

**Illit-Wachstum:
Übergang Diagenese – Metamorphose
in Karbonat- und Tongesteinen der Nördlichen Kalkalpen:
Mineralogie und Isotopengeologie
(Rb-Sr, K-Ar und C-O)**

MARTIN KRALIK & JOSEF MICHAEL SCHRAMM*)

41 Abbildungen und 7 Tabellen

Herrn Prof. Dr. ERICH SCHROLL
zum 70. Geburtstag gewidmet

*Salzburg
Bayern
Nördliche Kalkalpen
Diagenese
Anchimetamorphose
Tonminerale
Illit
Karbonat
REM
RDA
FTIR
Rb-Sr
K-Ar*

Österreichische Karte 1 : 50.000
Blatt 125

Inhalt

Zusammenfassung	106
Abstract	106
1. Einleitung	106
2. Geologischer Aufbau	107
3. Methodik	109
3.1. Probenaufsammlung und Probenbeschreibung	109
3.2. Tonmineralseparation und mineralogische Methoden	109
3.3. K-Ar-Geochronologie	110
3.4. Rb-Sr-Geochronologie	110
3.5. C-O-Isotope und Chemie der Karbonate	110
4. Resultate	110
4.1. Korngrößenverteilung	110
4.2. Mineralogie	111
4.3. K-Ar- und Rb-Sr- Daten	119
4.4. Karbonatchemie ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Sr, Mn)	120
5. Diskussion	120
5.1. Korngrößenverteilung	120
5.2. Mineralogie und Chemie	121
5.3. Illitkristallinität, b_0 -Werte und Intensitätsverhältnisse (I _r)	122
5.4. K-, Rb-, Sr-Gehalte und Rb/Sr-K/Rb-Verhältnisse der Illite	123
5.5. K-Ar- und Rb-Sr-Isotopenaustausch	124
5.5.1. Diagenetische Zone	125
5.5.2. Hydrothermale Zone	126
5.5.3. Anchimetamorphe Zone	127
5.6. Wachstumsmechanismen von Illiten	128
5.7. Karbonat-Isotopengeochemie	131
5.8. Regionalgeologische Interpretation	133
6. Schlußfolgerungen	134
Dank	135
Literatur	135

*) Anschriften der Verfasser: Dr. MARTIN KRALIK, Geotechnisches Institut, Bundesforschungs- und Prüfzentrum Arsenal, Faradaygasse 3, A-1030 Wien; Univ.-Doz. Dr. JOSEF-MICHAEL SCHRAMM, Institut für Geowissenschaften, Universität Salzburg, Hellbrunnerstraße 26, A-5020 Salzburg.

Zusammenfassung

Eine karnische Flachwasserkarbonatformation mit zwischengelagerten feinklastischen Tonschiefern (Raibler Schichten) wurde in der überlagernden Berchtesgaden Decke und im unterlagernden Tirolikum entlang eines Metamorphose (S)-Diagenese (N)-Profils durch die Nördlichen Kalkalpen (NKA, Salzburg – Bayern) beprobt. Feinste ($<0,5$ und $0,5\text{--}1,0\ \mu\text{m}$) Tonfraktionen wurden aus 23 Karbonat- und Tongesteinen separiert.

Durch den Einsatz verschiedenster analytischer Techniken wie Röntgendiffraktometrie (RDA), Fourier Transformierte Infrarotspektroskopie (FTIR) und Elektronenmikroskopie (REM) kann belegt werden, daß die Feinfraktionen aus xenomorphen (in Karbonaten) und blättchenförmigen, leicht länglichen (in Tonschiefern) Illiten und Chloriten bestehen. Die Verteilung der (001)-Flächengrößen der Illite und Chlorite ist bi- oder multimodal. Es besteht jedoch eine 60-prozentige Überschneidung in den Flächengrößenverteilungen. Die größten gemessenen Durchmesser der feineren Fraktionen betragen $0,5\text{--}0,8\ \mu\text{m}$, die der größeren Fraktion $0,9\text{--}1,2\ \mu\text{m}$. Die REM-Korngrößenmessungen und die Dickenverteilungen (Warren-Averbach-Methode) an ausgewählten Proben bezeugen eine Verschiebung zu größeren Korngrößen (Reifung) mit zunehmender thermischer Beanspruchung. Die normalisierten Durchmesser- und Dickenverteilungen weisen auf einen Übergang von „first order“ Wachstumskinetik auf eine „log-normale“ Verteilung hin, die typisch für OSTWALD-Reifung-ähnliche Wachstumsmechanismen zu sein scheint. Auf den REM-Photographien sieht man deutlich, daß die Illite der Anchizone in der Feinfraktion klein und gerundet sind, d. h. sich im Stadium der Auflösung befanden, während sie in der größeren Fraktion dick („spiral growth“) und mit scharfen Korngrenzen gewachsen sind.

Alle Feinfraktionen bestehen aus mehr als 74 % Illit mit kleinen Anteilen an Chlorit, Quarz, Albit, K-Feldspat, Smektit, Kaolinit und Pyrit. RDA- und FTIR-Messungen belegen, daß alle Illite eine phengitische Zusammensetzung mit 1–7 % quellenden Zwischenlagen besitzen. Die Illitkristallinität (IK) und die Dicke der Illitkristalle (Warren-Averbach-Methode) nimmt mit thermisch-hydrothermale Einfluß zu. Die IK ist in Karbonatgesteinen immer besser als in den Tongesteinen. Mit einer Ausnahme steigt mit der IK auch der Gehalt an 2M-Illit-Modifikationen an, und sie erreichen an der Grenze Diagenese/Anchizone ungefähr 70 %.

Bemerkenswert ist der statistisch höhere K-Gehalt der Illite in den Karbonatgesteinen ($6,03\pm 0,69\%$) im Vergleich zu den Illiten in den Tonschiefern ($5,50\pm 0,85\%$). Generell nimmt mit zunehmender Überprägung der Rb-Gehalt zu und der Sr-Gehalt in den Illiten ab.

Die errechneten Alter der Feinfraktionen in der diagenetischen Berchtesgadener Decke sind für das Rb-Sr-System gleich alt oder etwas älter (235–283 Ma) und für das K-Ar-System gleich alt oder etwas jünger (195–236 Ma) als das stratigraphische Alter.

Die errechneten Rb-Sr- und K-Ar-Alter in der unterlagernden Tirolikum-Decke sind alle jünger als das stratigraphische Alter und nehmen zum Südrand der Nördlichen Kalkalpen kontinuierlich ab. Diese Verjüngung wird im Zusammenhang mit der Deckenbewegung auf eine sich lateral migrierende, hydrothermale Porenwasserfront zurückgeführt, die in der untersten Kreide (130–140 Ma) beendet ist. Diese kontinuierliche Abnahme der errechneten K-Ar-Alter ist jedoch am Kalkalpen-Südrand (Blühnbachtal Süd und Hochkönig) jäh unterbrochen, und anchimetamorphe Temperaturen verursachen ein Ausgasen der feinen Illite bis zur mittelkretazischen (95–108 Ma) Abkühlung.

Die Sr-Zunahme (bis 1400 mg/kg) bei gleichzeitiger ^{18}O -Verarmung sowie auch einer markanten ^{13}C -Anreicherung in den Karbonatgesteinen zeugen von der hydrothermalen Aktivität in der überfahrenen Tirolikum-Decke. Triassische $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse (0,7076–0,7077) in eben diesen Karbonaten sprechen für eine laterale Sr-Umverteilung innerhalb der Trias-Abfolge ohne größere Zufuhr von kristallinen oder permischen Quellen.

Illite Growth: Diagenesis–Metamorphism in Carbonates and Shales in the Northern Calcareous Alps: Isotopic Evidence (Rb-Sr, K-Ar and C-O)

Abstract

A shallow marine U. Triassic carbonate sequence with interlayered clastic shale was sampled from an upper Berchtesgaden nappe and an overthrust Tirolikum nappe. Fine ($<0,5$, $0,5\text{--}1,0\ \mu\text{m}$) fractions were separated out of 23 (Carnian) carbonate rocks and shales from a diagenetic to very low-grade metamorphic section in the Northern Calcareous Alps (NCA, Salzburg – Bavaria).

Analytical techniques, including X-ray diffraction (XRD) analysis, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and scanning-electron microscopy (SEM), reveal that the fine fractions consist of xenomorphic (in carbonates) and platy, slightly elongated (in shales) illite and chlorite particles. The area distribution of the illite particles is bi- or multiple modal. There is about 60 % overlap in the area distribution of both size fractions. The largest diameter is $0,5\text{--}0,8\ \mu\text{m}$ in the smaller fraction and, in the coarser fraction, up to $0,9\text{--}1,2\ \mu\text{m}$. The SEM grain size measurement and the thickness distribution (XRD, Warren-Averbach) of selected samples show a spreading out (ripening) with increasing thermal grade. The normalized particle diameter and apparent particle thickness histograms suggest a first order growth kinetic to a log normal distribution, which is typical of an „OSTWALD-ripening-like“ mechanism. The SEM micrographs show in the anchizone small rounded illites in the stage of dissolution and thickly grown („spiral growth“) illites in the coarser fraction.

All fractions contain more than 74 % illite with small amounts of chlorite, quartz, albite, K-feldspar, smectite, kaolinite and pyrite. XRD and FTIR measurements indicate that all illites have a phengitic composition and expandibility of 1 to 7 %. The illite crystallinity and the particle thickness calculated according to the Warren-Averbach method, increase with higher thermal grade. The illite crystallinity (IC) is always better in carbonates than in shales. With one exception the content of the 2M polytype increases as well, reaching 70 % at the boundary of the diagenesis-anchizone.

Of particular interest is the statistically higher K content of the illites in the carbonate rocks ($6,03\pm 0,69\%$) compared to shales ($5,50\pm 0,85\%$). In general, with rising thermal grade, the Rb content increases and the Sr content decreases in the illite particles.

The apparent ages of the diagenetic Berchtesgaden nappe on top are, for the Rb-Sr system, somewhat older (235–283 Ma) and, for the K-Ar system, equal or somewhat younger (195–236 Ma) than the stratigraphic ages.

The apparent Rb-Sr and K-Ar ages in the overthrust nappe decrease in the direction of the southern rim of the NCA due to a lateral hydrothermal (L. Cretaceous; 130–140 Ma) pore water front. At the most southern part of the NCA (Blühnbachtal Süd and Hochkönig) the slow decrease of apparent K-Ar ages is, however, abruptly interrupted and anchimetamorphic temperatures let Ar diffuse out of the illites up to the M. Cretaceous (95–108 Ma) orogeny.

The correlation between Sr increase (up to 1400 mg/kg) and ^{18}O depletion as well as enrichment in ^{13}C in the carbonates, support the hydrothermal activity in the overthrust Tirolikum nappe. Triassic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios (0.7076–0.7077) indicate an Sr transport within the Triassic sequences.

1. Einleitung

Die Diagenese und das Wachstum von Tonmineralien wurde bisher besonders in Sandsteinen (z.B. J.R. BOLES & S.G. FRANKS, 1979; S.D. McDOWELL & W.A. ELDERS, 1980; R.M. POLLASTRO & C.E. BARKER 1986; D.A. BARNES et al., 1992), in Tonschiefern (z.B. J. HOWER et al., 1976; J.H. HUNZIKER et al., 1986; D.D. EBERL et al., 1987; B. KÜBLER, 1993)

und zu einem geringeren Ausmaß in Karbonatgesteinen (z.B. E. GAVISH & R.C. REYNOLDS, 1970; M. KRÁLIK, 1982; R. BERTRAND et al., 1983; BEAN et al., 1984; H. KRUMM et al., 1988) studiert. Studien von Tonmineralien im Übergang von Diagenese zur sehr schwachen Metamorphose („very low grade“) in allen Sedimentgesteinen sind jedoch nicht

sehr zahlreich (z.B. J. APRAHAMIAN, 1988; M. FREY et al., 1980; C.E. WEAVER, 1984; M. KRALIK et al., 1987; S. KOVACS & P. ARKAI, 1987; S. HUON et al., 1988; H. KRUMM et al., 1988 und R. PETSCHICK, 1989 u.a.).

Illite und Chlorite sind in allen sedimentären Ablageungsbereichen die häufigst vorkommenden Tonminerale. Die Bezeichnung Illit wird hier im Sinne von J. SRODON & D.D. EBERL (1984) als kaum expandierbares (<5 %) dioktaedrisches, aluminium-reiches und den Kalium-Glimmern gleichendes 10 Å-Tonmineral gebraucht. Die Identifizierung von Chlorit erfolgt nach einer Serie von 001-Linien im Abstand von 14,2 Å, die mit Glycerol oder Ethylenglycol nicht expandieren (S.W. BAILEY, 1988). Das Wachstum dieser Minerale wurde im Umfeld von steigender Temperatur bzw. erhöhter Deformation und erhöhtem Lösungsumsatz vorwiegend mittels Illit- und Chloritkristallinitätsmessungen studiert. Die Abnahme der Halbhöhenbreite des 10- und 14 Å-Röntgendiffraktionspeaks wird generell als Zunahme der Kristalldicke bzw. als Abnahme der Anzahl der expandierbaren Schichtpakete (D.D. EBERL & B. VELDE, 1989) interpretiert.

Die Terminologie für den Grad der Metamorphose basiert auf dem Vorschlag von B. KÜBLER (1967): Zone der Diagenese, Anchizone („very low grade metamorphism“), Epizone („low grade metamorphism, greenschist facies“). Die Grenzen beruhen auf dem Illit-Kristallinitäts-Index (KÜBLER-Index = IC) des 10 Å-Röntgenpeaks. Als Grenzen der Anchizone sind 0,25 und 0,42° 2 Theta empfohlen.

Wenige Autoren studierten das Wachstum von Tonmineralen mittels aufwendigeren Techniken wie Raster- oder Transmissionselektronenmikroskopie (z.B. P. NADEAU, 1987; A. INOUE et al., 1988; R.J. MERRIMAN et al., 1990). Primäre Nukleation, Zusammenwachsen (coalescence) (R.L. FOLK, 1965), eine Restrukturierung der fundamentalen Schichtpakete (J.C. HUNZIKER et al., 1986) und die Auflösung der feinsten Tonteilchen und ein Anwachsen an den größeren Kristallen („OSTWALD-Reifung“: W. OSTWALD, 1900; A. BARONNET, 1982; D.D. EBERL & J. SRODON, 1988; D.D. EBERL et al., 1990) wurden als Wachstumsmechanismus vorgeschlagen. A. BARONNET (1982) und B.H.T. CHAI (1974) folgerten von ihren Experimenten, daß man an normalisierten Kornverteilungskurven (normalisiert auf die mittlere Korngröße und die maximale Häufigkeit) den Mechanismus des Kornwachstums ablesen kann. Sie unterscheiden zwischen Wachstumskinetik erster und zweiter Ordnung, einem diffusionsdominierten Mechanismus, sowie einer spekulativen log-normalen Verteilung vorwiegend in Calciten.

Ebenfalls vergleichsweise wenige Autoren verwendeten Isotopen-Methoden wie H-O-, K-Ar- und Rb-Sr-Isotopen, um die Tonmineral-Evolution in den verschiedensten Milieus zu studieren (z.B. E.V. ESLINGER & S.M. SAVIN, 1973; H. M. YEH & S.M. SAVIN, 1977; J.L. ARONSON & J. HOWER, 1976; J. HOFFMAN et al., 1976; H. AHRENDT et al., 1978; C.E. WEAVER & B.R. BROEKSTRA, 1984; A. REUTER et al., 1987; M. KRALIK, 1983, 1987; R.A. SEDIVY et al., 1984; J.C. HUNZIKER et al., 1986; OHR et al., 1991; F.J. LONGSTAFFE et al., 1992; N. CLAUER et al., 1992a,b). Isotopenmethoden haben den einzigartigen Vorteil der Quantifizierung des Isotopenaustausches während der Tonmineral-Evolution. Zusätzlich kann bei günstigen Bedingungen die Temperatur sowie das Alter dieses Austausches berechnet werden.

Auf Grund der guten sedimentpetrographischen Bearbeitung der wechsellagernden karnischen Karbonat- und Tongesteine (G. SCHULER, 1968; W. GROTTENTHALER, 1978) und der relativ einfachen tektonischen Situation wurde

dieses Profil durch den salzburgisch-bayrischen Raum der Nördlichen Kalkalpen gewählt. Diese Studie hat zwei wesentliche Ziele.

- 1 Die Merkmale zu erfassen und die Technik zu verbessern, die es erlaubt, authigene und während der anchizonalen Metamorphose gebildete Tonminerale von den detritären im Mikrometerbereich zu separieren.
- 2 Informationen über die Karbonat- und Tongesteine und deren thermo-tektonische Evolution in diesem Teil der Nördlichen Kalkalpen zu erlangen. Die Resultate dieses zweiten Ziels werden anderswo (M. KRALIK, 1994) mit wesentlich mehr Details publiziert und werden hier nur soweit diskutiert, wie es zum Verständnis der Tonmineralerevolution notwendig ist.

2. Geologischer Aufbau

Die aus Karbonat und Tonschiefern bestehenden Raibler Schichten des Karn sind in den triassischen Seichtwasser-Karbonatformationen der Nördlichen Kalkalpen nahezu überall vorhanden (Abb. 1). Die Raibler Schichten variieren in ihrer stratigraphischen Mächtigkeit zwischen 150 und 250 m und bestehen meist aus alternierenden Karbonatgesteinen und feinklastischen Tonschiefern. Die Karbonate wurden häufig in marginalen von der offenen Tethys etwas abgeschnürten Schelfplattformen und in tidal-evaporitischen Ablagerungsräumen gebildet. Die klastischen Ablagerungen wurden im äußeren und inneren Schelf abgelagert und zeigen enge Beziehungen zur Germanischen Fazies (T. BECHSTÄDT & T. SCHWEIZER, 1991).

Das erwähnte schematische Profil in Abb. 1 und 2 beginnt an der Nordfront der Nördlichen Kalkalpen (Rauschberg, Ruhpolding, Bayern) und setzt sich ungefähr 50 km in südöstliche Richtung bis an den Südrand der Nördlichen Kalkalpen (Hochkönigmassiv, Mühlbach, Salzburg) fort. Die Raibler Schichten im nördlichen Teil des Profils sind vorwiegend in einem evaporitischen Milieu abgelagert worden (Rauschberg, Hohenstaufen), während in Richtung Südost des Profils der klastische Einfluß mehr und mehr zunimmt. In gleicher Richtung nimmt die mittlere Korngröße in den Raibler Sandsteinen

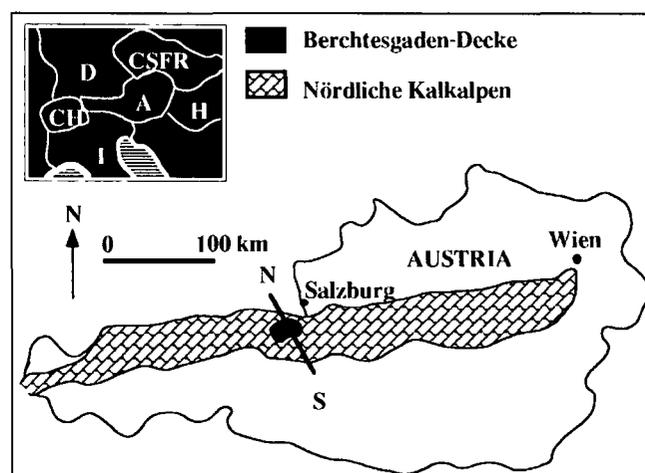


Abb. 1. Untersuchungsgebiet im bayrisch-salzburgischen Raum der Nördlichen Kalkalpen. Die ungefähre Lage des schematischen Profils in Abb. 2 ist als NW-SE laufende Linie markiert.

Text-Fig. 1. Area of research in the central part of the Northern Calcareous Alps (NCA). The cross-section of Text-Fig. 2 is indicated by a line (NW-SE).

