fraktionierung die Ausnahme ist. Dennoch gibt es Beispiele für eine ausgeprägte SE-Fraktionierung.

4.2.1.1 SE Fraktionierung während der Verwitterung

Verwitterungsprodukte enthalten fast immer geringere SE-Konzentrationen als das Ausgangsgestein. Da bei vielen dieser Bilanzen keine schwerlöslichen Kontrollelemente wie Ti oder Zr mitgemessen wurden, vermutet HERRMANN (1970), daß ein großer Teil der Konzentrationsabnahme mit dem höheren Wassergehalt der Verwitterungsprodukte erklärt werden kann. Die relative Verteilung der SE bleibt in den meisten Fällen erhalten, so daß sich die SE gut eignen, das Liefergebiet bzw. Ausgangsgestein eines Sediments zu bestimmen (STEINBERG & COURTOIS, 1976; DYPVIK & BRUNFELD, 1976).

Bei intensiver Verwitterung in humiden Gebieten kann es jedoch zu einer Fraktionierung kommen. Das Ausmaß der Fraktionierung wird wesentlich vom pH der Porenwässer beeinflusst.

RONOV et al. (1974) und ROALDSET (1973) gehen davon aus, daß intensive Verwitterung generell eine Anreicherung der Leichten SE und eine Verarmung der Schweren SE bewirkt. Dem widersprechen neuere Untersuchungen. NESBITT (1979) fand in der Verwitterungszone eines Granodiorits die Leichten SE in Kaoliniten und die Schweren SE in Chloriten angereichert. Er schloß daraus, daß die Art der Fraktionierung mineralspezifisch ist. Zum gleichen Schluß kamen auch ALDERTON et al. (1980), die den Verwitterungsbereich von Graniten in Südwest-England untersuchten, in denen Kaolinite aber an Leichten SE verarmt waren. CULLERS et al. (1975) analysierten Tonminerale verschiedener Lagerstätten und fanden, daß Tone kein mineralspezifisches SE-Verteilungsmuster aufweisen, sondern daß die Verteilungsmuster wesentlich vom Ausgangsgestein und der Intensität der chemischen Verwitterung abhängen.

4.2.1.2 SE Fraktionierung während Transport und Ablagerung

ROALDSET (1973) und CULLERS et al. (1975) zeigten, daß pelagische Tone im allgemeinen etwas geringere SE-Konzentrationen haben als marine Flachwassertone und führten dies auf Desorption beim Übergang vom fluviatilen in den marinen Bereich zurück. PIPER (1974) wies dagegen nach, daß die geringeren SE-Konzentrationen der pelagischen Tone auf den erhöhten Anteil authigener Komponenten zurückgeht. Die authigenen Minerale, die sich im Gleichgewicht mit dem SE armen Seewasser gebildet haben, weisen nur geringe SE-Konzentrationen auf und sind zusätzlich durch eine markante negative Ce-Anomalie gekennzeichnet. Der detritische Anteil der Tiefseetone behält seine ererbten SE-Gehalte bei.

4.2.1.3 Fraktionierung während der Diagenese

Von den meisten Autoren werden die Veränderungen der SE-Konzentrationen während der Diagenese als vernachlässigbar an-

gesehen (CHAUDHURI & CULLERS, 1979). Von einer diagenetischen Fraktionierung der SE berichten nur BALASHOY & GIRIN (1969) sowie GIRIN et al. (1970). Sie fanden, daß Karbonatkonkretionen in einem Tonstein stark an Intermediären SE angereichert sind. Die Tone in unmittelbarer Nähe der Konkretionen sind ebenfalls, wenn auch nicht so ausgeprägt, an den Intermediären SE angereichert. Zu der bevorzugten Anreicherung der Intermediären SE soll es nach Meinung der Autoren kommen, weil die Leichten SE besser ionar gelöst werden können, die Schweren SE stärker zur Komplexierung neigen. Für die Intermediären SE sind in eingeschränktem Maß beide Möglichkeiten des Transportes vorhanden.