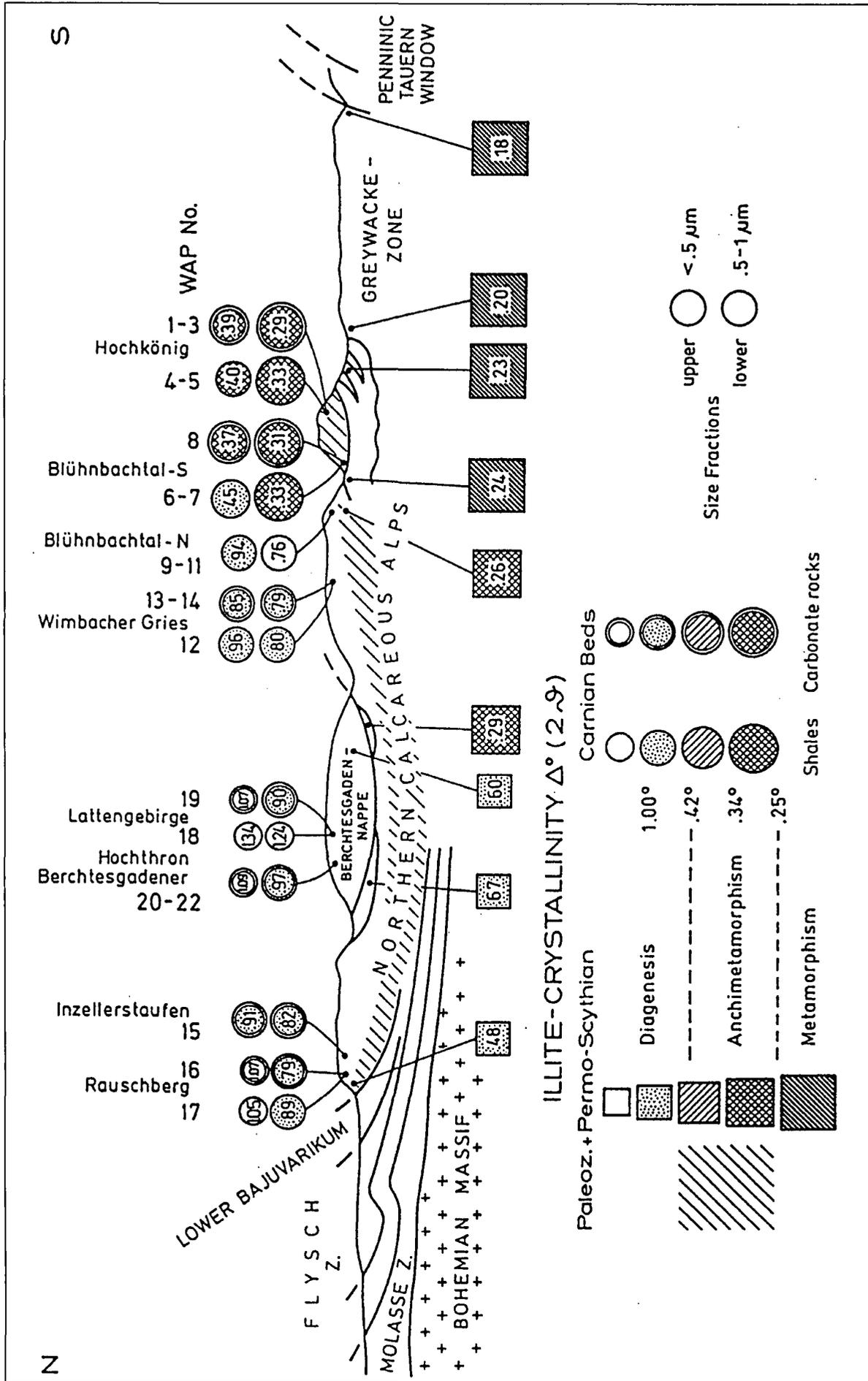


Abb. 2. Schematisches geologisches Profil durch die bayrisch/salzburgischen Nördlichen Kalkalpen mit Illit-Kristallinitätsdaten von karnischen und permo-skythischen (<math>< 2 \mu\text{m}</math>) Proben. Simplified geological section across the Northern Calcareous Alps in the Salzburg area with illite crystallinity data of Carnian and Permo-Scythian (<math>< 2 \mu\text{m}</math>) fine fractions).

Text-Fig. 2.

100 μm (K-Feldspat dominiert) im Nordwesten auf 57 μm (Plagioklas dominiert) im Südosten ab (G. SCHULER, 1968).

Seit F. HAHN (1913) wurde angenommen, daß die Berchtesgadener Deckscholle dem juvavischen Deckensystem angehört und vom Süden auf das Tirolikum (Hochkönig-, Hagengebirgs-Massiv etc.) überschoben wurde (Abb. 2). G. SCHULER (1968) argumentiert auf Grund von sedimentologisch-lithologischen Vergleichen der Paläogeographie des Karn für eine ursprüngliche Position der Berchtesgadener Deckscholle etwas südwestlich am Kalkalpen-Südrand (nahe den Leoganger Steinbergen). B. PLÖCHINGER favorisiert seit 1974, 1976 für dieses Gebiet einen oberjurasischen Gleitmechanismus. Dieser Transport des Juvavischen Deckensystems wurde in diesem Gebiet wahrscheinlich bereits an der Wende Jura/Kreide abgeschlossen. Darauf deuten erste K-Ar- und Rb-Sr-Alter einer an-chimetamorphen Überprägung, die auf das unterlagernde Tirolikum beschränkt ist (Abb. 2); (M. KRALIK, 1983; M. KRALIK et al., 1987).

3. Methodik

3.1. Probenaufsammlung und Probenbeschreibung

Fünfundzwanzig 1–2 kg schwere, möglichst unverwitterte Proben wurden aufgesammelt. Die Proben wurden im Labor gewaschen und mit Hilfe einer Diamantsäge von allen makroskopisch erkennbaren angewitterten Teilen und sekundären Calcitadern befreit. Von zentimetergroßen repräsentativen Stücken wurden Dünnschliffe angefertigt. Die Karbonatproben wurden in einem Plastiksack mit dem Hammer auf eine Größe von einigen Millimetern zerkleinert. Feinste Partikel (feiner als 100 μm) wurden naß abgesiebt, um große Glimmer oder Feldspäte, die bei diesem Brechvorgang zerkleinert wurden, zu entfernen. Die Tonschieferproben wurden händisch zerbrochen, und angewitterte Teilchen wurden entfernt. Einige Tonschieferproben wurden durch vorsichtige Ultraschallbehandlung gereinigt.

3.2. Tonmineralseparation und mineralogische Methoden

Das Karbonat wurde gelöst durch langsame Zugabe von 6N HCl zu destilliertem Wasser mit den einige mm großen Karbonatstücken, die auf einem Magnetrührer in Suspension gehalten und gewärmt (40°C) wurden. Dabei wurde eine Gesamtkonzentration von 1N HCl nie überschritten, sodaß, wie in karbonatfreien Tonschiefern getestet, weder die Illit-Kristallinitätswerte noch der Chloritgehalt durch die HCl-Behandlung verändert wurden (siehe Diskussion). Die 1N HCl-unlösliche Fraktion wurde in destilliertem Wasser mindestens dreimal gewaschen und zentrifugiert. Der unlösliche Karbonatgesteinsrückstand und die feinen Tonschieferfragmente wurden durch mäßige Ultraschallbehandlung in deionisiertem Wasser (pH 7 durch Zugabe von einigen Tropfen von p.A. NH_4OH -Lösung) in Suspension gebracht. Die Separation der Fraktionen „0,5–1,0“ und „<0,5 μm “ erfolgte in ausschwingenden Zentrifugationsbechern. Für die Fraktion „<1“ μm “ wurde ein Relatives Zentrifugales Feld (RCF = 1,12r (Umdrehungen per Minute/1000)²) von 605–1330 (xg = Erdbeschleunigung) für 2 Min. und 9 Sek. und für die Fraktion „<0,5 μm “ ein RCF von 1075–2365 (xg) für 4 Min. und 50 Sek. aufgebaut. Um die „wahre“ Korngrößenverteilung und die Morphologie der Tonpartikel zu studieren, wurden 8 Proben für rasterelektronenmikroskopische (REM) Studien ausgewählt. Extrem verdünnte Suspensionstropfen trockneten auf einem Glasplättchen und wurden sehr kurz (20 Sek.) mit Gold bedampft. REM-Photographien entstanden von den verschiedenen Korngrößen an einem Philips SEM 505 Elektronenmikroskop bei waagrecht Objektivträgern. Der größte und kleinste Durchmesser sowie Umfang und Fläche wurden von den Photographien mittels eines Sigma Scan Digitalisierprogramms gemessen. Der mittlere Durchmesser errechnete sich nach der Formel (maximaler Durchmesser \times minimaler Durchmesser)^{1/2} (P. NADEAU, 1987). Der Standard-Fehler von zehn wiederholten Messungen desselben Teilchens ist für Durchmesser, Fläche und Umfang ungefähr 2 % für große und 10 % für kleine Teilchen.

Die Illit-Kristallinität und die b_0 -Messungen erfolgten mit einem Siemens Typ F Röntgendiffraktometer bei

Tabelle 1. Mittelwert, Durchmesser, Fläche und max./min. Durchmesser von Illiten/Chloriten in den Feinfraktionen.

1) Geometrisches Mittel von (max. Durchm. \times min. Durchm)^{1/2}.

2) Geometrisches Mittel.

3) Der Mittlere Durchmesser ist mit der Fläche durch die empirisch ermittelte Funktion $F = -0.01 + 0.12 D_m + 0.65 D_m^2 + 0.15 D_m^3$ $r^2 = 0.98$ verbunden.

Proben-Nr.	"Korngröße" (μm)	Geom. Mittel Durchm. 1) (μm)	Geom. Mittel Fläche 2) (μm^2)	Durchm. von Mittl. Fläche 3) (μm)	Mittel $\pm 1\sigma$ Umfang/Fläche	Mittel $\pm 1\sigma$ Max.D/Min.D.	(n)
1	"0.5-1.0"	0.37	0.182	0.47	17.1 \pm 10	1.66 \pm 0.56	82
1	"< 0.5"	0.31	0.111	0.34	19.2 \pm 19	1.52 \pm 0.42	66
4	"0.5-1.0"	0.37	0.174	0.46	17.9 \pm 14	1.54 \pm 0.45	84
4	"< 0.5"	0.19	0.068	0.25	34.5 \pm 22	1.58 \pm 0.63	135
18	"0.5-1.0"	0.46	0.234	0.48	8.3 \pm 5	1.66 \pm 0.40	69
18	"< 0.5"	0.31	0.113	0.33	17.8 \pm 11	1.69 \pm 0.46	82
19	"0.5-1.0"	0.2	0.055	0.23	39.1 \pm 28	1.61 \pm 0.51	70
19	"< 0.5"	0.16	0.038	0.2	48.0 \pm 35	1.62 \pm 0.72	120

40 kW, 30 mV, Cu K α , Ni-Filter, Divergenz- und Auffänger-Schlitz 1/0,25°, Zählraten 10³–4 × 10², Zählstufen 1 Sek., Goniometergeschwindigkeit 2,5°/Min., Papiergeschwindigkeit 5 cm/Min.

Die 2 Theta Illit-Kristallinitäts-(IK-)Werte wurden alle auf durch B. KÜBLER kalibrierte Präparate korrigiert. Die 060,331-Werte der Illite wurden mittels einer Guinierkamera gemessen unter Ausnützung des Quarzes als interner Standard. Die Illit-Polymorphe wurden nach der Methode von D.T. MAXWELL & J. HOWER (1967) mit einem 2-Sigma-Fehler von 10 % bestimmt. Um die Dicken-Verteilung der Illite nach der Warren-Averbach-Methode (D.D. EBERL & J. SRODON, 1988) zu berechnen, wurde ein automatisches Siemens D-500 Diffraktometer, ausgerüstet mit einem Diffrac V/R S Computerprogramm namens CRYSiZ, verwendet. Proben, an denen genügend Material gewonnen werden konnte, wurden vor der Illit-Kristallinitäts- und vor der Intensitätsverhältnismessung (I_r) nach J. SRODON (1984) mit Na belegt. Proben für die Warren-Averbach-Methode wurden vorher mit Sr belegt.

Die Aufnahmen der Infrarotspektren der Feinfraktionen erfolgten mittels KBr-Pillen (2 mg Probe in 198 mg KBr) an einem Bomem 120 Mb Infrarotspektrometer.

Die mineralogische Zusammensetzung wurde aus den Röntgendiffraktometer-, den FTIR-Aufnahmen und den chemischen Daten abgeschätzt. Die Standardabweichungen der Haupt- und Nebenphasen werden als 5 % und 50 % relativ eingeschätzt. Obgleich die Nachweisgrenze von der analytischen Methode und von der Mineralphase abhängt, wird sie für die meisten Phasen als 1 M-% angenommen.

3.3. K-Ar-Geochronologie

Kalium wurde durch Doppelbestimmungen mittels Atomabsorptions-Spektroskopie analysiert. Meistens wurden 50 mg der Feinfraktion für die Ar-Messungen in einem Balzers Zyklidmassenspektrometer verwendet. Die Proben lagen vorbereitet eingewickelt in Tantalfolie in einem Glasarm der Extraktionsvakuumanlage und wurden jeweils in einem Keramikschälchen mittels Induktionsofen geschmolzen. Der Spike wurde gegenüber dem GLO Glaukonit mit einem Wert von 24,82 nl ⁴⁰Ar*/g STP und dem Berner 4M Muskovit mit einem Wert von 6,31 nl ⁴⁰Ar*/g STP kalibriert. Zur Konzentrations- und Altersberechnung wurden Zerfallskonstanten und die Isotopenverhältnisse verwendet, wie sie R. STEIGER & E. JÄGER (1977) vorschlugen. Die Einzelmessungen haben einen geschätzten Fehler von 1,5 % (2 Sigma) für K und 2 % (2 Sigma) für Ar. Der Gesamtfehler der Alter wurde durch Wiederholungsmessungen auf 4 % geschätzt.

3.4. Rb-Sr-Geochronologie

Die Rb-Sr-Isotopenmessungen wurden an einem Micro-mass M30 Massenspektrometer durchgeführt. Die Laugungsprozedur mit Kationenaustauscher Harz und analytische Details findet man bei M. KRALIK (1984). Die Alter wurden mit dem Programm von K. LUDWIG (1991) berechnet. Der Gesamtfehler für zwei Routine-Wiederholungsaufschlüsse und -messungen sind für das ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr-Verhältnis 2 % (2 Sigma) und für das ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnis 0,00020 (2 Sigma). Zwölf unabhängige Messungen des NBS 987 Sr-Karbonats während dieser Studie ergaben ein gewogenes Mittel von ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr = 0,71012 ± 0,00010 (2 Sigma).

3.5. C-O-Isotopen und Chemie der Karbonate

Fünzig bis hundert Milligramm Gesamtgesteinskarbonat wurden mit 100 % Phosphorsäure bei 25°C 24 Stunden lang aufgeschlossen. Das entstandene CO₂ wurde in der Vakuum Extraktionsanlage nach der Standardmethode von MCCREA (1950) gereinigt. Die ¹³C/¹²C- und die ¹⁸O/¹⁶O-Verhältnisse der Proben wurden auf einem Gas-massenspektrometer gemessen und werden in der konventionellen Delta-(δ-)Form relativ zu PDB- (Belemnite der Peedee Formation) und SMOW- (Standard Mean Ocean Water) Standards angegeben (H. CRAIG, 1957). Die Resultate in Tabelle 7 sind innerhalb 0,2 ‰ für C und O reproduzierbar. Ein Wert von 0,83 ‰ (I. FRIEDMAN & J.R. O'NEIL, 1977) wurde für reinen Dolomit vom gemessenen δ¹⁸O abgezogen, um für die temperaturabhängige Fraktionierung zwischen den Karbonaten und der Phosphorsäure zu korrigieren (T. SHARMA & R.N. CLAYTON, 1965).

Einhundert mg Karbonat wurde mit 5 % NH₄-EDTA-Lösung (N. CLAUER et al., 1993 und M. KRALIK in Vorber.) behandelt, der unlösliche Rückstand gewogen und der lösliche Anteil mittels Simultangerät und induzierter gekoppelter Plasmaanregung (Philips PV8210, ICP-AES) gemessen.

4. Resultate

4.1. Korngrößenverteilung

Die Feinfraktionen der Proben 1, 4 und 16–19 wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht, und ausgewählte Photographien sind in den Abb. 3–11 abgebildet. Die Korngrößenverteilung und die Mittelwerte der Durchmesser, Flächen, Umfänge sind in den Abbildungen 12–15 und in Tabelle 1 zu finden.

Die Größenverteilung der (001)-Flächen der Illit- und Chloritkriställchen sind mit Ausnahme der diagenetischen mergeligen Lattengebirgsprobe bi- oder multimodal. Die durchschnittliche Korngröße der separierten Fraktion „<0,5 μm“ der Proben aus der oberen Berchtesgadener Decke sind tatsächlich <0,5 μm (siehe Tabelle 1, Proben 18,19; Lattengebirge). In der separierten Fraktion

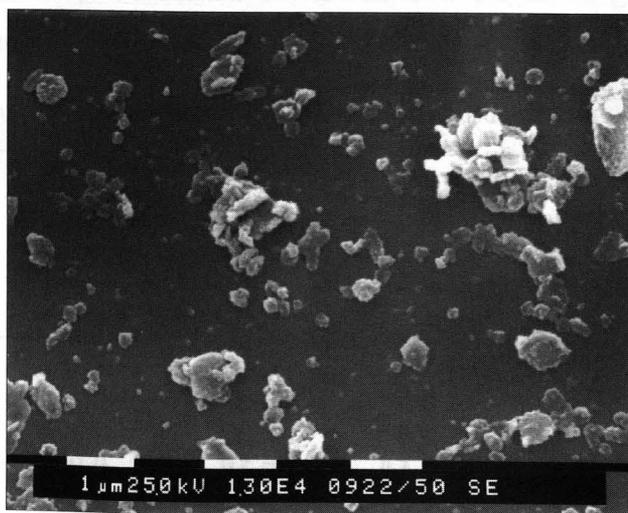


Abb. 3. REM-Foto der „<0,5 μm“-Fraktion von Illit-Chloriten aus der überlagerten Berchtesgadener Decke.
Text-Fig. 3. SEM photograph of the „<0.5 μm“ fraction of illite-chlorite from the upper Berchtesgaden nappe.

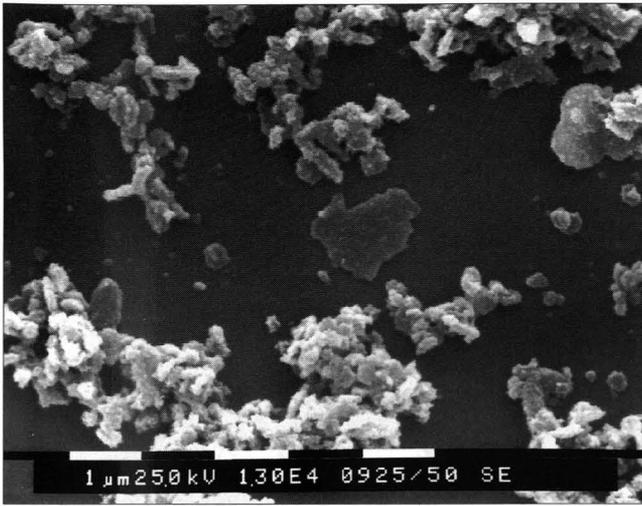


Abb. 4. REM-Foto der „0,5–1,0 μm“-Fraktion von Illit-Chloriten aus diagenetischem Dolomitmikrit (No. 19, Lattengebirge, Berchtesgadener Decke). Die xenomorphen Kristallflächen der Illite und Chlorite deuten auf ein Wachstum im Porenraum zwischen den Dolomitekristallen hin.
SEM photograph of the „0.5–1.0 μm“ fraction of illite-chlorite separated from diagenetic dolomite mudstone (No. 19, Lattengebirge, Berchtesgaden nappe). The xenomorphic surfaces of the illites and chlorites (mean diam. 0.23 μm) indicate their growth in the pore space of the dolomite crystals.

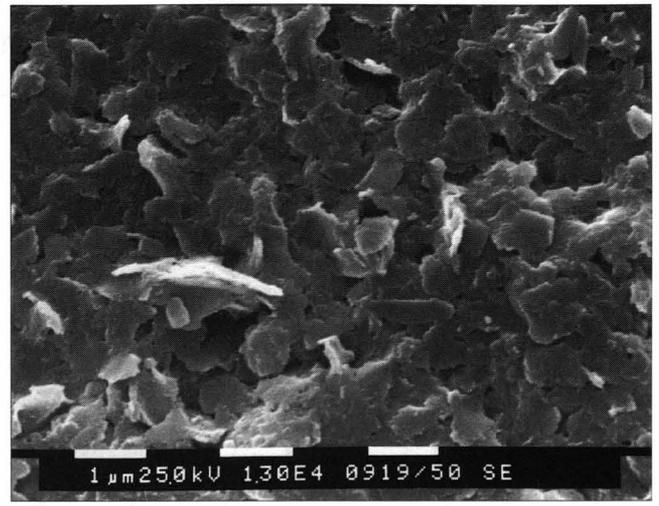


Abb. 6. REM-Foto der „0,5–1,0 μm“-Fraktion aus diagenetischem, calcitischem Tonschiefer (No. 18, Lattengebirge).
SEM photograph of the „0.5–1.0 μm“ fraction separated from diagenetic calcitic clay shale (No. 18, Lattengebirge).

„0,5–1,0 μm“ erreichen die größten Durchmesser bis zu 0,7–0,8 μm (Abb. 12–13). Die separierte Fraktion „0,5–,0 μm“ enthält Korngrößen bis 1,4–1,5 μm (Abb. 14–15).

In allen untersuchten Proben besteht eine ungefähr 60 prozentige Überschneidung in der Größenverteilung der 001-Flächen zwischen den separierten „<0,5“- und „0,5–1,0 μm“-Feinfraktion. Ebenso variiert das Verhältnis des maximalen/minimalen Durchmessers in einem sehr engen Rahmen (1,52–1,69) mit keinem signifikanten Trend.

Die normalisierten Partikel-Durchmesserhistogramme der diagenetischen Karbonate (Nr. 19 Lattengebirge) und der diagenetischen Tonschiefer (Nr. 18) folgen einer Verteilung, die einer log-normalen oder einer „1st order“-Verteilung folgen. Die Proben in der unterlagernden Tirolikum-Decke (Hochkönig) weisen auf einen Übergang zwi-

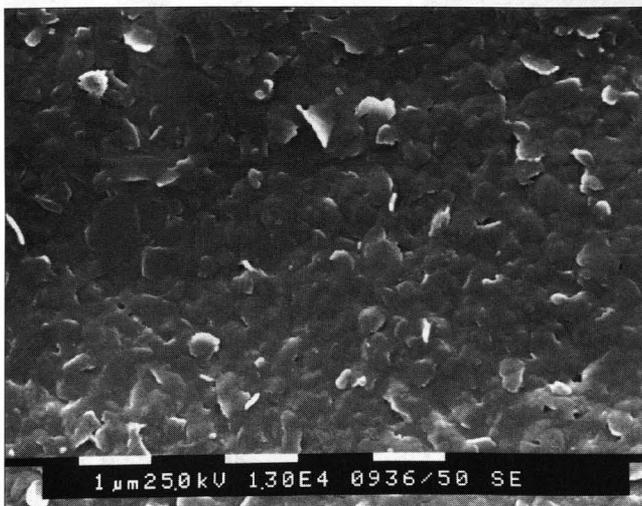


Abb. 5. REM-Foto „<0,5 μm“-Fraktion von Illit-Chloriten aus Proben der überlagernden Berchtesgadener Decke.
SEM photographs of the „<0.5 μm“ fraction of illite-chlorite from the upper Berchtesgaden nappe.

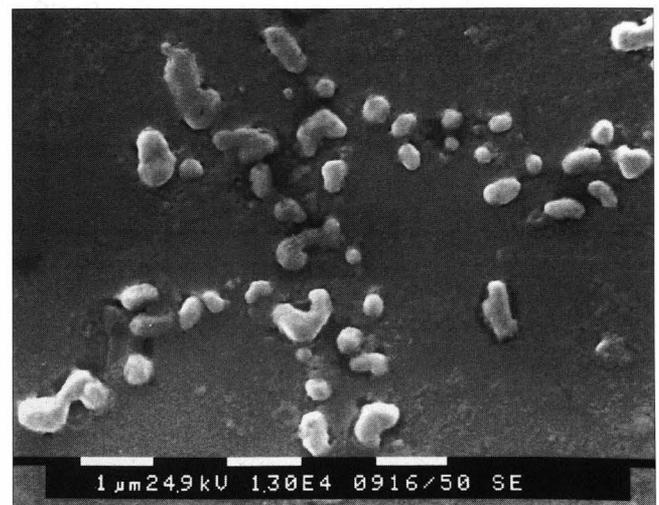


Abb. 7. REM-Foto der „<0,5 μm“-Fraktion (Nr. 1, Hochkönig) aus Proben des Südrandes der unterlagernden Tirolikum-Decke. Die gerundeten Illite und Chlorite deuten auf Auflösung der feinsten Tonpartikel hin.
SEM photograph of the „<0.5 μm“ fraction (No. 1, Hochkönig) from the southern end of the underlying Tirolikum nappe. The rounded shape of the illites and chlorites (mean diam. 0.34 μm) indicates dissolution of the clay particles.

schen einer „Fisher Calcite“- und „1st Order“- bzw. „2nd Order“-Verteilung hin (Abb. 16).

Die Dickenverteilung der Illite und Chlorite (Warren-Averbach-Methode) bestätigt eine Verbreiterung zu den unterlagernden Tirolikum-Proben hin (Abb. 17). Diese ergeben normalisiert eine „Fisher Calcite“- bis „1st Order“-Verteilung (Abb. 18).

4.2. Mineralogie

Die Feinfraktionen bestehen zu mehr als 95 % aus Tonmineralen (Illit, Chlorit, Smektit und Kaolinit, Tab. 2, Abb. 19, 20).

Die Illite-Chlorite der Dolomitprobe aus der überlagernden Berchtesgadener Decke zeigen xenomorphe rhomboedrische Kristallflächen (Abb. 3–4). Die feinste Fraktion

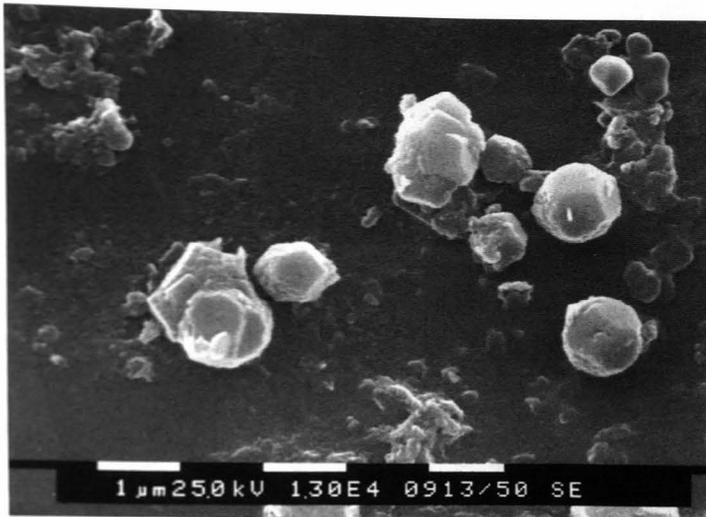


Abb. 8. REM Fotografien von Feinfraktionen aus Proben des Südrandes der unterlagernden Tirolikum-Decke. „0,5–1,0 μm“-Fraktion aus anchimetamorphem calcitischem Mikrit bis bioklastischem wackestone (No. 1, Hochkönig). Die „dicken“ Illite in der Mitte wuchsen spiralförmig. Die euhedralen Kristalle in der Mitte rechts sind Albit und Pyrit.
SEM photographs of fine fractions separated from the southern end of the underlying Tirolikum nappe. „0,5–1,0 μm“ fraction separated from anchimetamorphic calcitic mudstone-bioclastic wackestone (No. 1, Hochkönig; mean diam. 0.47 μm). The thick illites in the center show spiral growth. The euhedral crystals in the center right are albite and pyrite.



Abb. 10. REM-Fotografien von Feinfraktionen aus Proben des Südrandes der unterlagernden Tirolikum-Decke. „0,5–1,0 μm“-Fraktion separiert aus anchimetamorphem schwarzem Tonschiefer (No. 4, Hochkönig).
SEM photographs of fine fractions separated from the southern end of the underlying Tirolikum nappe. „0,5–1,0 μm“ fraction separated from anchimetamorphic black shale (No. 4, Hochkönig; mean diam. 0.46 μm).

(„<0,5 μm“) am Südrand der unterlagernden Tirolikum-Decke enthält fast nur sehr stark gerundete Illite und Chlorite (Abb. 7). Die gröbere Fraktion („0,5–1,0 μm“) hingegen weist bereits auch dicken, schön ausgebildeten Illit-Chlorit sowie Feldspat und Pyrit auf (Abb. 8) auf.

Der Chloritgehalt variiert zwischen <1 und 19 % und ist nahezu immer etwas höher in der größeren Feinfraktion. Der Feldspat (Albit und Mikroklin) und Quarz treten auch in fast allen Feinfraktionen zu einigen Prozenten auf. Wie in den Gesamtgesteinen so ist auch in den Feinfraktionen der Albitgehalt in der unterlagernden Tirolikum-Decke etwas höher als in der überschobenen Berchtesgadener Decke.

Von den Proben am Südende der überschobenen Tirolikum-Decke zu der überlagernden Berchtesgadener Decke hin nehmen Illit-Kristallinitäts-Werte (IK), Intensitätsverhältnisse (Ir) und quellende Zwischenschichten im Illit (Exp.) zu bzw. die Illit-Dicken (Warren-Averbach) nehmen ab (Tab. 3).

Die b_0 -Werte, die Intensitäten des 1 ν m Illit-Peaks, die 1002/1001-Verhältnisse und die FTIR-Bande 513–525 cm^{-1} unterstreichen eine hauptsächlich phengitische Zusammensetzung (W. FLEHMING & P.L. GEHLKEN, 1988) aller Illite der Feinfraktionen mit Ausnahme der Fraktionen 3 „0,5–1,0 μm“ und 5 „<0,5 μm“. Die Illite der Tonschiefer haben häufiger höhere b_0 -Werte als die der Karbonate

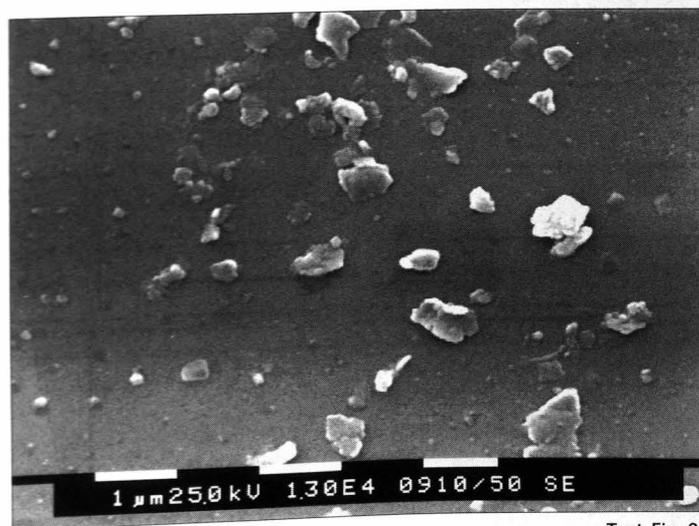


Abb. 9. REM Fotografien von Feinfraktionen aus Proben des Südrandes der unterlagernden Tirolikum-Decke. „<0,5 μm“-Fraktion des anchimetamorphen Tonschiefers (Nr. 4).
SEM photographs of fine fractions separated from the southern end of the underlying Tirolikum nappe. „<0,5 μm“ fraction of anchimetamorphic shale (No. 4; mean diam. 0.25 μm).



Abb. 11. REM-Fotografie der Feinfraktion „0,5–1,0 μm“ separiert aus einem grau-schwarzen Tonschiefer am Nordrand der unterlagernden Tirolikum-Decke (No. 17, Rauschberg). Große „eckige“ Glimmer bilden eine Kontamination in dieser Fraktion bedingt durch einen Separationsfehler (große Glimmerplättchen lösen sich beim Dekantieren von der Wand der Zentrifugationsflaschen).
SEM photograph of the „0,5–1,0 μm“ fraction separated from grayish-black mudshale (No. 17, Rauschberg). Large detrital angular mica flakes form contamination in this sample due to incorrect separation (large flakes coming off the wall of the centrifugation bottles).

Proben N (µm)	Illite- Phengit (%)	Smec- tit (%)	Chlorit (%)	Kao- linit (%)	Quarz (%)	K- feldsp. (%)	Albit (%)	Calcit (%)	Dolo- mit (%)	Pyrit (%)
1 TR	4	<	<	<	3	<	2	85	6	<
1 0.5-1.0	91	<	3	<	2	<	4	<	<	<
1 < 0.5	91	<	7	<	0.5	<	1	<	<	<
2 TR	5	<	3	<	5	<	1	80	6	<
2 0.5-1.0	93	<	2	<	1	1	2	<	<	1
2 < 0.5	88	<	10	<	1	<	1.5	<	<	<
3 TR	<	<	2	<	4	<	<	91	3	<
3 0.5-1.0	79	<	10	<	5	<	6	<	<	<
3 < 0.5	87	<	12	<	<	<	1	<	<	<
4 TR	50	<	15	<	30	<	5	<	<	<
4 0.5-1.0	97	<	2	<	<	<	1	<	<	<
4 < 0.5	91	<	9	<	<	<	<	<	<	<
5 TR	33	<	28	<	28	2	5	4	<	<
5 0.5-1.0	79	<	13	<	2	<	1	5	<	<
5 < 0.5	88	<	8	<	<	<	<	4	<	<
6 TR	35	<	10	<	25	<	15	15	<	<
6 0.5-1.0	76	<	20	<	2	<	2	<	<	<
6 < 0.5	94	<	6	<	<	<	<	<	<	<
7 TR	30	<	10	<	27	<	12	12	8	1
7 0.5-1.0	91	<	5	<	1	<	2	<	<	<
7 < 0.5	97	<	2	<	<	<	1	<	<	<
8 TR	25	<	8	<	25	<	5	34	2	1
8 0.5-1.0	80	<	14	<	2	1	3.5	<	<	<
8 < 0.5	90	<	9	<	1	<	<	<	<	<
9 TR	37	<	15	<	35	1	12	<	<	<
9 0.5-1.0	79	1	16	<	1	1	2	<	<	<
9 < 0.5	82	2	14	<	0.5	<	0.5	<	<	<
10 TR	45	<	13	<	34	5	1	<	<	<
10 .5-1.0	86	<	13	<	<	<	1	<	<	<
10 < 0.5	88	<	12	<	<	<	<	<	<	<
11 TR	40	<	10	<	30	10	10	<	<	<
11 .5-1.0	87	<	10	<	2	<	1	<	<	<
11 < 0.5	92	<	8	<	<	<	<	<	<	<
12 TR	45	<	12	<	34	<	9	<	<	<
12 .5-1.0	83	<	16	<	<	<	1	<	<	<
12 < 0.5	91	<	9	<	<	<	<	<	<	<
13 TR	3	<	<	<	6	<	<	32	58	1
13 .5-1.0	94	<	<	<	5	<	1	<	<	<
13 < 0.5	98	<	<	<	0.5	<	1	<	<	<
14 TR	1	<	<	<	3	<	<	90	6	<
14 .5-1.0	90	<	2	<	5	2	<	<	<	1
14 < 0.5	98	<	1	<	1	<	<	<	<	<
15 TR	2	<	<	<	3	<	<	84	11	<
15 .5-1.0	89	<	<	<	1	<	<	<	<	<
15 < 0.5	95	<	5	<	<	<	<	<	<	<
16 TR	2	<	<	<	2	<	<	91	4	1
16 .5-1.0	84	1	12	<	<	1	1	<	<	1
16 < 0.5	90	2	8	<	<	<	<	<	<	<
17 TR	35	<	25	<	25	5	10	<	<	<
17 .5-1.0	74	<	18	2	3	<	3	<	<	<
17 < 0.5	89	<	9	1	<	<	1	<	<	<
18 TR	27	<	9	<	22	5	5	26	4	2
18 .5-1.0	94	<	5	2	<	<	<	<	<	<
18 < 0.5	96	<	2	2	<	<	<	<	<	<
19 TR	2	<	<	<	3	1	1	4	88	1
19 .5-1.0	77	<	19	<	1	2	<	<	<	1
19 < 0.5	82	<	16	<	0.5	1	<	<	<	<
20 TR	3	<	<	<	4	<	<	90	3	<
20 .5-1.0	81	1	12	<	2	3	<	<	<	1
20 < 0.5	84	2	10	<	0.5	1	<	<	<	<
21 TR	3	<	<	<	3	<	<	90	4	<
21 .5-1.0	81	<	18	<	3.5	2	<	<	<	<
21 < 0.5	88	<	12	<	<	<	<	<	<	<
22 TR	6	<	<	<	6	<	<	77	11	<
22 .5-1.0	77	<	19	<	1	3	<	<	<	<
22 < 0.5	89	<	11	<	<	<	<	<	<	<
23 TR	35	<	20	<	29	8	8	<	<	<
23 .5-1.0	91	<	3	<	3.5	<	2	<	<	1
23 < 0.5	95	<	2	<	0.5	<	1	<	<	1

Tabelle 2.
Mineralogie der
Gesamtgesteine
und Feinfraktio-
nen von Karbo-
natgesteinen und
Tonschiefern der
Raibler Schich-
ten.

Abb. 12. Text-Fig. 12.
 Partikel (001)-Flächenverteilung der Feinfraktionen aus dolomitischem Mikrit.
 Die Häufigkeitsverteilung wurde als % von der Gesamtfläche bedeckt mit Partikeln in den REM-Fotographien berechnet.
 Frequency distributions of particle areas for the fine fractions.
 The frequency distribution is calculated as a percentage of the total area in the SEM photograph covered by particles).

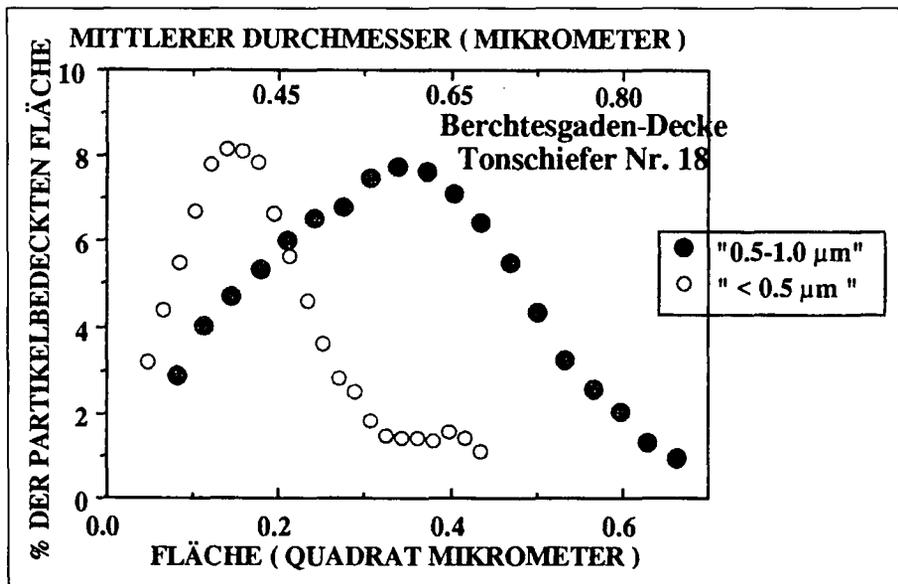
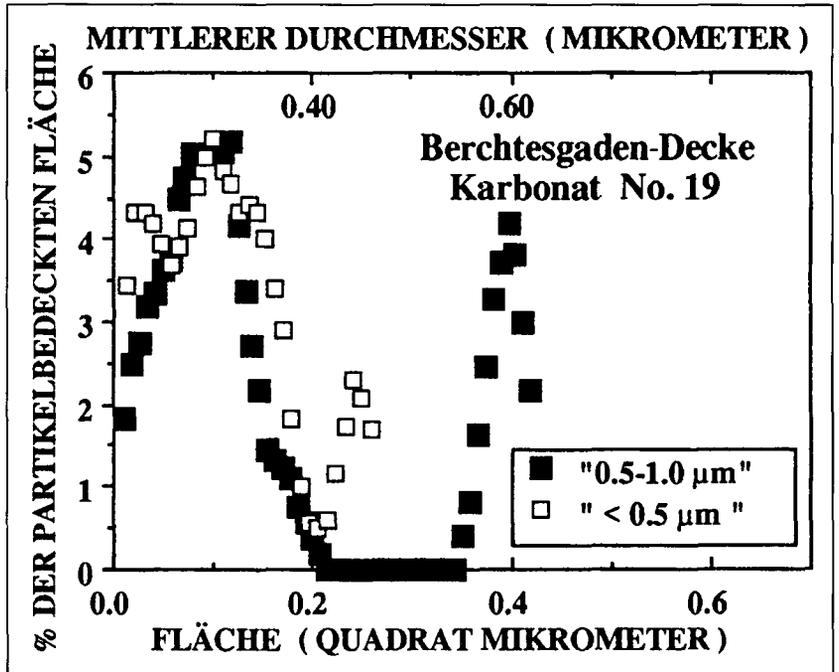
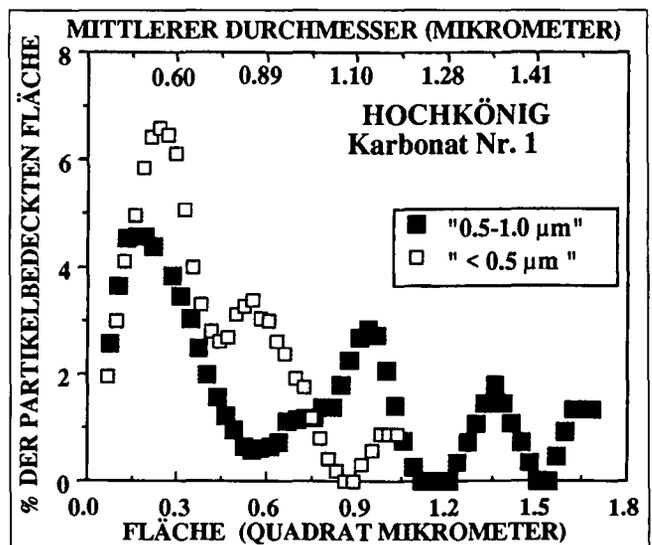


Abb. 13. Text-Fig. 13.
 Partikel (001)-Flächenverteilung der Feinfraktionen aus calcitischen Tonschiefern.
 Erklärung siehe Abb. 12.
 Frequency distribution of particle areas for the fine fractions separated from diagenetic calcitic clayshale (No. 18, Lattengebirge).
 Explanation see Text-Fig. 12.