Bei der Feldspatzersetzung bzw. -verdrängung werden ebenfalls SE in die Porenlösung abgegeben, die dann von den Tonmineralen der Sandsteine adsorbiert werden könnten. Feldspäte weisen in der Regel positive typischer Eu-Anomalie auf (HERRMANN, 1970). Desgleichen sind die übrigen Intermediären SE gegenüber den Leichten bzw. Schweren SE angereichert. Nach ALDERTON et al. (1980) können hohe Gehalte an Eu nicht vollständig von Tonmineralen adsorbiert werden, weil dieses Element im Feldspatgitter als Eu^{2+} vorliegt, deshalb besser löslich ist und die Oxidation des metastabilen Eu^{2+} zu Eu^{3+} erst relativ spät einsetzt.

Ein Indiz für die mögliche Desorption der Intermediären SE an den karbonatarmeren Tonstein liefern die Proben aus den Lymnänenmergeln der Bohrung Landau 2 (Abb. 5):

L 1902	Tonstein, mächtig (> 3 m)
L 1956	Sandsteinlage (ca. 12 m mächtig)
L 1957	Tonstein, mächtig (die Probe wurde am Kontakt zur o.a. Sandsteinlage genommen; viel authigener Quarz)

Alle drei Proben sind durch eine deutliche Verarmung an Yb gekennzeichnet. Weiter fällt auf, daß beide Tonsteine an allen SE bis auf La und Ce abgereichert sind, während die Sandsteinlage an allen Intermediären SE angereichert, an La und Ce sowie Yb und Lu dagegen abgereichert ist. Die größten Konzentrationsunter-

schiede weisen die beiden benachbarten Proben L 1956 und L 1957 auf.

Vorausgesetzt die SE-Konzentrationsunterschiede zwischen den beiden Tonsteinen L 1902 und L 1957 sind nicht primärer Natur, wird vermutet, daß die SE bevorzugt in den randlichen Partien der Tonsteinpakete desorbiert werden, während der zentrale Bereich davon unbeeinflusst bleibt. Da der Kompaktionswasserfluß der Tonsteine in die Sandsteine in den randlichen Partien der Tonsteinlage wesentlich größer ist als im zentralen Bereich, wird er, besonders wenn CO_2 aus der Diagenese organischen Materials in den Porenwässern gelöst ist, in den randlichen Partien mehr SE desorbieren als im zentralen Bereich der Tonsteine.

Die Konzentrationsverteilungen der Intermediären SE innerhalb der Sand- und Tonsteine der Lymnänenmergel gibt Abb. 10 wieder. Ausgehend davon, daß die SE-Konzentrationen im zentralen Bereich der Tonsteinpakete von diagenetischen Einflüssen weitgehend unbeeinflusst bleiben, und die zwei anderen Proben zur Zeit der Ablagerung etwa die gleiche SE-Zusammensetzung hatten, läßt sich der Grad der relativen Verarmung des Tonsteins L 1957 am Kontakt zum Sandstein und der Grad der Anreicherung an den Tonmineralen des Sandsteins L 1956 berechnen (Abb. 8).

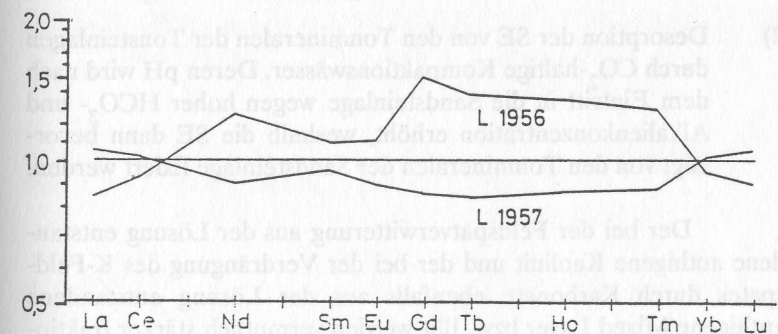


Abb. 8: Anreicherung (L 1956) bzw. Verarmung (L 1957) der intermediären SE. Bezugsprobe ist die diagenetisch nicht beeinflusste Probe L 1902.