Abb. 14. Text-Fig. 14.
 Partikel (001)-Flächenverteilung der Feinfraktionen aus anchimetamorphem calcitischem Mikrit bis bioklastischem „wackestone“ in der unterlagernden Tirolikum-Decke.
 Erklärung siehe Abb. 12.
 Frequency distributions of particle-areas for the fine fractions separated from anchimetamorphic calcitic mudstone-bioclastic wackestone in the underlying Tirolikum nappe.
 Explanation see Text-Fig. 12.



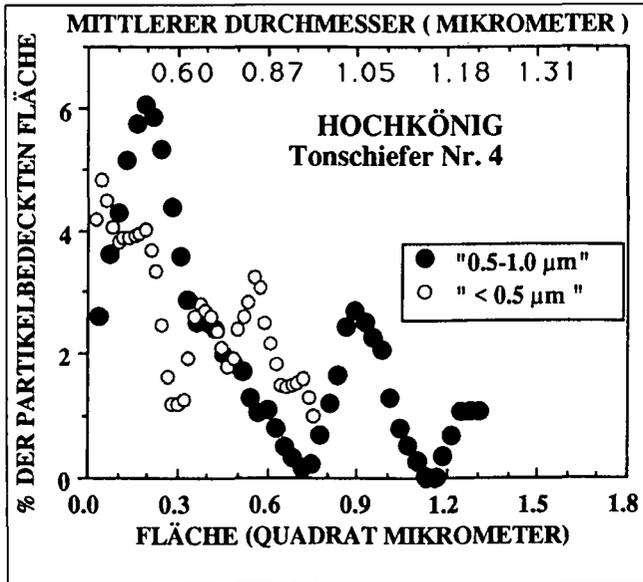


Abb. 15. Partikel(001)-Flächenverteilung der Feinfraktionen aus anchimetamorphem schwarzen Tonschiefern in der unterlagernden Tirolikum-Decke. Frequency distributions of particle areas for the fine fractions separated from anchimetamorphic black shale in the underlying Tirolikum nappe. Explanation see Text-Fig. 12.

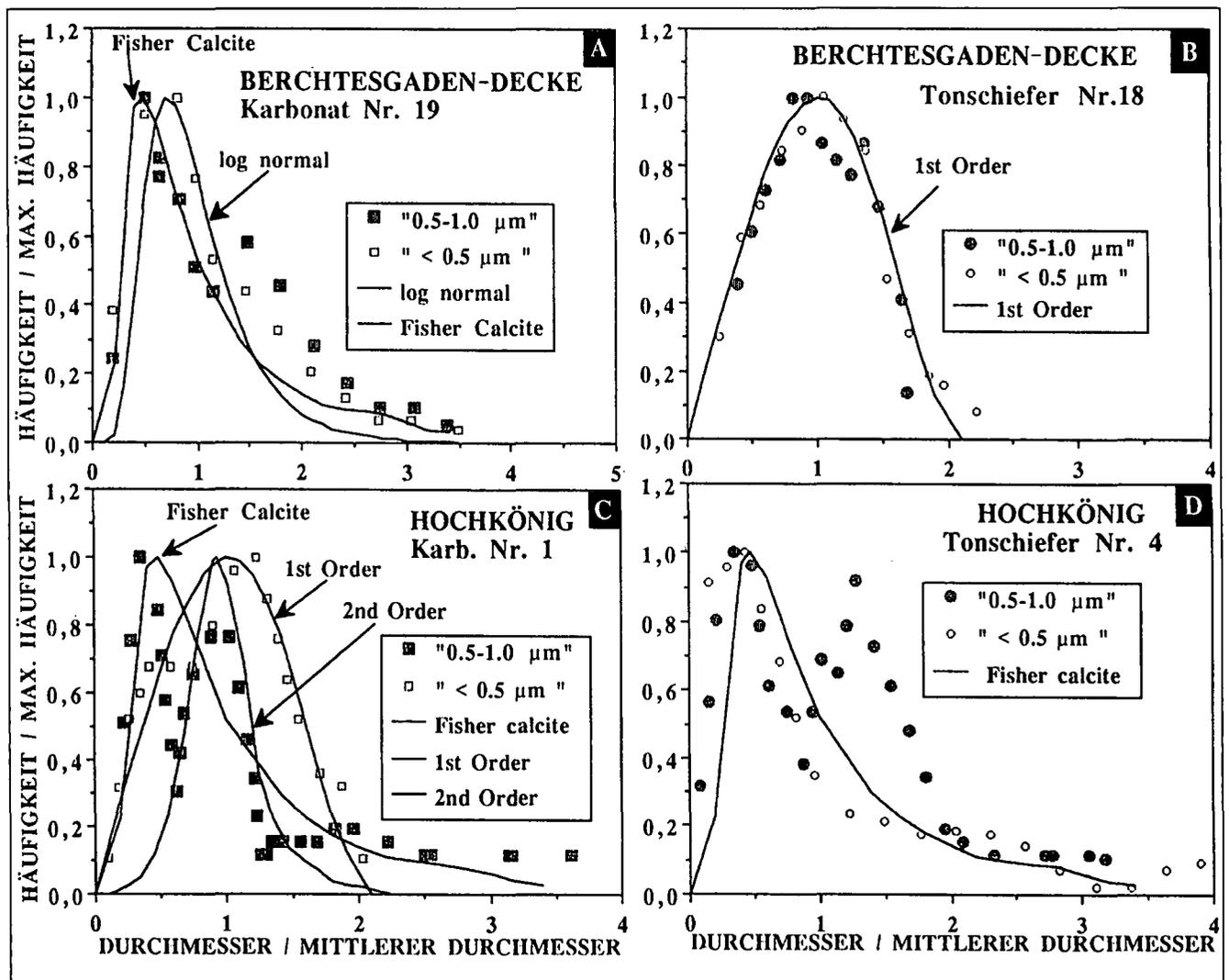


Abb. 16. Histogramm normalisierter Partikel-Durchmesser für Feinfraktionen aus (A) diagenetischem Dolomit-Mikrit, (B) diagenetischem calcitischem Tonschiefer, (C) anchimetamorphem Calcit-Mikrit und (D) anchimetamorphem schwarzem Tonschiefer. Die Kurven sind theoretische Profile, charakteristisch für verschiedene Wachstumsmechanismen. Normalized particle-diameter histograms for the fine fractions separated from (A) diagenetic dolomite mudstone (No. 19), (B) diagenetic calcitic clayshale (No. 18), (C) anchimetamorphic calcitic mudstone (No. 1) and (D) anchimetamorphic black shale (No. 4). Solid curves are theoretical profiles expected for different growing mechanisms. The experimental curve for Fisher reagent calcite (B. H. T. CHAI, 1974) is close to the log normal distribution (D. D. EBERL et al., 1990).

Text-Fig. 15.

(Abb. 21). Die FTIR-Bande 664–677 cm^{-1} ist charakteristisch für relativ Mg-reiche Chlorite (H. SHIROZU, 1985).

Bemerkenswert ist die negative Korrelation von Fe_2O_3 -Gehalten in den Tonschiefern und den b_0 -Werten der darin befindlichen Illite (Abb. 22).

Alle Illit-Feinfraktionen enthalten 1M- und 2M-Modifikationen. Der Gehalt der 2M-Modifikationen steigt in diesem Querschnitt der Nördlichen Kalkalpen mit der Illit-Kristallinität linear an. Der 2M-Gehalt beträgt beim Übergang Diagenese – Anchimetamorphose ungefähr 70 %. Bloß die Probe 8 (Blühnbachtal Süd) besteht aus 10–15 % 2M-Modifikationen, obwohl die Illit-Kristallinitäten Anchimetamorphose anzeigen (Abb. 23).

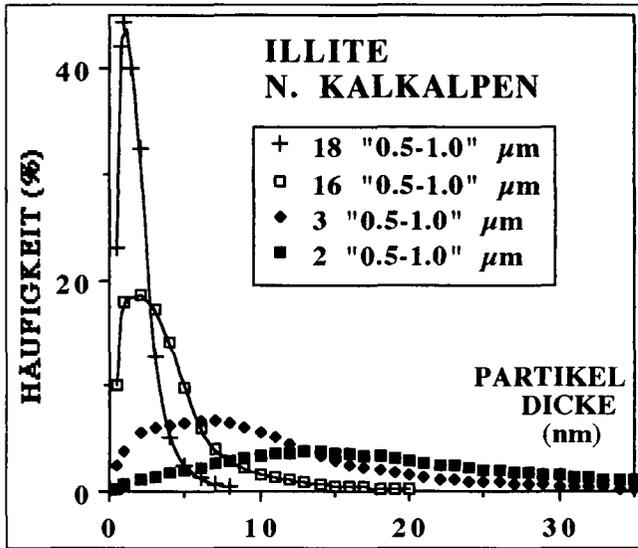


Abb. 17. Partikel-Dicken-Verteilung errechnet bei der Warren-Averbach-Methode von den Feinfraktionen der anchimetamorphen (Nr. 2,3), der hydrothermalen (Nr. 16) und der diagenetischen (Nr. 18) Illite. Frequency distributions of apparent particle thickness determined by the Warren-Averbach method from oriented, glycolated and Sr-saturated fine illite fractions of the samples No. 2, 3, 16 and 18.

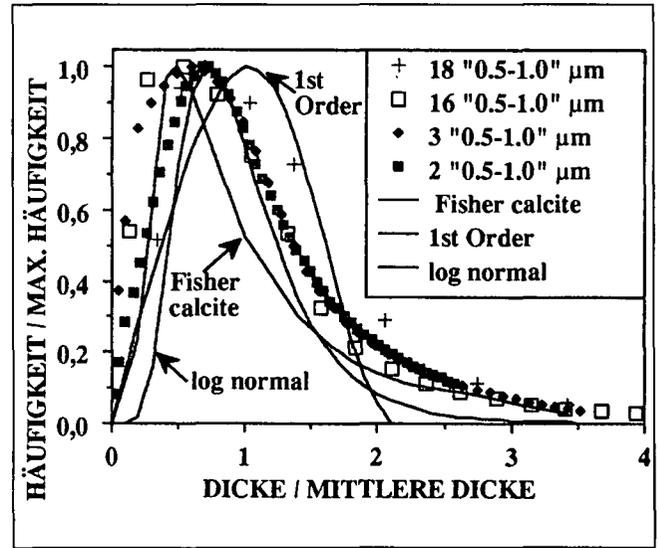


Abb. 18. Normalisiertes Partikel-Dicken-Histogramm von feinen Illitfraktionen der Proben Nr. 2, 3, 16 und 18 (siehe auch Abb. 17). Normalized apparent particle-thickness histograms for fine illite fractions of the samples No. 2, 3, 16 and 18 (see also Text-Fig. 17).

Tabelle 3.

Röntgendiffraktions- und FTIR-Daten von Illit-Glimmer und Chloriten aus Karbonat- und Tonschiefergesteinen der Nördlichen Kalkalpen (Salzburg, Bayern). Exp. = quellende Zwischenschichten; IK = Illit-Kristallinität; IKgly. = Illit-Kristallinität glykolisiert; I-M = Illit-Muskovit; Ir = Intensity ratio (1001/1003 luftgetrocknet)/(1001/1003) glykolisiert; Tmax. = maximale dicke; WA = Warren-Averbach-Methode.

Proben-Nr.	IKgly.	IK	I-M	I-M	I-M	I-M	I-M	I-M	Tmax.	FTIR	FTIR	
Korng.	I-M	I-M	d002	bo	1001	1002/	Ir	Exp.	WA	Illit	Chlorit	
	(°2Theta)	(°2Theta)	(Å)	(Å)	(%)	1001		(%)	(nm)	cm-1	cm-1	
1	0.5-1.0	0,3	0,3		9,0093	79	0,19			522	669	
1	< 0.5	0,39	0,39		9,0099	72	0,22			522	669	
2	0.5-1.0	0,29	0,3	10		67	0,33	1,07	13,6	524	669	
2	< 0.5	0,4	0,43	10		66	0,33	1,09		523	669	
3	0.5-1.0	0,28	0,27	10,02	8,9919	68	0,32	1,08	1	520	669	
3	< 0.5	0,39	0,4			62	0,4			521	670	
4	0.5-1.0	0,29	0,18		9,0126	80	0,16			522	670	
4	< 0.5	0,36	0,3		9,0219	82	0,15			523	679	
5	0.5-1.0	0,37	0,34			73	0,25			530	674	
5	< 0.5	0,44	0,44		8,9976	70	0,27			533	672	
6	0.5-1.0	0,32	0,31	10,03		76	0,22	1,05	1	3,2		
6	< 0.5	0,48	0,38			80	0,18					
7	0.5-1.0	0,36	0,34	10,04	9,0225	71	0,27	1,14	1	4	517	677
7	< 0.5	0,46	0,41	10,04	9,0264	77	0,21	1,1	1,5	5,6	513	673
8	0.5-1.0	0,31	0,27	10,05		73	0,23	1,06	1	8,5	533	673
8	< 0.5	0,37	0,31	10,08		77	0,17	1,13	1,5	7,8	537	664
9	0.5-1.0	0,78	0,59	10,02	9,009	69	0,26	1,22	2,1	2,3	525	672
9	< 0.5	1,06	0,73	10,05	9,0141	67	0,33	1,29	3,2	1,3	525	674
10	.5-1.0	0,83	0,69		9,0276	79	0,18					
10	< 0.5	0,97	0,83		9,0297	73	0,22					
11	.5-1.0	0,68	0,61			78	0,19			521	668	
11	< 0.5	0,8	0,74			75	0,24					
12	.5-1.0	0,8	0,79		9,0141	77	0,19					
12	< 0.5	0,96	0,88		9,0108	77	0,21					
13	.5-1.0	0,76	0,78	10,06	9,0159	68	0,34	1,36	1,5	3,4	519	673
13	< 0.5	0,81	0,84			75	0,21	1,39			523	673
14	.5-1.0	0,82	0,78			73	0,23	1,19	2	2,5	522	673
14	< 0.5	0,89	0,88			79	0,17	1,45	3	4,8		
15	.5-1.0	0,82	0,78		9,0141	66	0,3					
15	< 0.5	0,91	0,83		9,0066	71	0,27			519	673	
16	.5-1.0	0,79	0,6	10,05	9,0213	73	0,23	1,23	2,5	1,8	524	669
16	< 0.5	1,07	1,07		9,0099	78	0,17	1,28			523	675
17	.5-1.0	0,89	0,75			66	0,3	1,31	2,5	4		
17	< 0.5	1,05	1,07		9,0378	79	0,49					
18	.5-1.0	1,24	1,17	10,08	9,0306	80	0,16	1,61	5,5	0,8	518	672
18	< 0.5	1,34	1,36		9,0363	82	0,15	2,05	6,8	0,9	517	677
19	.5-1.0	0,9	0,47		9,0141	73	0,25	1,23			518	668
19	< 0.5	1,07	0,54			68	0,29	1,35			523	674
20	.5-1.0	0,95	1,06	10,05	9,0129	71	0,28	1,38	4	1,4	516	672
20	< 0.5	0,97	1,1	10,08		79	0,16	1,64	5		517	672
21	.5-1.0	1,04	1,07	10,04	9,0216	68	0,28	1,4	4	1	521	672
21	< 0.5	1,2	1,23	10,05	9,0078	71	0,27	1,6			522	672
22	.5-1.0	0,92	0,62	10,06	9,0075	75	0,29	1,4	4	0,9	522	672
22	< 0.5	1,11	1	10,09	9,0228	79	0,16	1,88	5,5	0,8	521	677
23	.5-1.0	0,39	0,39			65	0,28				518	672
23	< 0.5	0,44	0,44			72	0,28				521	672

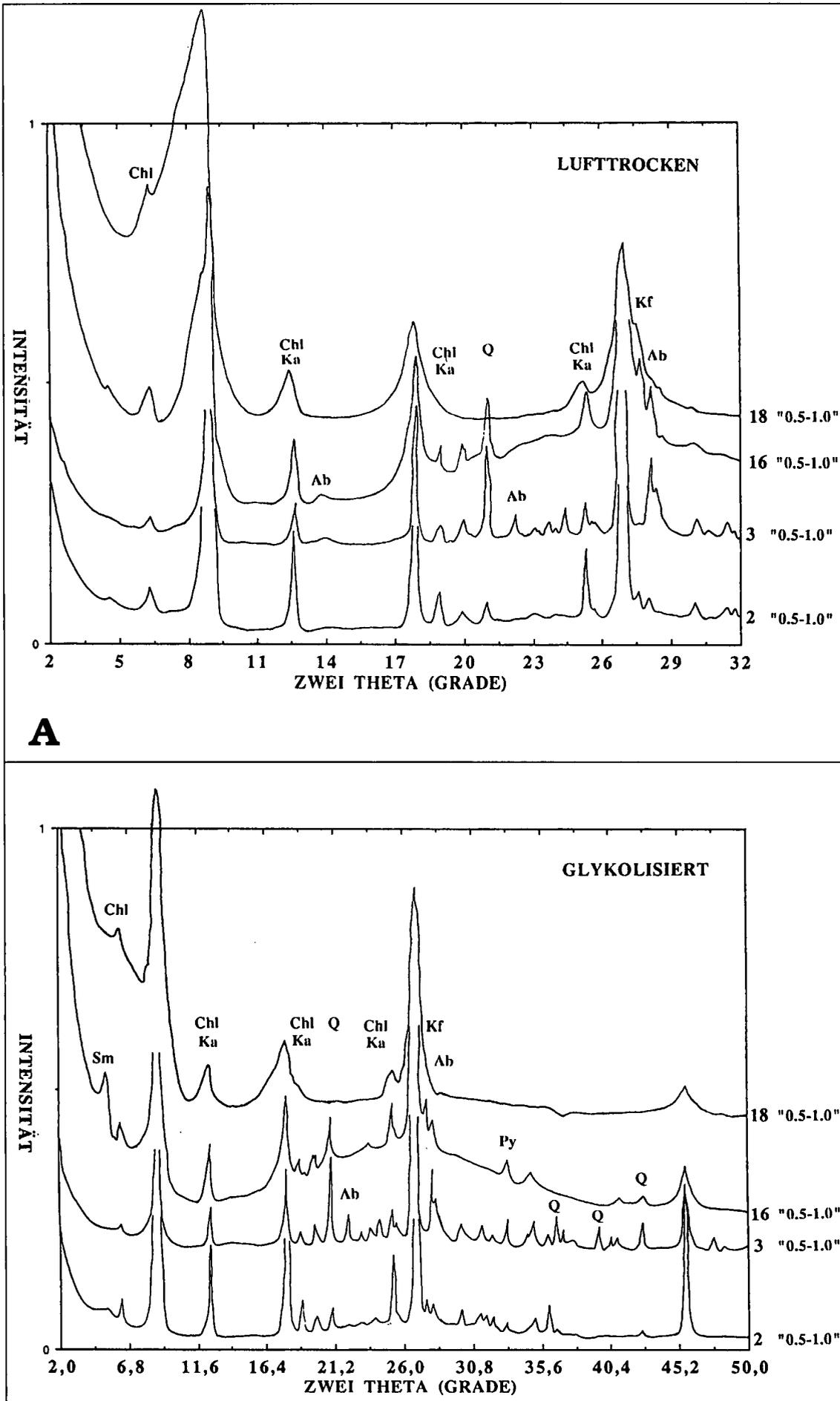


Abb. 19.
Text-Fig. 19.
Röntgendiffraktionsdiagramme von diagenetischen (No. 18, Lattengebirge), hydrothermal beeinflussten (No. 16, Rauschberg) und anchimetamorphen Illiten (No. 2 und 3 Hochkönig) und deren Begleitminerale.
A Orientierte, luftgetrocknete Feinfraktionspräparate.
B Orientierte, glykolisierte Feinfraktionspräparate. Sm = Smektit, Ch = Chlorit, Ka = Kaolinit, Q = Quarz, Kf = Kaliumfeldspat, Ab = Albit und Py = Pyrit.
Examples of oriented XRD patterns of the fine fractions from anchimetamorphic (No. 2 Hochkönig), from hydrothermal (No. 16, Rauschberg) and diagenetic illite-chlorites (No. 18, Lattengebirge).

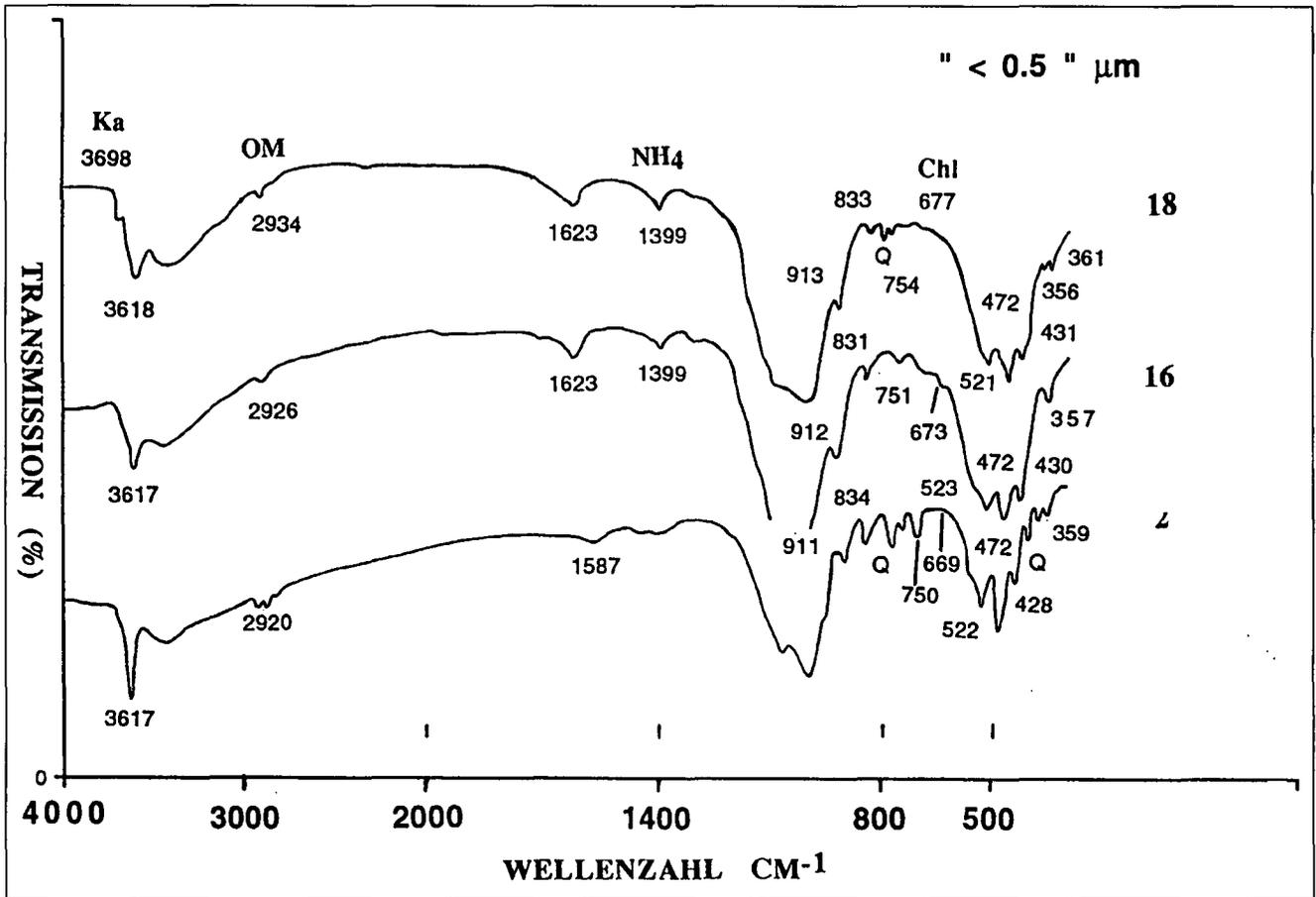


Abb. 20. Infrarotabsorptionsspektren von Feinfraktionen ($d < 0.5 \mu m$) von diagenetischen (No. 18, Lattengebirge), hydrothermal beeinflussten (Nr. 16, Rauschberg) und anchimetamorphen Illiten (Nr. 2 Hochkönig) mit deren Begleitmineralen. Ch = Chlorit, Ka = Kaolinit, OM = Organ. Mat., Q = Quarz. Text-Fig. 20. Infrared absorption spectra of fine fractions from anchimetamorphic (No. 2 Hochkönig), from hydrothermal (No. 16, Rauschberg) and diagenetic illite-chlorites (No. 18, Lattengebirge).

Die Intensitätsverhältnisse (I_r) weisen auf eine Abnahme der quellenden Zwischenschichten in den Illiten hin. Diese Abnahme beginnt in der Berchtesgadener Decke über die unterlagernden Decken und reicht bis zu den anchimetamorphen Proben im Süden der Kalkalpen. Die Illit-Kristallinität („scheinbare Dicke“) nimmt zwischen oberlagernder

Berchtesgadener Decke und unterlagernder Tirolikum-Decke nur gering zu. Der Anstieg zu dem anchimetamorphen Bereich ist jedoch sehr rasch (Abb. 24).

Kleine 3698 cm⁻¹ Infrarot-Banden in Probe 18 weisen auf geringste Mengen von Kaolinit in den Feinfraktionen der überlagernden Berchtesgadener Decke hin. Generell

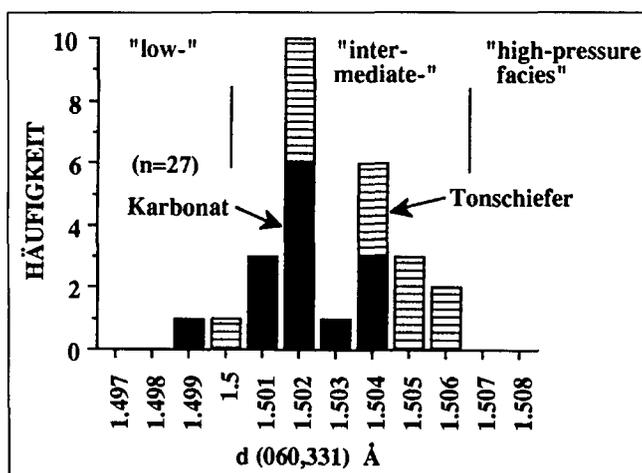


Abb. 21. Histogramm der d-(060,331)Werte von 27 Illit-Feinfraktionen (Tab. 3). Höhere d-(060,331)Werte sind häufiger in Tonschiefern als in Karbonatgesteinen anzutreffen. Text-Fig. 21. Histogram of the d(060,331) spacings of 27 fine illite fractions (Tab. 3). Higher d(060,331) values are more frequent in shale than in carbonate samples.

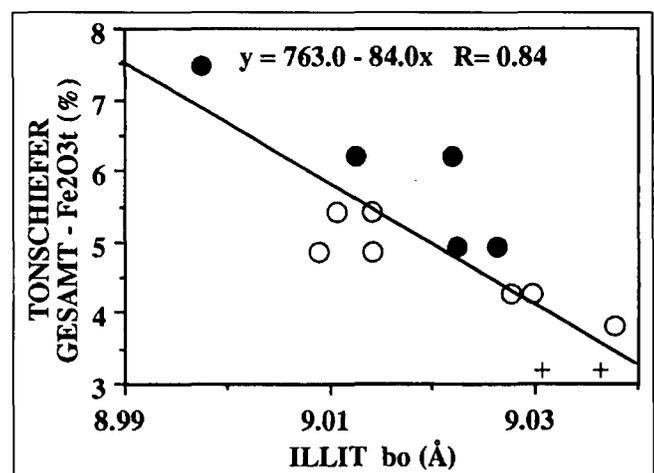


Abb. 22. Fe₂O₃-Gehalte der Tonschiefer gegen b₀-(Å)Werte der darin enthaltenen Illit-Feinfraktionen. Text-Fig. 22. Fe₂O₃ content in the total rock shale samples versus b₀ (Å) values of illites in the fine fractions. Symbole siehe Abb. 23.

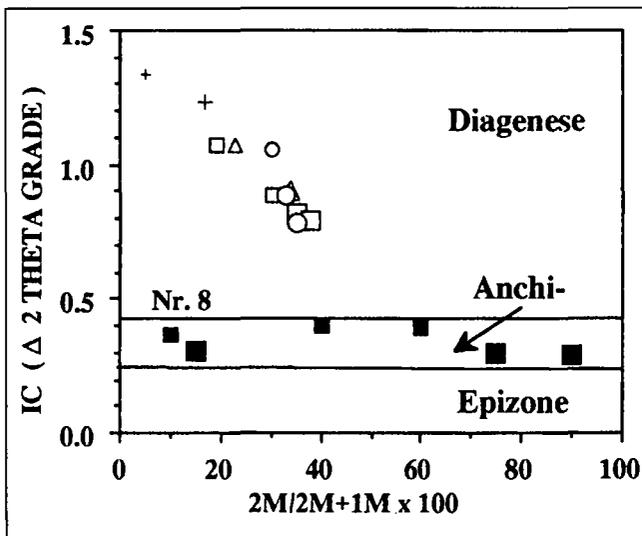


Abb. 23. Illit-Kristallinität gegen die-Gehalte $(2M/2M+1M) \times 100$ (D.T. MAXWELL & J. HOWER, 1967). Beachte den relativ geringen Gehalt an 2M-Modifikationen in der anchimetamorphen Probe Nr. 8 (Blühnbachtal Süd). Symbole: Δ (groß u. klein) = aus Karbonaten, Berchtesgadener Decke („<0,5“ u. „0,5–1,0 μm^2 “); + = aus Tonschiefer, Berchtesgadener D.; \square = aus hydroth. Karbonaten, Tirolikum-D.; \circ = hydroth. Tonsch. Tirolikum-D.; \blacksquare = aus anchimetamorphen Karbonaten, Tirolikum-D.; \bullet = aus anchimetamorphem Tonschiefer, Tirolikum-D. Illite „crystallinity“ (KÜBLER index) versus the amount of $(2M/2M+1M) \times 100$ (MAXWELL & J. HOWER, 1967). Note the relatively small amount of 2M modifications in the anchimetamorphic sample No. 8. Symbols: Δ (small + large) = from carbonates, Berchtesgaden nappe („<0,5“ and „0,5–1,0 μm^2 “); + = from shales, Berchtesgaden n.; \square = from hydroth. carbonates, Tirolikum n.; \circ = hydroth. shales, Tirolikum n.; \blacksquare = from anchimetamorphic carbonates Tirolikum n.; \bullet = from anchimet. shales, Tirolikum n.

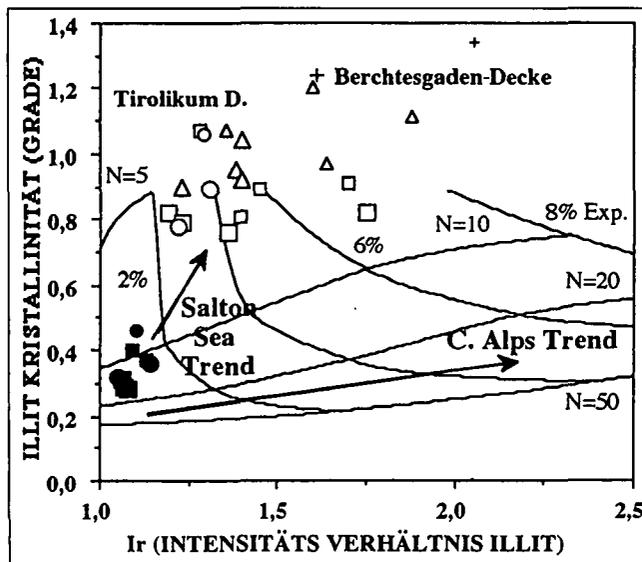


Abb. 24. Aus Intensitätsverhältnissen (I_r) und Illit-Kristallinität (IK) errechnete Prozente der quellenden Lagen (Exp.) und „Röntgendiffraktions-Domänengrößen“ (N). Der „Salton Sea Trend“ („hydrothermal“) und der „Central Alps Trend“ („regionalmetamorph“) wurden nach D.D. EBERL & B. VELDE (1989) aufgrund von KÜBLER-kalibrierten Standards umgerechnet. Symbole siehe Abb. 23. Intensity ratio (I_r) versus illite crystallinity (IK) to determine percentage of swelling layer (%) and the mean XRD scattering domain size (n) for the present experimental conditions. „Salton Sea Trend“ („hydrothermal“) and „Central Alps Trend“ („regional metamorphic“) have been recalculated to standards calibrated by KÜBLER according to D.D. EBERL & B. VELDE (1989). Symbols see Text-Fig. 23).

nimmt die 750 cm^{-1} -Bande (Al-O-Si) mit steigender Illit-kristallinität zu und die 400 cm^{-1} -Bande (NH_4) ab (Abb. 20).

4.3. K-Ar- und Rb-Sr-Daten

Der K-, Na-, Rb- und Sr-Gehalt und deren Verhältnisse sind aus den Tabellen 4–6 und Abb. 25 ersichtlich. Die Mittelwerte der auf 100 % reinen Illit (Tab. 4) extrapolierten Daten sind $5,66 \pm 0,9 - 0,13 \pm 0,04 \% - 228 \pm 31 - 23,8 \pm 10 \text{ mg/kg}$. Bemerkenswert ist der höhere Median der K-Gehalte der Illite in den Karbonatgesteinen (6,1 %) gegenüber dem der Tongesteine (5,3 %). Im allgemeinen steigt mit der Illit-Kristallinität der Rb-Gehalt an (232 auf 258 mg/kg) und der Sr-Gehalt (25 auf 18 mg/kg) nimmt ab.

Die K-Ar- und die Rb-Sr-Isotopendaten sind in den Tabellen 5 und 6 und in den Abbildungen 28–36 dargestellt. Die errechneten Rb-Sr-Alter (Karbonat – Feine Fraktionen) nehmen von Altern etwas höher (235–283 Ma) als das stratigraphische Alter (223–235 Ma) in der überschobenen Decke auf Unterkreide-Alter (144–112 Ma) am Süden der unterlagernden Decke ab (Abb. 35). Die gröbere und feinere Fraktion (insbesondere der Karbonatgesteine) nimmt im errechneten Alter mit zunehmender Dicke der Illite und Chlorite in zwei separaten Trendlinien ab, bis diese im anchizonalen Bereich einheitliche Alter ergeben (Abb. 26a).

Die errechneten K-Ar-Alter (atmosphärisches Ar – Feinfraktion) nehmen von stratigraphischen oder etwas jüngeren Altern (236–195 Ma) in der überschobenen Decke ab bis zu hauptsächlich Mittelkreide-Altern (116–94 Ma) am Süden der unterlagernden Decke (Abb. 26b und 36).

Besonders bemerkenswert ist die Altersdifferenz zwischen Proben 2 und 3 im anchimetamorphem Bereich. Der

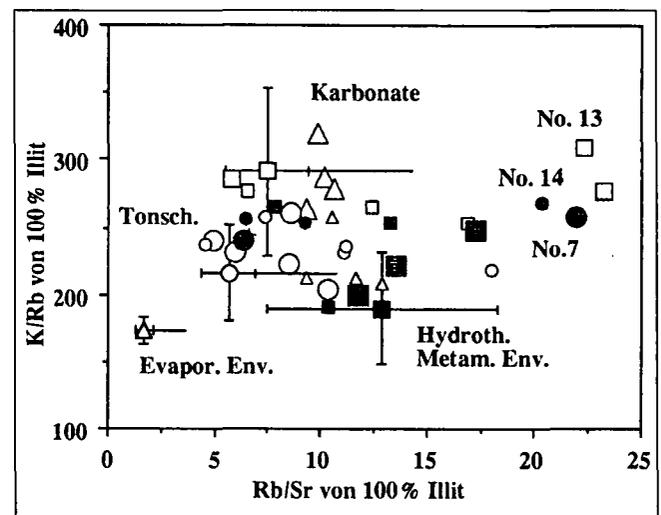


Abb. 25. Mittlere Rb/Sr- gegen K/Rb-Verhältnisse von über 200 Illitproben (KRALIK, 1982, 1983a, b, 1984 und unpubl.) korrigiert auf 100 % Illit von verschiedenen Milieus. Die Balken repräsentieren die 25–75 Percentilen. Die Illite aus Karbonaten haben höhere K-Gehalte und daher auch höhere K/Rb-Verhältnisse als in Tonschiefer. Der Sr-Gehalt nimmt mit andauernder Reifung ab, und daher steigt auch das Rb/Sr Verhältnis in den metamorphen Illiten an. Symbole siehe Abb. 23. The mean Rb/Sr vs K/Rb ratios of about 200 illite samples (KRALIK, 1982, 1983a, b, 1984 and unpubl.) corrected to 100 % illite from different environments. The bars indicate the 25–75 percentiles. Illites of carbonate have higher K-contents and higher K/Rb ratios than in shales. The Sr content decreases and therefore the Rb/Sr ratio increases with continuous ripening in metamorphic illites. Symbols see Text-Fig. 23.

Tabelle 4.

Mittelwert, Median und Reichweite der K-, Rb- und Sr-Werte und der K/Rb- und Rb/Sr-Verhältnisse extrapoliert auf 100 % Illit.

Karb. = Karbonat; Tonsch. = Tonschiefer; Illit geordnet nach Illit-Kristallinität und Rb-Sr-Isotopen-daten: diagen. = diagenetisch; hydr. = hydrothermal; anchim. = anchimetamorph.

calcitische „mudstone“ befand sich nur ein paar cm von dem bioklastischen „wackestone“ entfernt. Während die Feinfraktionen des laminierten „mudstone“ K-Ar-Alter von 95 – 105 Ma ergeben, zeigen die Feinfraktionen des bioklastischen „wackestone“ in Übereinstimmung mit den Rb-Sr-Altern die K-Ar-Alter von 136–137 Ma.

Die Streuung der Alter der Feinfraktionen im „diagenetischen“ Bereich der unterlagernden Tirolikum-Decke (Blühnbachtal N, Wimbacher Gries, Inzeller Stufen und Rauschberg, Abb. 29–32) mit errechneten Altern zwischen 110–239 Ma, weisen auf einen teilweisen Isotopenaustausch hin. Wie bereits bei den REM-Photographien erwähnt, enthält die Fraktion 17 0,5–1,0 µm durch einen Separationsfehler erhebliche Mengen von grob-detritischen (bis zu 8 µm; Abb. 11) Glimmern, was durch die sehr hohen errechneten K-Ar- und Rb-Sr-Alter (236 und 272 Ma) bestätigt wurde. Das errechnete K-Ar-Alter von 273 und 502 Ma der Feinfraktionen von der Wimbacher Gries-Probe weisen auf Überschuß Argon in dem tektonisch deformierten Tonschiefer hin (Abb. 31).

Die mäßig streuenden errechneten Alter (235–283 Ma) etwas über dem bekannten stratigraphischen Alter in der überlagernden Decke (Abb. 28) bezeugen das Fehlen einer späteren thermischen Überprägung. Die errechneten Rb-Sr- und K-Ar-Alter in der unterlagernden Decke nehmen zum Südrand der NKA hin kontinuierlich ab. Die errechneten K-Ar-Alter zeigen jedoch einen vehementen Sprung zwischen Blühnbachtal Nord und Süd (Abb. 36).

4.4. Karbonatchemie ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Sr, Mn)

Die $\delta^{13}\text{C}$ -, $\delta^{18}\text{O}$ -, Sr- und Mn-Werte des reinen Karbonats sind in Tabelle 7 und in Abb. 37–40 dargestellt. Der überwiegende Teil der Karbonatproben besteht aus Calcit mit 1–15 M-% Dolomit. Die $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte nehmen von der Diagenese zur Anchimetamorphose von 4,26 auf 0,61 (‰ PDB) bzw. von 29,76 auf 18,48 (‰ SMOW) ab. Der Mn-Gehalt (87–632 mg/kg) ist in fast allen Karbonaten erheblich über dem marinen Gleichgewichtswert (1 mg/kg, J. VEIZER, 1983), aber ohne erkennbaren Trend. Es besteht jedoch eine negative Korrelation des Sr-Gehaltes mit dem

Element (Herkunft)	Mittelwert	Median			Extremwerte (mg/kg)	(n)
	(mg/kg)	(50%) (mg/kg)	(25%) (mg/kg)	(75%) (mg/kg)		
Rb (Karb.)	230	232	208	257	146-277	24
Rb (Tonsch.)	226	221	207	239	168-287	22
Rb (diagen.)	239	232	226	257	208-273	12
Rb (hydr.)	216	208	205	228	168-262	18
Rb (anchim.)	251	258	230	270	211-287	12
Sr (Karb.)	21	21	16	27	6-43	24
Sr (Tonsch.)	27	26	20	35	12-45	19
Sr (diagen.)	26	25	22	28	21-40	12
Sr (hydr.)	26	23	11	36	9-45	18
Sr (anchim.)	19	18	11	24	6-38	13
K-% (Karb.)	5,8	6,1	5,5	6,6	3,6-7,0	22
K-% (Tonsch.)	5,5	5,3	4,9	5,8	4,3-7,2	19
K-% (diagen.)	5,9	5,7	5,5	6,6	5,5-6,9	12
K-% (hydr.)	5,4	5,3	4,8	6,2	4,3-6,7	16
K-% (anchim.)	6,2	6,1	5,1	6,6	5,1-7,2	12
Rb/Sr (Karb.)	13,7	11,2	9,3	15,2	4,8-37,6	24
Rb/Sr (Tonsch.)	9,7	8,5	6,3	10,9	4,6-21,9	22
Rb/Sr (diagen.)	9,5	9,6	8,5	10,6	5,4-12,8	12
Rb/Sr (hydr.)	10,5	8,6	6,0	12,4	4,6-23,2	18
Rb/Sr (anchim.)	16,2	13,2	8,8	20,3	6,3-37,6	13
K/Rb (Karb.)	254	261	222	277	190-319	22
K/Rb (Tonsch.)	243	245	232	254	204-268	22
K/Rb (diagen.)	250	249	218	271	209-319	12
K/Rb (hydr.)	250	247	232	271	204-309	16
K/Rb (anchim.)	245	252	241	257	190-268	16

$\delta^{18}\text{O}$ -Wert. Der Sr-Gehalt steigt von der Diagenese (276–353 mg/kg) auf 990–1400 mg/kg in anchimetamorphen Proben an. Eine detaillierte Darstellung der Karbonat- und Tongesteine erfolgt in einer separaten Studie (M. KRALIK, in Vorber.).