Die Bezugsprobe ist in diesem Fall die diagenetisch am wenigsten beeinflusste Probe L 1902. Die Tonminerale aus dem Randbereich des Tonsteins (L 1957) sind an den Elementen verarmt, während die in der Sandsteinlage (L 1956) angereichert wurden (Nd, Gd, Tm).

Da das Ausmaß der Anreicherung in der Sandsteinlage mit der Verarmung im randlichen Bereich des Tonsteins korrespondierte, ist eine bevorzugte Desorption des Intermediären SE aus den randlichen Bereichen der Tonsteine und eine Fixierung an die Tonminerale der Sandsteinlage sehr wahrscheinlich.

4.3 Fraktionierungsprozesse in Rheingrabsedimenten

Die für die Anreicherung zusätzlich benötigten SE könnten, wie aus dem Gesagten hervorgeht, durch zwei Prozesse in die Porenwässer der Sandsteinlagen gelangt sein:

- 1) Freisetzung der SE aus dem Feldspatgitter bei der frühdiagenetischen Kaolinitisierung und der späteren Verdrängung durch karbonatischen Zement in den Sandsteinlagen.
- 2) Desorption der SE von den Tonmineralen der Tonsteinlagen durch CO_2 -haltige Kompaktionswässer. Deren pH wird nach dem Eintritt in die Sandsteinlage wegen hoher HCO_3^- - und Alkalienkonzentration erhöht, weshalb die SE dann bevorzugt von den Tonmineralen der Sandsteinlage fixiert werden.

Der bei der Feldspatverwitterung aus der Lösung entstandene authigene Kaolinit und der bei der Verdrängung des K-Feldspates durch Karbonate ebenfalls aus der Lösung entstandene authigene Mixed Layer bzw. Illit werden vermutlich stärker fraktionierte SE-Verteilungsmuster haben als detritische Tonminerale, da deren Spurenelementspektren im Gleichgewicht mit den Porenlösungen sind und nicht durch "ererbte" Spurenelementgehalte beeinflusst werden. Von den authigen gebildeten Tonmineralen wird, bei gleichem SE-Angebot, Illit wegen der höheren Schichtladung

mehr SE fixiert haben (wie Spurenelemente allgemein) als die I/S-Mixed Layer bzw. Kaolinit.

5. SCHLUSSBEMERKUNG

Die SE der authigenen Tonminerale müssen fest in die phyllosilikatischen Gitter eingebaut worden sein, da sie nicht durch zirkulierende spät- bzw. postdiagenetische Porenwässer herausgelöst werden. Die SE-Konzentrationen und -Verteilungsmuster können deshalb zur Differenzierung genetisch unterschiedlich entstandener Tonminerale der gleichen Spezies herangezogen werden.