5. Diskussion

5.1. Korngrößenverteilung

Für viele Fragen des Mineralwachstums und des Isotopenaustausches ist die volumsmäßige Korngrößenverteilung der einzelnen Kristallite im Mineralgemenge von besonderer Bedeutung. Es ist daher besonders wichtig, die tatsächliche Kornverteilung zumindest an einigen Proben mit einer unabhängigen Methode zu überprüfen, um einerseits die Separationsmethoden verbessern und Fehler ausschalten zu können (s. Abb. 11) und, um andererseits eine realistische Basis für die Interpretation der Meßdaten zu haben. Da für die extrem dünnen Tonmineralplättchen ein besonderer apparativer Aufwand bei der Dickenmessung notwendig wäre, wurde versucht, über die Messung der (001)-Flächenverteilung der Volumsverteilung näher zu kommen als mit der Messung der weniger repräsentativen Korndurchmesser. Der mittlere Durchmesser ist jedoch in allen gemessenen Proben in engen statistischen Grenzen ($r_2 = 0,98$) eine empirische Funktion der Fläche (Tab. 1).

Die mittleren Durchmesser an der oberen Skala in den Flächen-(hkl=001-)Verteilungsdiagrammen (Abb. 12–15) demonstrieren, daß die Korndurchmesser teilweise größer sind als die angestrebten <0,5 und 0,5–1,0 µm. Doch trotz

der teilweise größeren Partikeldurchmesser und einer etwa 60-%igen Überschneidung der Flächenverteilung zwischen grober und feiner Kornfraktion, wurde das Separationsziel, zwei markant unterschiedliche Feinstfraktionen zu separieren, erreicht. Das gilt in einem verstärkten Maße für die Volumsverteilung unter der sehr berechtigten Annahme, daß Tonminerale mit großer (001)-Fläche auch dicker sind als kleine (P. NADEAU, 1987).

Die multimodale (001)-Flächenverteilung scheint entweder unterschiedliches diagenetisch-anchimetamorphes Wachstum (Reifung) oder Mischungen von neu gewachsenen und detritischen Tonmineralen anzuzeigen. Eine dritte Möglichkeit wäre die statistisch zu kleine Zahl der gemessenen Teilchen ($n = 84-141$).

Das Verhältnis maximaler Durchmesser zu minimalem Durchmesser ist in drei von vier Fällen in der feineren Fraktion größer (Tab. 1). Der Unterschied ist jedoch nicht signifikant und mit einem mittleren Verhältnis 1.61 nicht charakteristisch für leistenförmige („lath-shaped“) Tonminerale. Die Generalisierung von A. INOUE et al. (1988), daß die 1M-Illite mehr leistenförmig und die 2M-Illite mehr hexagonal ausgebildet sind, trifft nicht für dieses diagenetisch-anchimetamorphe Milieu zu.

Die normalisierten Korngrößendiagramme der Illit-Chlorite weisen auf unterschiedliche und sich innerhalb einer Probe ändernde Wachstumsmechanismen hin. Wie die durch chemische Fällung von reinem „Fisher Calcite“ gewonnene Verteilung (B.H.T. CHAI, 1974) kann auch bei den diagenetischen Illiten diese als durch Nukleation oder als Spiralwachstum in den untersättigten Lösungen im Porenraum der diagenetischen Karbonate (Abb. 3, 4 und 16a) interpretiert werden. Die „1st Order“-Verteilung der Illite aus diagenetischen Tonschiefern scheint durch „surface spreading“ aus übersättigten Lösungen (Abb. 5, 6 und 16b; A. BARONNET, 1982; D.D. EBERL & B. VELDE, 1989) zu wachsen. Die normalisierten Korngrößendiagramme der anchimetamorphen Illite zeigen Übergangsstadien der Reifung an (Abb. 16c,d).

Das Dickenwachstum, berechnet nach der Warren-Averbach-Technik, scheint, wie häufig beobachtet, mit einer diagenetischen Rekristallisierung oder Nukleation als enge Verteilung zu beginnen und sich dann unter hydrothermale und metamorphe Einfluß auszubreiten (Abb. 17; A. BARONNET, 1982). Die meisten normalisierten Dickenverteilungen zeigen eine log-normale Verteilung (Abb. 18). Das ist in guter Übereinstimmung mit dem diagenetischen Wachstum in der a-b-Richtung und einem Übergang zu einer log-normalen Verteilung bei andauerndem Wachstum.

Diese „steady state“ Kornverteilung ist im Einklang mit einem „OSTWALD-Reifung“-ähnlichen Prozeß (D.D. EBERL et al., 1990) der Auflösung der feinsten Teilchen und einem gleichzeitigen Anwachsen an den größeren Tonmineralplättchen. Anschaulich ist der Mechanismus in Abb. 7 mit kleinsten sich im Stadium der Auflösung befindlichen gerundeten Illiten und in Abb. 8 mit groß gewachsenen („spiral growth“, I. SUNAGAWA et al., 1975) Illiten. Großer, euhedraler Albit und Pyrit könnte durch einen ähnlichen Mechanismus aus kleinen Vorläufern gewachsen sein.

5.2. Mineralogie und Chemie

Die Mineralzusammensetzung der Gesamtgesteine ist für Plattformkarbonate und silikatische Schüttungen durchaus im üblichen Rahmen. Bemerkenswert jedoch ist die Dominanz von Albit gegenüber von K-Feldspat in na-

hezu allen Proben mit Ausnahme von Blühnbachtal N und Lattengebirge. Das wurde bereits von G. SCHULER (1968) für den zentralen und südlichen Teil dieses Querschnittes der NKA beobachtet und als Unterschied im Herkunftsgebiet interpretiert.

Diese Vormacht in Na-Feldspat könnte als Verschiebung in der Mineralverteilung mit der Korngrößenabnahme nach SE (G. SCHULER, 1968) interpretiert werden. Ebenso beobachtete M. KRALIK (1994) in rezenten alpinen Donausedimenten in den feinsten Fraktionen eine Albitvorherrschaft im Gegensatz zu einem K-Feldspatanstieg in den gröberen Siebfraktionen. Noch wahrscheinlicher ist jedoch eine Na-Zufuhr mit hydrothermal-metamorphen Formationswässern. Das ist in Einklang mit der Beobachtung, daß der K-Feldspat in der feinsten Fraktion („ $<0,5 \mu\text{m}$ “) nur in der überlagernden diagenetischen Berchtesgadener Decke überwiegt. Eine ursprünglicher Unterschied im Herkunftsgebiet ist daher unwahrscheinlich, da laut paläogeographischer Rekonstruktion von G. SCHULER (1968) und W. GROTTENTHALER (1978) die Berchtesgadener Decke mehr oder minder nahtlos an den albit-dominierten Kalkalpensüdrand anschließen soll.

Der Kaolinitgehalt von ungefähr 2 M-% konnte nur in Tonschieferproben (Nr. 17 Rauschberg und Nr. 18 Lattengebirge) durch Infrarot Spektroskopie nachgewiesen werden (Abb. 20). Das deutet darauf hin, daß in detritisch dominiertem Tonschiefermilieu Kaolinit auch bei schwachem hydrothermale Einfluß eher erhalten bleiben kann als feinverteilt in Karbonatgesteinen.

Daß Quarz, Feldspat und Pyrit (<5 M-%) auch noch im Feinstkornbereich ($<1 \mu\text{m}$) auftritt, dürfte entweder für feinstkörnige Ablagerungsräume typisch sein, könnte künstlich beim Separationsvorgang erzeugt worden sein, oder sie entstanden authigen durch einen Art Reifungsprozeß (Auflösung und Weiterwachsen). Vermutlich spielen alle drei Faktoren eine Rolle, wobei die Autoren dem letztgenannten Mechanismus größtes Gewicht beimessen.

Das Auftreten von geringsten Mengen an Smektit (1–2 M-%) als quellende 17 Å-Zwischenschichten in der Probe Nr. 9 im Blühnbachtal N dürfte auf in oberflächennahen Tonschiefern nicht immer vermeidbare beginnende Verwitterungserscheinungen zurückzuführen sein. Warum jedoch in der schwach hydrothermal beeinflussten Karbonatprobe Nr. 16 (Rauschberg) und der diagenetischen Karbonatprobe Nr. 20 (Berchtesgadener Hochthron) Smektit nachweisbar ist und in den Proben daneben nicht, ist momentan unklar. Verwitterungserscheinungen an Tonmineralien in frischen Karbonatgesteinen sind nach Erfahrungen der Autoren unüblich.

Chlorite wurden mit einer Ausnahme (Nr. 15, Inzeller Stufen) im diagenetisch-anchimetamorphen Bereich im gröberen Feinstkornbereich („ $0,5-1,0 \mu\text{m}$ “) häufiger gefunden als im feineren („ $<0,5 \mu\text{m}$ “). Nur in den am stärksten anchimetamorph überprägten Proben am Hochkönig sind die Chlorite am häufigsten in der feineren Fraktion („ $<0,5 \mu\text{m}$ “) zu finden, was als verstärkte Neubildung von Chlorit aus phengitischen Illiten (E.V. ESLINGER & B. SELLARS, 1981) interpretiert wird. Das wird durch die negative Korrelation der b_0 -Werte (geringerer Ersatz von K durch Fe und Mg) in den Illiten mit dem Anstieg des Gesamteisengehalts (Chlorit!) in den Tonschieferproben (Abb. 22) untermauert. Der Gesamteisengehalt in den Tonschieferproben korreliert stark mit dem Chloritgehalt, was bedeutet, daß trotz des Mg-reichen Charakters (FTIR-Bande $664-677 \text{ cm}^{-1} \approx \text{Fe/Mg} = 0,1$; H. SHIROZU, 1985) der

Chlorite diese trotzdem die Hauptträger des Eisens in diesen Gesteinen sind (M. KRALIK, 1993b).

5.3. Illitkristallinität, b_0 -Werte und Intensitätsverhältnisse (Ir)

Die Illitkristallinitätsmessungen (IK) an Korngrößenfraktionen $< 1 \mu\text{m}$ sind nur eingeschränkt vergleichbar mit konventionellen Messungen an Kornfraktionen $< 2 \mu\text{m}$, die ursprünglich von B. KÜBLER (1967) verwendet wurden. Etwas größere Korngrößen ($1,5\text{--}7 \mu\text{m}$), als sie hier verwendet wurden, ergaben für die südlichsten Hochkönigproben epimetamorphe Kristallinitätswerte ($0,22\text{--}0,23^\circ$ 2 Theta; M. KRALIK, 1983a,b). Das bestätigt auch eine gleichzeitige Zunahme der Tonminerale sowohl in der a-b-Dimension als auch in der Dicke (c-Dimension \approx IK; P. NADEAU, 1987). Entweder der detritische Anteil nimmt mit der Korngröße zu und/oder diagenetische, hydrothermale und metamorphe Reifung erfaßt immer größere Korngrößen (siehe Rb-Sr-Isotopen; Abb. 26a).

Die konstant bessere IK in Illiten aus Karbonatgesteinen gegenüber Tonschiefern mag eine Kombination von höherem Kaliumangebot je Illit-Kriställchen (siehe K-, Rb- und Sr-Chemie) und verfügbarem rhomboedrischem Porenraum in Karbonaten sein, die ein verstärktes Wachstum in die c-Richtung (Dicke) ermöglichen.

Die generelle Feststellung, daß die feinsten Tonminerale bei der Dekarbonatisierung mit Säuren aufgelöst werden und daher die bessere IK der größeren Kristallite künstlich verstärkt wird (M. FREY, 1987), kann für diese experimentellen Bedingungen nicht gelten. Die Fraktion ($< 0,4 \mu\text{m}$) des diagenetischen „Estonian Illite“ (N. CLAUER et al., 1993) und eine Feinfraktion des anchimetamorphen Tonschiefers (Nr. 4) wurden mit warmer 1N HCl behandelt. Die Illitkristallinitätswerte (Grade 2 Theta) der unbehandelten gegenüber den behandelten Proben sind innerhalb des analytischen Fehlers $0,906 \pm 0,085$ vs $0,907 \pm 0,008$ und $0,292 \pm 0,014$ vs $0,304 \pm 0,012^\circ$ (2 Theta) ident.

Die negative Korrelation zwischen IK und M-% von $2M_1$ -Modifikationen wurde von einigen Autoren an $< 2 \mu\text{m}$ Fraktionen beobachtet (M. FREY, 1987). Diese Beobachtungen sind mit dieser Studie soweit im Einklang, daß die Umwandlung der 1M- zu 2M-Modifikation der Illite an der Grenze Anchizone/Epizone meist komplett ist (Abb. 23). Die Zunahme der 2M-Modifikationen mit der Korngröße wurde bereits von G. WEAVER & B.R. BROEKSTRA (1984) und J. SRODON & D.D. EBERL (1984) in anderen Tonschiefern beobachtet.

Da die diagenetisch gebildeten Illit-Phengite der unterlagernden Tirolikum-Decke und der überlagernden Berchtesgadener Decke sich im Bereich 5 bis 38 ($2M/2M + 1M$) $\times 100$ überschneiden, ist eine Kombination von detritischer Herkunft und diagenetisch schwach hydrothermal verursachten Strukturänderungen wahrscheinlich. Die negative Korrelation von IK („Dicke“) mit dem Anteil der 2M-Modifikationen ist in Übereinstimmung mit einem „OSTWALD-Reifung“-ähnlichen Prozeß; z.B. 2M-Modifikationen wachsen über 1M-„Kernen“ oder im retrograden Stadium der Temperaturabnahme wachsen 1M-Modifikationen über 2M-„Kerne“. Der hohe Prozentsatz von 1M-Modifikationen in der anchimetamorphen Tonschieferprobe (Nr. 8) sowie der geringere Gehalt in den anchimetamorphen Karbonatproben (Nr. 1 und 2) dürften unter ähnlichen Bedingungen wie die relativ niedrig-thermalen Temperaturen in den Störungszonen der San Juan Mts. (Colorado) Vulkan-

ten (D.D. EBERL et al., 1987) oder in einer tonreichen anchimetamorphen Dolomitprobe in den südlichen Appalachen (C.E. WEAVER & B.R. BROEKSTRA, 1984) gebildet worden sein. Nach den gängigen Erklärungen für die Bildung von 2M-Modifikationen (M. FREY, 1987) ist entweder die Temperatur der hydrothermalen Lösungen zu nieder, oder die chemische Zusammensetzung der Porenwässer Illite begünstigt das Wachstum von 1M-Illit-Modifikationen. Der Eisen- und Magnesiumgehalt der Illite in der Probe Nr. 8, wie auch in den Störungszonen der San Juan Mts., ist gering und deutet daher auf die Temperatur als dominierenden Kontrollfaktor hin, wie es bereits von H.S. YODER & H.P. EUGSTER (1955) und B. VELDE (1965) auf experimenteller Basis postuliert wurde. M. AMOURIC & A. BARONNET (1983) zeigten in Experimenten, daß bei Temperaturen zwischen 355°C und 502°C 1M- und 2M-Modifikationen gleichzeitig gebildet wurden. Sie führen das auf die Übersättigung der Porenlösung zurück, die ebenfalls für die Form der Modifikation von Illit-Glimmer verantwortlich sein können.

Die phengitische Zusammensetzung ($d(060) > 1,50 \text{ \AA}$; C. CIPRIANI et al., 1968) ist typisch für viele Illite (D.T. MAXWELL & J. HOWER, 1967; PADAN, 1982; J. HUNZIKER et al., 1986; N. CLAUER et al., 1993). Die prozentuelle Intensität des (001)-Peaks ($> 55\%$, REY & B. KÜBLER, 1984) gegenüber den (002)- und (005)-Peaks bestätigt ebenfalls den erhöhten Fe- und Mg-Gehalt in den Illiten (Tab. 3).

Mit Ausnahme einer Probe fallen alle b_0 -Meßwerte in den Bereich der „intermediate-pressure facies“ (Abb. 21; C.V. GUIDOTTI & F.P. SASSI, 1986). Das ist in guter Übereinstimmung mit b_0 -Werten von ($< 2 \mu\text{m}$) Illiten aus dem unterlagernden Permo-Skyth (C. LENGAUER & J.M. SCHRAMM, 1989). Sie berichten über etwas höhere ($9,02\text{--}9,04$) \AA -Werte, die durch die höhere Überlagerung erklärt werden können. Eine „low“ bis „intermediate pressure facies“ wäre in Einklang mit einer 3000–4000 m mächtigen Überlagerung einer ursprünglich größeren mächtigeren (Berchtesgadener) Decke. Die b_0 -Geobarometrie ist jedoch nicht unumstritten und wahrscheinlich nicht anwendbar in dieser Art von diagenetisch-anchimetamorpher Überprägung. Auf jeden Fall nicht anwendbar ist sie in karbonatischen Gesteinen (GUIDOTTI & F.P. SASSI, 1986).

D.D. EBERL & B. VELDE (1989) beobachteten in dem Diagramm der Illit-Intensitätsverhältnisse (Ir, J. SRODON, 1984) gegen die IK zwei generelle Trends (Abb. 24). Den ersten mit geringen IK-Werten und rasch ansteigendem Ir (quellende Zwischenschichten) nennt der Autor den „Central Alps Trend“ mit dominierend regionalmetamorphen Bedingungen. Den anderen Trend mit rasch zunehmenden IK-Werten und gering ansteigenden Ir-Werten nennt der Autor „Salton Sea Trend“, da die hydrothermalen Salton Sea Illite unter anderen diesem Trend folgen (Abb. 24). Die anchimetamorphen Illite der Nördlichen Kalkalpen gruppieren sich am Schnittpunkt beider Trends. Die „diagenetisch-hydrothermalen“ Illite der unterlagernden Tirolikum-Decke folgen dem „Salton Sea Trend“. D.D. EBERL & B. VELDE (1989) interpretieren letzteren als rasches Wachstum mit Porenlösungen, die erheblich übersättigt sind in Bezug auf Illit-Löslichkeit. Das daraus resultierende rasche Wachstum kann viele „stacking faults“ verursachen, die viele dünne röntgenkohärente Domänen in einem Tonmineral oder rauhe basale (001)-Oberflächen erzeugen. Beide Phänomene verhindern das mit dem Ir-Wert gemessene Zwischenschichtquellen (Exp.) während der Ethylenglykolbehandlung (Abb. 24). Eventuell haben auch die größeren („ $0,5\text{--}1,0 \mu\text{m}$ “) Illite der überlagernden Berchtesgadener Decke eine solche raschere diagenetische Reifung hinter sich, da sie relativ niedrige Ir-Werte zeigen (Dreiecke) und sich mit den hydrothermal-diagene-

Abb. 26. Text-Fig. 26.

a) IK gegen errechnetes Rb-Sr-Alter (Karbonat-Tonminerale) der gröberen und feineren Feinfraktionen (Karbonat od. gelaugte Fraktion – Feinfraktion) nehmen von stratigraphischen oder etwas älteren Altern in zwei verschiedenen Trendlinien ab, bis sie im anchimetamorphen Bereich einheitliche Unterkreide-Alter ergeben. IC vs apparent Rb-Sr ages. The apparent ages decrease from stratigraphic and older ages in two different trend lines until they converge in the anchimetamorphic realm to Lower Cretaceous ages.

b) IK gegen errechnetes K-Ar Alter (atmosphärisches Ar – Feinfraktion). Die Alter der gröberen und feineren Feinfraktionen nehmen mit etwas größerer Variation als im Rb-Sr-System von den stratigraphischen Altern in zwei Trendlinien ab, bis sie im anchimetamorphen Bereich einheitliche Mittelkreide-Alter ergeben.

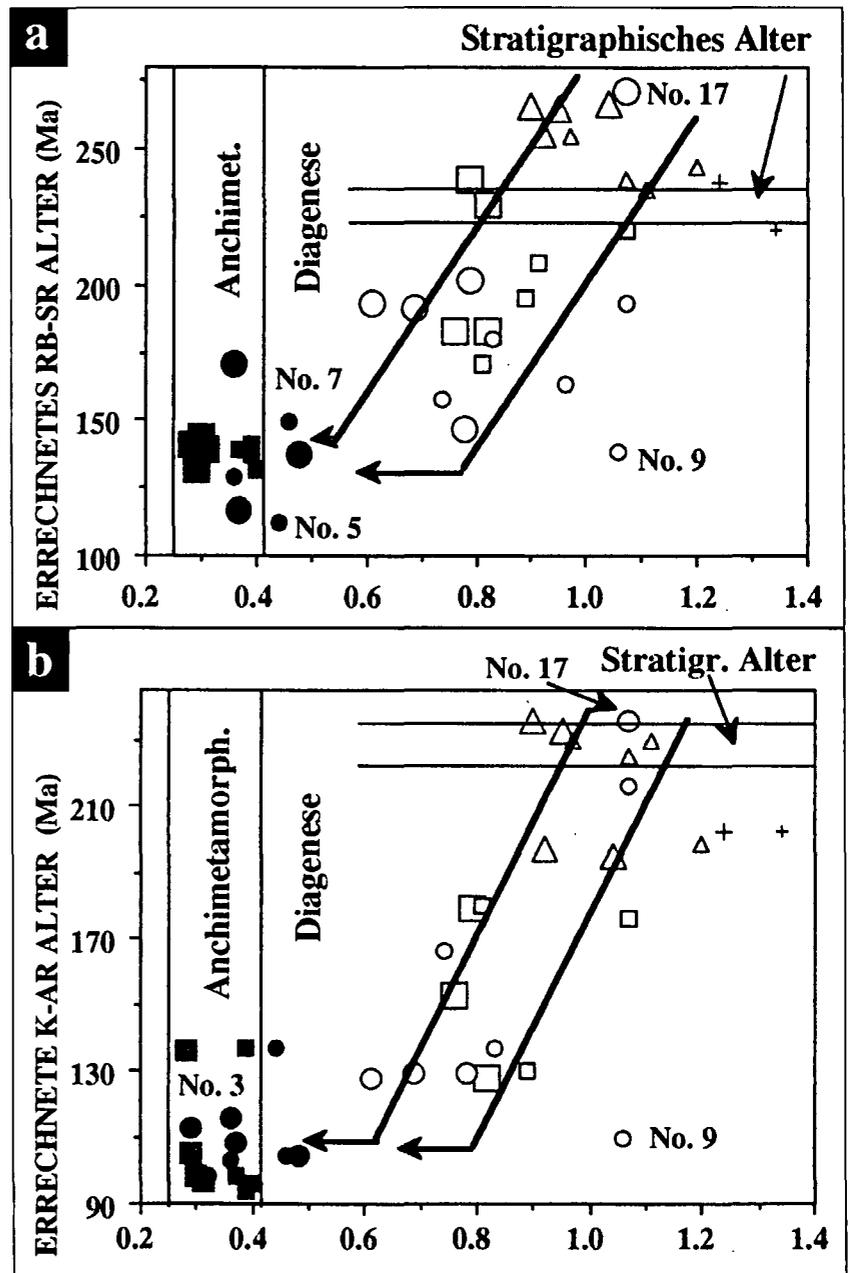
IC vs apparent K-Ar ages. The apparent ages decrease, with some more scatter than in the Rb-Sr ages, from stratigraphic ages in two different trend lines until they converge in the anchimetamorphic realm to Middle Cretaceous ages.

tischen Illiten der unteren Decke überschneiden (2–6 % Exp.) Die feineren (<math><0.5 \mu\text{m}</math>) Illite der überlagernden Berchtesgadener Exp. Decke besitzen jedoch die für diagenetische Illite erwarteten höheren Ir-Werte bzw. mit dem NEWMOD-Programm (R.C. REYNOLDS, 1980) errechneten höheren Anteil an quellenden Zwischenschichten (8–12 %).

5.4. K-, Rb-, Sr-Gehalt und Rb/Sr-K/Rb-Verhältnisse der Illite

Das bereits von BEAN et al. (1984), M. KRÁLIK et al. (1987) und H. KRUMM et al. (1988) beobachtete Phänomen, daß Illite aus Karbonatgesteinen generell niedrigere IK-Werte aufweisen als die Illite aus den unmittelbar benachbarten Ton-schiefern, geht in diesem Profil mit durchschnittlich höheren K- und Rb-Werten der Illite in den Karbonatgesteinen einher (Tab. 4; 6.03 ± 0.69 vs. 5.50 ± 0.85 M-% K und 237 ± 24 vs. 226 ± 28 mg/kg Rb). Wie bereits oben erwähnt ist jedoch ungeklärt, ob der mehr rhomboedrische Porenraum (Abb. 3–4), der zu vernachlässigende Einbau von Kalium in die Karbonatstruktur oder der relativ hohe pH-Wert (D.D. EBERL, pers. Mitt.) den Kaliumeinbau und daher dickere Illitkriställchen bei ähnlichen a–b-Dimensionen im Karbonatmilieu fördert.

Der Anreicherungseffekt insbesondere von Kalium wirkt sich auch im K/Rb-Verhältnis mit durchschnittlich 254 ± 35 für Illite aus Karbonaten und 243 ± 16 für Illite aus Ton-schiefern aus. Dieser milieuhängige Einfluß auf den Chemismus der Illite wird von einem Metamorphose- und Korngrößeneffekt überprägt. Der Sr-Gehalt nimmt mit zunehmender Metamorphose und Korngröße von durchschnittlich 26 auf 18 mg/kg ab. Das bedingt einen Anstieg des Rb/Sr-Verhältnisses von $9,5 \pm 2,1$ in den diagenetischen Illiten auf 16 ± 10 in den anchimetamorphen (Abb. 25). Dieser vom Sedimentationsmilieu abhängige Effekt



mit höchsten Sr-Gehalten im evaporitischen Ablagebereich und dem Sr-Verlust bei fortgesetzter diagenetisch-metamorpher Reifung (D.D. EBERL et al., 1990) wurde an mehr als 200 Illiten (M. KRÁLIK, 1982, 1983a,b, 1984 und unpubl.) beobachtet (Abb. 25). Das kann am besten durch Auflösung und Auskristallisation erklärt werden. Durch ungünstigen Ionenradius wird Sr von den Illiten an die Porenlösung abgegeben und soweit vorhanden K und Rb aufgenommen.

Da in den Karbonatgesteinen das in der Porenlösung vorhandene K und Rb von relativ wenigen vorhandenen Illiten aufgenommen werden kann, scheint dieser höhere Kaliumgehalt neben einem rhomboedrischen Porenraum eine ernstzunehmende Möglichkeit für dickere, besser kristallisierte Illite.

Der K- und Na-Gehalt der Illite ist vergleichbar mit dem Mittel von 24 unterschiedlichsten Illiten ($5,83 \pm 1,1$ % K und $0,18 \pm 0,16$ M-% Na, C.E. WEAVER & L.D. POLLARD, 1973) und mit den Feinfraktionen (<math><2 \mu\text{m}</math>) in den Glarus Alpen (J.C. HUNZIKER et al., 1986). Diese Gehalte scheinen charakteristisch zu sein für diagenetisch bis zu niedrig-

Proben Nr.	Rb (µm)	Sr (mg/g)	87Rb/86Sr 1)	87Sr/86Sr	2 Sigma	Modell Alter (Ma)	87Sr/86Sr angen. Initial
1 L Karb.	0.19	907.00	0.0006	0.70771	25		
1 0.5-1.0	194.00	23.20	24.4400	0.75772	41	144	.70755
1 < 0.5	131.00	24.30	15.9000	0.73845	49	137	.70755
2 L Karb.	0.66	1242.0	0.0015	0.70763	24		.70755
2 0.5-1.0	266.00	24.80	31.3600	0.76486	27	129	.70755
2 < 0.5	246.00	33.00	21.7500	0.74837	32	132	.70755
3 0.5-1.0	112.00	21.40	15.1290	0.73780	82	141	.70755
3 < 0.5	193.00	24.20	23.3450	0.75434	37	141	.70755
4 TR	176.00	42.40	12.0630	0.74327	18	130	.72100
4 L Tons.	0.70	3.03	0.6710	0.71282	83		
4 0.5-1.0	206.00	35.30	17.0600	0.75379	86	135	.72100
4 < 0.5	204.00	29.30	20.3320	0.75824	52	129	.72100
5 TR	150.00	130.00	3.3590	0.71601	35	86	.71190
5 L Tons.	0.34	2.21	0.4413	0.71256	72		
5 0.5-1.0	253.00	148.00	4.9730	0.72017	82	117	.71190
5 < 0.5	249.00	145.00	5.0060	0.71984	53	112	.71190
6 TR	132.00	194.00	1.9790	0.71534	26	165	.71070
6 L Tons.	1.74	28.60	0.1770	0.71052	46		
6 0.5-1.0	181.00	90.00	5.8560	0.72206	54	137	.71070
6 < 0.5	229.00	41.20	16.2660	0.74256	61	138	.71070
7 TR	136.00	295.00	1.3370	0.71255	34	161	.70950
7 0.5-1.0	256.00	17.90	42.3330	0.81232	92	171	.70950
7 < 0.5	260.00	14.90	51.4110	0.81850	77	149	.70950
8 L Karb.	14.80	517.00	0.0829	0.70798	57		
8 0.5-1.0	219.00	19.60	32.2690	0.77158	61	139	.70780
8 < 0.5	225.00	12.59	52.4030	0.81149	74	139	.70780
9 TR	158.00	57.90	7.9530	0.73061	32	138	.71500
9 L Tons.	1.59	3.90	0.4810	0.71517	28		
9 0.5-1.0	204.00	35.90	16.6070	0.74968	44	147	.71500
9 < 0.5	219.00	24.90	25.7390	0.76553	51	138	.71500
10 TR	172.00	46.70	10.7230	0.73961	16	181	.71200
10 L Tons	2.86	2.10	3.9410	0.72105	11		
10 0.5-1.0	182.00	32.40	16.4210	0.75661	96	191	.71200
10 < 0.5	187.00	26.00	21.0460	0.76573	51	180	.71200
11 TR	150.00	61.80	7.0870	0.72851	88	164	.71200
11 L Tons	0.61	1.79	0.9860	0.71358	38		
11 0.5-1.0	200.00	34.00	17.1820	0.75913	65	193	.71200
11 < 0.5	189.00	22.90	24.2330	0.76650	81	158	.71200
12 TR	154.00	68.00	6.5790	0.72990	16	191	.71200
12 L Tons	0.92	2.06	1.2980	0.71184	22		
12 0.5-1.0	170.00	43.50	11.3720	0.74460	88	202	.71200
12 < 0.5	153.00	28.20	15.9330	0.74899	42	163	.71200
13 L Karb		266.00					
13 0.5-1.0	198.00	13.00	45.0080	0.82493	74	183	.70755
13 < 0.5	259.00	16.70	45.5010	0.81829	52	171	.70755
14 L Karb	0.12	496.00	0.0060	0.70767	45		
14 0.5-1.0	212.00	16.00	39.1670	0.80948	56	183	.70755
14 < 0.5	249.00	21.60	33.8050	0.80109	73	195	.70755
15 L Karb	0.43	1231.0	0.0010	0.70767	18		
15 0.5-1.0	201.00	42.90	13.6950	0.75242	72	230	.70755
15 < 0.5	199.00	45.80	12.6890	0.74502	63	208	.70755
16 L Karb	0.31	324.00	0.0030	0.70751	10		
16 0.5-1.0	184.00	-46.20	11.6630	0.74712	55	239	.70755
16 < 0.5	189.00	37.60	14.7000	0.75351	33	220	.70755
17 TR	127.00	81.50	4.5250	0.72445	46	194	.71200
17 L Tons	0.96	1.40	1.9840	0.71689	57		
17 0.5-1.0	175.00	60.80	8.3930	0.74452	88	272	.71200
17 < 0.5	181.00	50.40	10.4490	0.74062	50	193	.71200
18 TR	127.00	312.00	1.1850	0.71200	36	264	.70755
18 L Tons	40.90	321.00	0.3690	0.70881	62		
18 0.5-1.0	219.00	38.50	16.6520	0.76400	61	238	.70755
18 < 0.5	215.00	28.90	21.8240	0.77568	72	220	.70755
18 < 0.5/2*	220.00	28.80	22.1240	0.77523	54	211	.70755
19 0.5-1.0	170.00	35.10	14.1450	0.76447	42	283	.70755
19 < 0.5	203.00	33.20	17.9310	0.77196	60	253	.70755
20 L Karb	2.41	261.00	0.0270	0.70766	44		
20 0.5-1.0	200.00	34.40	16.9890	0.77148	63	265	.70755
20 < 0.5	247.00	31.10	23.2490	0.79179	91	255	.70755
21 L Karb	2.12	247.00	0.0250	0.70757	34		
21 0.5-1.0	214.00	34.79	17.9990	0.77592	82	267	.70755
21 < 0.5	238.00	29.40	23.6900	0.78977	61	244	.70755
22 L Karb	2.75	242.00	0.0330	0.70765	46		
22 0.5-1.0	226.00	42.40	15.5650	0.76427	74	256	.70755
22 < 0.5	239.00	34.50	20.2120	0.77507	73	235	.70755
23 0.5-1.0	201.00	45.50	12.9330	0.74428	32	176	.71200
23 < 0.5	220.00	29.60	21.9060	0.76119	47	158	.71200

Tabelle 5.

Rb-Sr-Isotopendaten der Gesamtgesteine, Karbonate und Feinfraktionen (Illite und Chlorite) der karnischen Raibler Schichten.

1) = 2 %-Fehler; angen. = angenommenes; TR = Gesamtgestein; L = gelöst mit Kationenaustauscher; Karb. = Karbonat; Tons. = Tonschiefer.

gradig hydrothermal beeinflusste Illite mit weniger als 8 % quellenden Zwischenschichten.

Auffällig, aber nicht befriedigend geklärt ist der relativ niedrige Sr-Gehalt (13 und 16 mg/kg) und die daraus resultierenden hohen Rb/Sr-Verhältnisse der beiden hydrothermal beeinflussten größeren Fraktionen der Karbonatproben des Wimbacher Gries (Abb. 25; Nr. 13, 14).

Auf Grund der weiten Extrapolation (Chloritgehalt 0–20 M-%) kann für die Chlorite der K-, Na-, Rb- und Sr-Gehalt nur grob abgeschätzt werden. Die Chlorite beinhalten nur verschwindende Mengen an K, Na und Rb, aber zwischen 50–100 mg/kg Sr.

5.5. K-Ar- und Rb-Sr-Isotopenaustausch

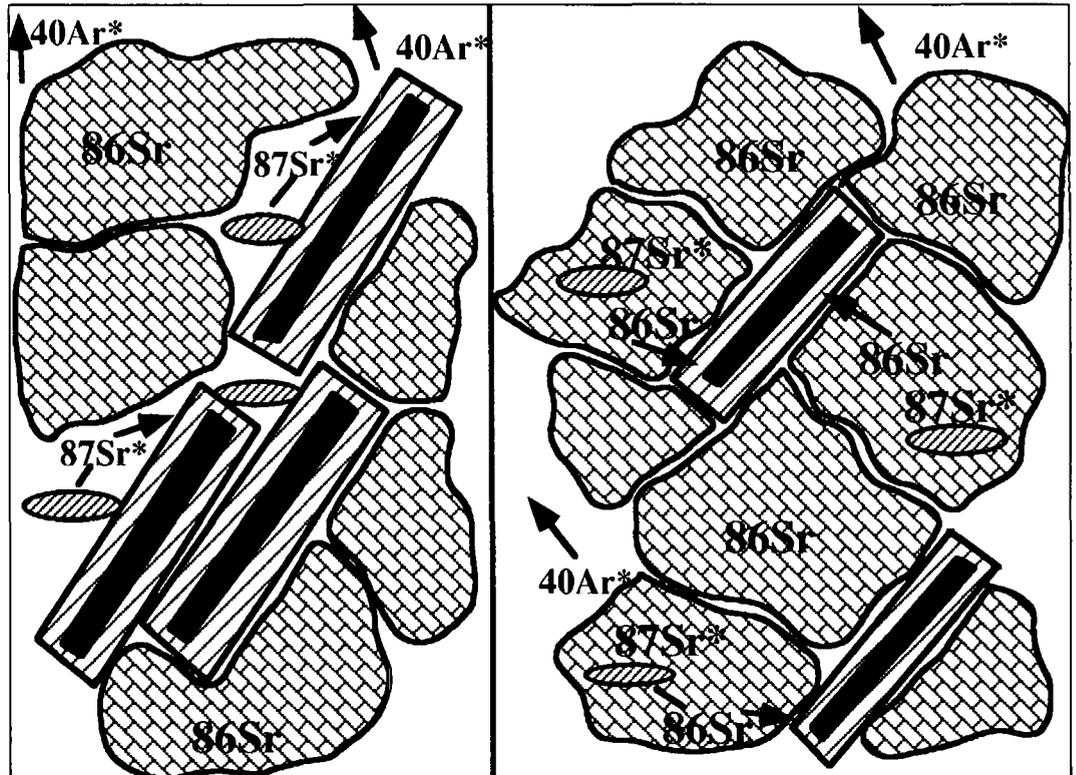
Die kontinuierliche Abnahme der errechneten Rb-Sr- und K-Ar-Alter mit gleichzeitig abnehmenden IK-Werten, das heißt mit zunehmender Dicke, muß als Isotopenaustausch während des Wachstumsprozesses interpretiert werden (Abb. 26a,b). Dieser Isotopenaustausch kann durch Kationenaustausch, Volumsdiffusion und durch Auflösung bzw. anschließender Wiederausfällung erfolgen.

Kationenaustausch erfolgt nur, solange Kationen, die nicht optimal in die Zwischenschichten passen, vorhanden sind. Um Sr allein durch Volumsdiffusion auszutauschen, bedarf es sicherlich höherer Temperaturen als sie in diagenetisch-anchizonalen Bereichen üblich sind. Ar kann jedoch schon bei niedrigeren Temperaturen (150–180°C) in Form von Diffusion ausgetauscht werden. Auflösung und Wiederauscheidung erklärt die kontinuierliche Abnahme im errechneten Alter am besten. Zusammenwachsen („coalescence“) von „alten“ Kristalliten ohne Auflösung würde nur einen sehr geringen Isotopenaustausch bewirken. Ein Prozeß ähnlich der „OSTWALD-Reifung“ kann die zwei separaten Trends der abnehmenden Alter am ehesten erklären.

Bei der Bewertung des Isotopenaustausches muß man zwei wichtige Faktoren unbedingt berücksichtigen:

1) Die hydrothermale Überprägung in der unterlagernden Decke begann vermutlich vom heutigen Süden und migrierte

Abb. 27. Text-Fig. 27. Mechanismus des $^{87}\text{Sr}^*$ - und $^{40}\text{Ar}^*$ -Austausches während der diagenetischen und schwach hydrothermalen Reifung von Schichtsilikaten. Schwarz sind die sich auflösenden (ellipsenförmig) oder überwachsenen alten Schichtsilikatanteile. Mechanism of $^{87}\text{Sr}^*$ and $^{40}\text{Ar}^*$ exchange during diagenetic and low temperature ripening of sheet silicates. Black are the dissolving (elliptic) or overgrown old sheet silicates.



langsam abkühlend nach Norden (siehe Kapitel C-O-I-Isotope in Karbonaten Kap. 5.7.). Die Abnahme der Temperatur und des migrierenden Porenwasservolumens nach Norden bewirkt einen weniger penetrativen Einfluß des Gesamtgesteins und daher eine geringere „Reifung“ der Tonminerale im Norden.

- 2) In dem Reifungsprozeß dürften die größeren Tonplättchen volumetrisch große alte Kerne mit wenig jungen Überwachsungen im Vergleich zu den schmalen sich auflösenden Partikeln haben. Gleichzeitig ist im Rb-Sr-System der Austausch mit dem Karbonatreservoir dadurch erschwert, daß die sich auflösenden Tonminerale nicht feinverteilt sondern in Aggregaten, Lamellen und Suturen d.h. in engem Kontakt mit anderen Tonmineralen auftreten. Daher wird vermutlich radiogenes $^{87}\text{Sr}^*$ der sich auflösenden Teilchen in das unmittelbar benachbarte wachsende Tonmineral eingebaut werden (Abb. 27 links), ohne mit dem Karbonatstrontium erheblich auszutauschen. Das ist in den errechneten K-Ar-Altern häufig nicht der Fall, da diese häufig in der feineren Fraktion höher sind als in der gröberen (jüngeren!; Tab. 6, Nr. 10, 11, 13, 22; Abb. 28b, 31b, 32b).

Dieser Pb-Sr-Transport nur im Mikrometer- oder Submikrometerbereich ist so erfolgreich, da er im diagenetischen und schwach hydrothermalen Milieu so extrem langsam vor sich geht, daß der Bedarf an Ionen das Angebot übersteigt. Beim K-Ar-System jedoch kann das radiogene $^{40}\text{Ar}^*$, das durch Auflösung frei wurde, rasch entweichen. Ausnahmen bilden Bereiche, die gasdicht abgeschlossen sind, wie die Ar-Überdruckzone im tonigen Scherhorizont des Wimbacher Gries (No. 12, Abb. 31b).

5.5.1. Diagenetische Zone

Die gröbere Fraktionen („0,5–1 μm “) der Proben vom Berchtesgadener Hochthron und dem Lattengebirge der überlagernden Berchtesgadener Decke zeigen noch er-

erbtes $^{87}\text{Sr}^*$ in Form von analytischen Punkten über dem stratigraphischen Alter (Abb. 28a). Die kleinere Fraktion („<0,5 μm “) ist nahezu im Gleichgewicht mit dem Karbonat zum Zeitpunkt des angenommenen stratigraphischen Alters von 223–235 Ma (W.B. HARLAND et al., 1989). Die kleinen Tonschieferfraktionen (Nr. 18) liegen sowohl im Rb-Sr- (216 Ma) als auch im K-Ar-System (203 Ma) darunter, was sich wahrscheinlich auf den häufig längeren diagenetischen Austausch in tonreichen Gesteinen zurückführen läßt (C.D. GEBELEIN & P. HOFFMANN, 1973; M. KRÁLIK, 1992).