6. DANKSAGUNG

Herrn Prof. Dr. D. Heling danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und den fruchtbaren Diskussionen. Den Erdölgesellschaften Brigitta-Elwerath-Betriebsführungsgesellschaft, C. Deilmann, ITAG, Deutsche Texaco AG und Wintershall AG danke ich für die Überlassung von Kernmaterial.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- ADAMS, J.A.S. & WEAVER, C.E. (1985): Thorium-to-uranium ratios as indicators of sedimentary processes - an example of geochemical facies.- *Bull. Amer. Ass.Petrol. Geol.*, **42**, 387-430.
- ALDERTON, D.H.M.; PEARCE, J.A. & POTTS, P.J. (1980): Rare earth elements mobility during granite alternation: Evidence from southwest England.- *Earth Planet. Sci. Lett.*, **49**, 149-165.
- BALASHOV, Y.A. & GIRIN, Y.P. (1969): On the reserve of mobile rare earth elements in sedimentary rocks.- *Geochem. Int.*, **6**, 649-959.
- BALASHOV, Y.A.; RONO, A.B.; MIGISIDOV, A.A. & TARANSKAYA, N.V. (1964): The effect of climate environment in the fractionation of the rare earths during sedimentation.- *Geochem. Int.*, **10**, 951-969.
- BERGGREN, W.A. & COUVERING, J.A. van (1974): The late Neogene.- *Palaeogeogr., Paleoclimatol., Palaeoecol.*, **16**, 1-216.
- CHAUDHURI, S. & CULLERS, R.L. (1979): The distribution of rare earth elements in deeply buried Gulf Coast Sediments.- *Chem. Geol.*, **24**, 327-338.
- COOK, H.E.; JOHNSON, P.D.; MATTI, J.C. & ZEMMELS, I. (1975): Methods of sample preparation and X-ray diffraction data analysis, X-ray mineralogy laboratory, DSDP, Univ. of California, Riverside.- In: KANES, A.G. (ed.): *Int. Rep. DSDP*, **28**, 999-1007, Wash., U.S. Government Printing Office.
- CULLERS, R.L.; CHAUDHURI, S., ARNOLD, B.; LEE, M. & WOLF, C.W. (1975): Rare earth distribution in clay minerals and the clay-sized fraction of Lower Permian Harensville and Eskrodge shales of Kansas and Oklahoma.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 1691-1703.
- DOEBL, F.; HELING, D.; HOMANN, W.; KARWELL, J.; TEICHMÜLLER, M. & WELTE, D. (1974): Diagenesis of Tertiary clayey sediments and included dispersed organic matter in relationship to geothermics in the Upper Rhine Graben.- In: ILLIES, J.H. & FUCHS, K. (eds.): *Approaches to taphrogenesis.- Inter-Union Commission on Geodynamics, Sci. Rep.*, **8**, 192-207.
- DYPVIK, H. & BRUNFELT, A.O. (1976): Rare earth elements in Lower Palaeozoic.- *Sedimentology*, **23**, 363-378.
- GIRIN, Y.P.; BALASHOV, Y.A. & BRATISHKO, R.K. (1970): Redistribution of rare earths during diagenesis of humid sediments.- *Geochim. Int.*, **7**, 438-452.
- HASKIN, M.A. & HASKIN, L.A. (1966): Rare earths in European shales: a redetermination.- *Science*, **154**, 507-509.
- HELING, D. (1974): Diagenetic alternation of smectite in argillaceous sediments of the Rhinegraben.- *Sedimentology*, **21**, 463-472.
- (1978): Diagenesis of illite in argillaceous sediments of the Rhinegraben.- *Clay Minerals*, **13**, 211-220.
- (1979): Die Diagenese der Tonsteine und Siltsteine im mittleren Oberrheingraben.- *Fortschr. Geol. Rheinland u. Westf.*, **27**, 75-85.

- HELING, D. & STEIN, M. (1982): Petrographische Beobachtungen -insbesondere an vulkanischen Bestandteilen - in Sand- und Siltsteinen des Oberrheingraben-Tertiärs.- *Oberrhein. Geol. Abh.*, **31**, 1-17.
- HELING, D. & TEICHMÜLLER, M. (1974): Die Grenze Montmorillonit/Mixed-Layer-Mineraie und ihre Beziehung zur Inkohlung in der Grauen Schichtenfolge des Oligozäns im Oberrheintalgraben.- *Fortschr. Geol. Rheinland u. Westf.*, **24**, 113-128.
- HERRMANN, A.G. (1968): Die Verteilung der Lanthaniden in basaltischen Gesteinen.- *Contr. Mineral. and Petrol.*, **17**, 275-314.
- (1970): Yttrium and lanthanides.- In: WEDEPOHL (ed.): *Handbook of geochemistry*, Sect. II-5.
- HORN, P.; LIPPOLT, H.J. & TODT, W. (1972): Kalium-Argon-Altersbestimmungen an tertiären Vulkaniten des Oberrheingraben, I. Gesamtgesteinsalter.- *Eclog. geol. Helv.*, **65**, 131-165.
- LIPPOLT, H.J. (1982): K/Ar age determination correlation of Tertiary volcanic activity in Central Europe.- *Geol. Jb.*, D 52, 113-135.
- NADEAU, P.H. & REYNOLDS, J.R.C. (1981): Burial and contact metamorphism in the Mancos shale.- *Clay and Clay Minerals*, **29**, 249-259.
- NESBITT, H.W. (1979): Mobility and fractioning of rare earth elements during weathering of a granodiorite.- *Nature*, **279**, 206-210.

- PERRY, E.A. & HOWER, J. (1979): Burial diagenesis in Gulf Coast pelitic sediments.- *Clay and Clay Minerals*, **18**, 165-177.
- (1972): Late stage dehydration in deeply buried pelitic sediments.- *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, **56**, 2013-2021.
- PIPER, D.Z. (1974): Rare earth elements in the sedimentary cycle: a summary.- *Chem. Geol.*, **14**, 285-304.
- REYNOLDS, R.C. & HOWER, J. (1970): The nature of inter-layering in mixed-layer illite-montmorillonites.- *Clay and Clay Minerals*, **18**, 25-36.
- ROALDSET, E. (1973): Rare-earth elements in quaternary clays of the Numedal area, southern Norway.- *Lithos*, **6**, 349-372.
- ROBERTSON, H.E. & LAHANN, R.W. (1981): Smectite to illite conversion rates: Effects of solution chemistry.- *Clay and Clay Minerals*, **29**, 129-135.
- RONOV, A.B.; BALASHOV, Y.A.; GIRIN, Y.P., BRATISHKO, R.K.H. & KAZAKOV, G.A. (1974): Regularities of rare-earth element distribution in the sedimentary shell and in the crust of the earth.- *Sedimentology*, **21**, 171-193.
- RONOV, A.B.; BALASHOV, Y.A. & MIGIDISOV, A.A. (1967): Geochemistry of rare earths in the sedimentary cycle.- *Geochem. Int.*, **4**, 1-17.
- SCHMIDT, G.W. (1973): Interstitial water composition and geochemistry of deep Gulf Coast shales and sandstones.- *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, **57**, 321-337.

SCHULTZ, L.G. (1978): Mixed-layer clay in the Pierre Shale and equivalent rocks, northern Great Planes Region.- U.S. Geol. Surv. Prof. Pap., 1064-A, 28 p.

SRODON, J. (1984 a): Mixed-layer-illite-smectite in low-temperature diagenesis: Data from the Miocene of the Carpathian fore-deep.- Clay Min., 19, 205-215.

(1984 b); X-ray powder diffraction identification of illitic material.- Clay and Clay Minerals, 32, 337-349.

STEINBERG, M. & COURTOIS, C. (1976): Le comportement des terres rares au cours de l'altération et ses conséquences.- Bull. Soc. Géol. Fr., 18, 13-20.

VERLAGERUNG UND FESTLEGUNG VON SCHWERMETALLEN IN TONIGEN BARRIEREGESTEINEN

Transfer and Sorption of Heavy Metals in Clayey Barrier Rocks

K.A. CZURDA & J.-F. WAGNER

Lehrstuhl für Angewandte Geologie
Universität Karlsruhe
Kaiserstr. 12, 7500 Karlsruhe

KURZFASSUNG

Die Verlagerung verschiedener Schwermetalle (Cd, Cr, Cu, Pb, Zn) wurde in acht unterschiedlichen Tongesteinen (junge, plastische Tone, diagenetisch verfestigte Tonmergel, metamorphe Tonschiefer) untersucht.

Die bei der Bewegung von Schwermetallen in feinkörnigen Gesteinen wirksamen Parameter (Konvektion, Diffusion und Sorption) wurden getrennt bestimmt und mit den Transportgrößen aus möglichst naturgetreuen Durchströmungsversuchen verglichen.

ABSTRACT

The transfer of different heavy metals (Cd, Cr, Cu, Pb, Zn) through eight different clay rocks (young plastic clays, diagenetically consolidated clayey marls, metamorphic slates) has been analysed.

The parameters like convection, diffusion and sorption, operating during the migration of heavy metals through fine grained rocks, were determined separately and were compared with the transport data of percolation tests, performed as true to nature as possible.