Wenn man nicht annimmt, daß der diagenetisch gebildete Anteil und die detritische Komponente eine beliebige Mischung bilden, so kann man den ererbten radiogenen Anteil berechnen. Nimmt man für den detritischen ererbten Anteil, der vom Variszikum der Böhmischen Masse stammen könnte, ein mittleres Alter von 320 Ma (S. SCHARBERT, 1980) und für den diagenetisch neugebildeten Anteil ein Alter von 230 Ma an, so läßt sich für das Rb-Sr-System eine variszische Komponente von 9–60 % bzw. 0–28 % für jeweils die gröberen und feineren Fraktionen errechnen.

Das K-Ar-System jedoch ergibt durchgehend stratigraphische Alter, nur die Illite des dolomitischen Sparit (Nr. 21) sind etwas jünger (195–199 Ma). Zusammenfassend können die Rb-Sr- und K-Ar-Daten in zwei Richtungen interpretiert werden.

- 1) Im Rb-Sr-System sind in den Illiten <1 μm 0–60 % detritischer Anteil erhalten geblieben. Das unterschiedliche K-Ar-System hingegen verlor während der Diagenese Ar oder nahm K zu so einem Grad auf, daß der detritische Anteil aufgewogen wird und zufällige stratigraphische Alter errechnet werden.
- 2) Radiogenes $^{87}\text{Sr}^*$ wird während der Reifung in die neugebildeten Illitanteile wegen der langsamen Migrationsverhältnisse nahezu vollständig wieder eingebaut. Das ist umso wahrscheinlicher, wenn die Tonminerale räumlich in feinen Laminae und in Suturen kon-

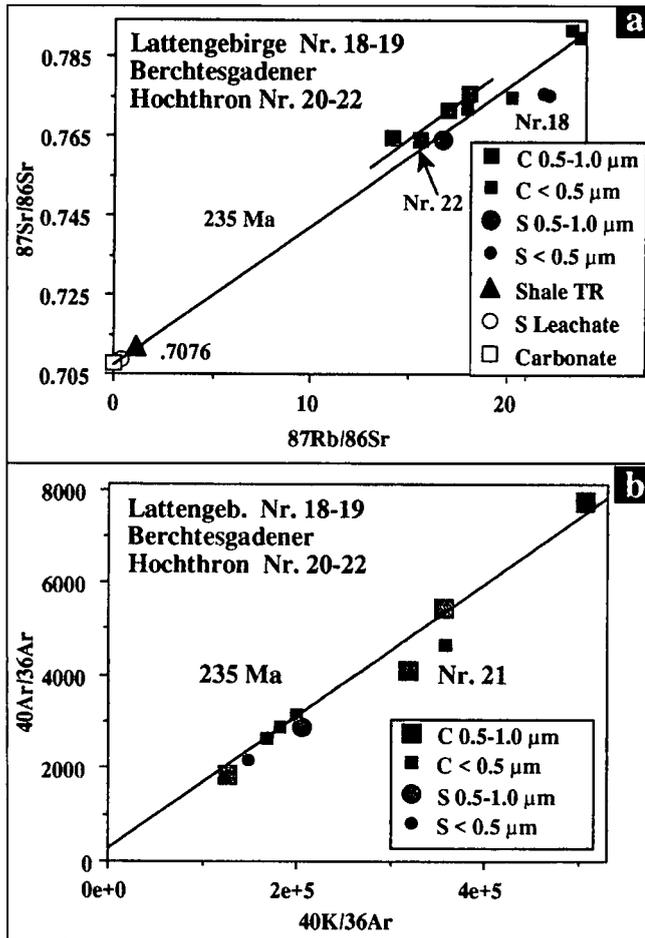


Abb. 28. Rb-Sr, $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar} - ^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Diagramme der Feinfraktionen von diagenetischem calcitischem Tonschiefer (Nr. 18) und Karbonaten (Nr. 19-22) der überlagernden Berchtesgadener Decke.

- a) Die Karbonate und die Feinfraktionen sind zum Zeitpunkt der Obertrias nahezu im Isotopengleichgewicht. Die gröberen Fraktionen enthalten ererbtes rad. ^{87}Sr . Die Illite des Tonschiefers (Nr. 18) weisen auf eine lang anhaltende Diagenese hin.
- b) Die gröberen und feineren Fraktionen sind im Einklang mit einer karnisch diagenetischen Entwicklung. Die Gründe für den länger anhaltenden Ar-Verlust in dem onkolithischen „calcite mudstone“ (Nr. 21) sind derzeit ungeklärt.

Rb-Sr, $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar} - ^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ diagrams composed of fine fractions of diagenetic calcitic clayshale (No. 18) and carbonates (No. 19-22) of the upper Berchtesgaden nappe.

a) The carbonates and the finer fractions are nearly in isotopic equilibrium at U. Triassic. The coarser fractions contain rad. ^{87}Sr in excess of the stratigraphic composition. The fine fraction of the clayshale (No. 18) indicates continuous isotopic exchange.

- b) The coarse and fine fractions are nearly in isotopic equilibrium since early diagenetic evolution. The reason of the long lasting exchange in the oncolitic calcite mudstone (No. 21) is so far unknown.

zentriert sind. Das radiogene ^{40}Ar dagegen entweicht an Korngrenzen und feinen Mikrorissen (vgl. Abb. 27), falls das ganz System nicht gasdicht abgeschlossen ist (Überschuß-Ar). Die Autoren bevorzugen die zweite Interpretation. Ein ähnlicher, sehr begrenzter Austausch zwischen Schichtsilikaten und Karbonaten wurde an der karbonatischen Pailwand-Störungszone beobachtet, die mit Serizithäutchen durchzogen ist (M. KRALIK et al., 1987).

5.5.2. Hydrothermale Zone

Beginnend vom Rauschberg am Kalkalpen-Nordrand, Inzeller Staufen, über das Wimbacher Gries und das Blühnbachtal N, erstreckt sich in der unterlagernden Tiro-

likum-Decke die Zone digenetischer Illit-Kristallinitäten ($0,68-1,07^\circ 2\text{Theta}$) und erheblich streuender Alter (129–239 Ma). Ein wesentliches Merkmal ist auch, daß in fast allen Feinfraktionen dieser Zone die errechneten Alter der gröberen und feineren Fraktion sich erheblich voneinander unterscheiden und zwischen stratigraphischem und anchimetamorphem Ereignis schwanken (Abb. 29–32). Überdies nehmen die errechneten Alter trotz der Streuung systematisch mit der IK nach Süden hin ab (Abb. 26; 35–36).

Die errechneten Rb-Sr-Alter der gröberen Feinfraktionen sind ohne Ausnahme 9–39 Ma (6–39 %) älter als die der feineren. Die errechneten K-Ar-Alter jedoch sind älter (Nr. 9; 15 %, Abb. 32b), gleich alt (Nr. 14, 16; Abb. 29b, 31b) oder sogar jünger (Nr. 10, 11, 13; 6–23 %; Abb. 31b, 32b) als die der feineren Fraktion.

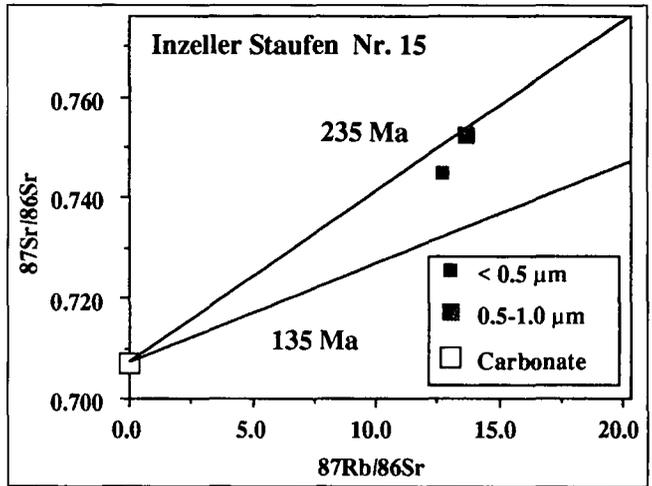
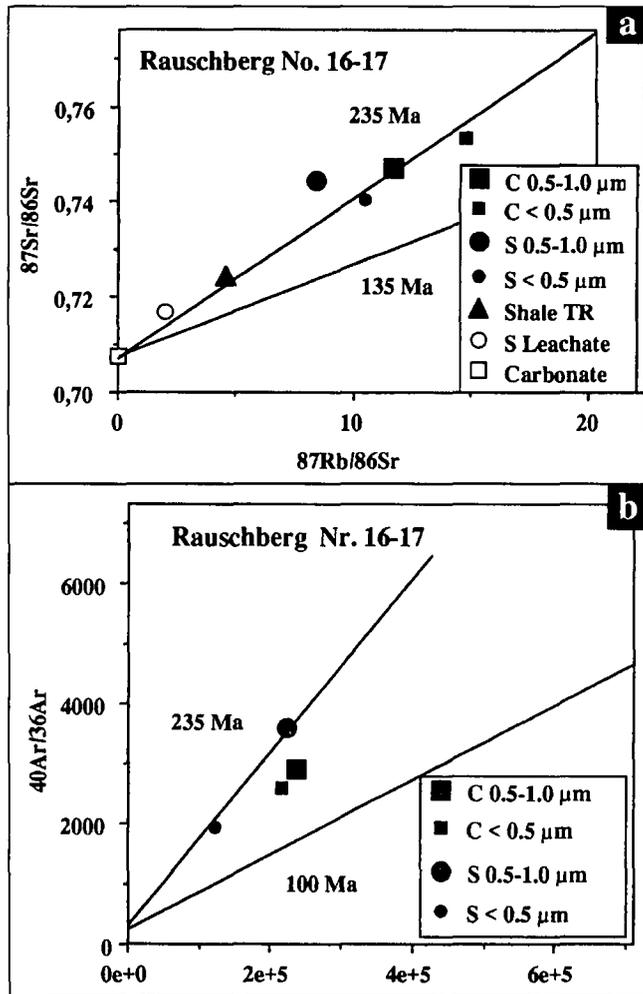
Tabelle 6.

Na-, K-Gehalt sowie die Ar-Isotopendaten und Alter der Feinfraktionen (Illite und Chlorite) karnischer Raibler Schichten.

Proben Nr. (µm)	Na (%)	K (%)	$^{40}\text{Ar}^*$ (nl)	$^{40}\text{Ar}^*$ (%)	Alter (Ma)	Fehl. (Ma)
1 0.1-1.5 1)		3.15	12.3	28.2	97	10.0
1 0.5-1.0/2	0.72	3.83	15.1	52.6	98	5.6
1 0.5-1.0/3	0.72	3.83	15.5	44.3	101	6.8
1 < 0.5	0.19	3.56	13.4	49.2	94	5.7
2 0.5-1.0	0.31	5.89	25.5	85.0	108	3.8
2 0.5-1.0/2	0.31	5.89	24.1	74.2	102	4.1
2 < 0.5	0.28	4.64	17.5	48.0	94	5.9
2 < 0.5/2	0.28	4.64	18.0	67.0	97	4.3
3 0.5-1.0	1.11	2.93	16.1	86.4	136	4.7
3 < 0.5		5.00	27.7	79.4	137	5.2
4 0.5-1.0	0.2	4.93	22.4	59.8	113	5.7
4 < 0.5		5.21	21.5	59.0	103	5.2
5 0.5-1.0		6.50	28.2	84.8	108	3.8
5 < 0.5		6.40	35.5	69.9	137	5.9
6 0.5-1.0		4.70	19.6	87.3	104	3.6
6 < 0.5		5.90	23.1	68.2	98	4.3
7 0.5-1.0	0.33	6.67	31.1	75.4	116	4.6
7 < 0.5	0.18	6.96	28.9	69.0	104	4.5
8 0.5-1.0	0.55	5.43	21.2	92.1	97	3.2
8 < 0.5	0.13	6.02	23.6	88.7	98	3.3
9 0.5-1.0	0.32	4.16	21.7	80.6	129	4.8
9 < 0.5	0.13	4.82	21.4	80.2	110	4.1
10 0.5-1.0	0.19	4.87	25.4	86.7	129	4.5
10 < 0.5	0.1	4.38	24.3	78.0	137	5.3
11 0.5-1.0	0.2	4.48	23.1	80.0	128	4.8
11 < 0.5	0.1	4.48	30.4	77.3	166	6.4
12 0.5-1.0	0.21	4.00	90.2	88.4	502	17.0
12 < 0.5	0.13	4.00	45.9	66.9	273	12.2
13 0.5-1.0	0.11	6.19	38.5	91.8	153	5.0
13 < 0.5	0.11	6.54	48.2	95.7	180	5.6
14 0.5-1.0	0.08	5.97	30.8	94.5	128	4.1
14 < 0.5		6.58	34.5	46.3	130	8.4
16 0.5-1.0	0.19	5.46	40.1	89.4	179	6.0
16 < 0.5	0.14	5.33	38.4	88.2	176	6.0
17 0.5-1.0	0.46	4.37	43.0	91.4	236	7.7
17 < 0.5	0.15	4.33	38.7	84.1	216	7.7
18 0.5-1.0	0.09	5.38	45.1	89.3	203	6.8
18 < 0.5	0.06	4.84	40.5	85.8	203	7.1
19 0.5-1.0	0.11	5.87	57.7	96.0	236	7.4
19 < 0.5	0.08	5.39	50.4	88.4	225	7.6
20 0.5-1.0	0.12	6.01	58.3	94.4	233	7.4
20 < 0.5	0.1	5.16	49.3	89.4	230	7.7
21 0.5-1.0	0.1	6.18	49.7	92.5	195	6.3
21 < 0.5	0.1	5.05	41.3	93.4	199	6.4
22 0.5-1.0	0.14	6.19	50.2	83.3	197	7.1
22 < 0.5	0.12	5.06	48.4	90.3	230	7.6

Extrem hohe errechnete K-Ar-Alter (273 und 503 Ma) der Illite aus den tektonisierten Tonschiefern des Wimbacher Gries (Nr. 12; Abb. 31) werden als Ar-Überschuß während des Illitwachstums interpretiert. Überschuß von ^{40}Ar in einem K-reichen Horizont mit intensiver Deformation und Umkristallisation ist durchaus üblich und wurde mehrfach in Störungszonen und in Zonen intensiver Deformation beobachtet (D.J. WATERS, 1976; H. FRITZ & M. KRALIK, 1987; M. KRALIK et al., 1987).

Berücksichtigt man einen maximalen analytischen Fehler von 4 % (s. Tab. 5 und 6), so kann die erhebliche Streuung der Daten durch petrographische Inhomogenitäten, durch variablen hydrothermalen Einfluß, aber vor allem durch das Phänomen der Auflösung und Ausfällung in einem „OSTWALD-Reifung“-ähnlichen Prozeß erklärt werden. In Fortsetzung der diagenetischen Prozesse migrieren die schwach hydrothermalen Lösungen mit so geringen Geschwindigkeiten, daß die Zufuhr der Ionen die kinetischen Wachstumsprozesse steuert und daher ^{87}Sr von den sich auflösenden Tonmineralen direkt in die daneben liegenden und wachsenden Schichtsilikate inkorporiert wird (Abb. 27). ^{40}Ar hingegen kann hier vielfach ganz oder



teilweise entweichen und läßt in einigen Fällen in der weiterwachsenden, gröberen Fraktion jüngere Alter errechnen als in der sich auflösenden feineren Fraktion (Abb. 31, 32).

5.5.3. Anchimetamorphe Zone

Gemäß den IK-Messungen reicht die anchimetamorphe Zone bis zur Südseite des Blühnbachtals (12 km vom Kalkalpensüdrand). Die Probenlokalität ist vom bloß hydrothermal beeinflussten Blühnbachtal Süd nur 1,6 km Luftlinie entfernt, aber geographisch liegen die Proben des Blühnbachtal Süd um über 800 m tiefer (Abb. 2). Die Alter der feineren und gröberen Fraktionen sind mit Ausnahmen im anchimetamorphen Blühnbachtal S und am Hochkönig gleich alt und variieren auch mit unterschiedlichen anchimetamorphen IK-Werten (Abb. 26a,b) nicht mehr. Die Rb-Sr- und K-Ar-Alter unterscheiden sich jedoch mit 129–144 Ma und 94–113 Ma erheblich.

Die Illite des quarzreichen und calcitischen laminierten Tonschiefers (Nr. 6, 8) bilden zwei getrennte Isochronen von 139 Ma Jahren (Abb. 33a). Die K-Ar-Daten ergeben eine Isochrone von 105 ± 4 Ma für die Tonschiefer (Nr. 6–7) und eine Trendlinie von 97 Ma für die Karbonatfraktionen (Abb. 33b). Dieser signifikante Unterschied in den Isochronenaltern deutet auf eine Überlagerung von zwei markanten Austauschmechanismen hin. Da die feineren und gröberen Fraktionen gleiche Alter innerhalb der Fehlergrenze ergeben, kann im anchimetamorphen Bereich eine rasche Reifung mit schnellem Fluidtransport angenommen werden. Das Ionenangebot überstieg den Bedarf und wurde über größere Bereiche an der Wende Jura/Kreide transportiert und in Beziehung auf ihre Isotopenzusammensetzung homogenisiert. Kontinuierlicher oder in der Mittel-Kreide verstärkt einsetzender diffusiver Ar-Verlust überprägte den bis dahin mehr fluidalen Isotopenaustausch, der aber Ende der Mittel-Kreide (100–95 Ma) rasch zu Ende ging (M. KRALIK et al., 1987).

Dieses Konzept des vorwiegend penetrativ hydrothermalen Isotopenaustausches an der Jura/Kreide-Wende und eines bis zur Mittel-Kreide reichenden diffusiven Ar-Austausches wird durch die Feinfraktionsdaten vom am Kalkalpensüdrand gelegenen Hochkönig bestärkt. Die

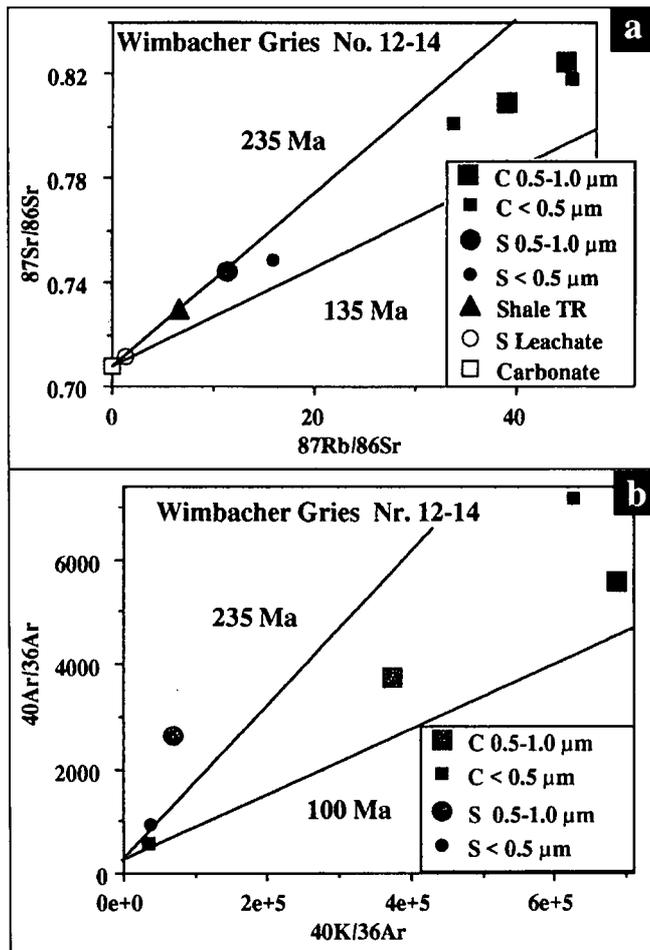


Abb. 31. Rb-Sr- und $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$ - $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Diagramme von Feinfractionen aus hydrothermal beeinflüßten tektonisierten Tonschiefern (Nr. 12) und Karbonaten (Nr. 13-14) vom Wimbacher Gries.

- a) Die Feinfractionen sind nicht im Isotopengleichgewicht.
 b) Die Feinfractionen sind nicht im Isotopengleichgewicht. Die feinere Fraktion von Probe Nr. 13 ergibt ein höheres errechnetes Alter als die größere Fraktion.

$^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$ - $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ diagrams composed of fine fractions of hydrothermally influenced tectonized clayshale (No. 12) and carbonates (No. 13-14) from Wimbacher Gries.

- a) The leachates, the coarse and fine fractions are not in isotopic equilibrium.
 b) The coarse and fine fractions are not in isotopic equilibrium. The fine fraction of sample 13 suggests an older apparent K-Ar age than the coarse fractions.

Rb-Sr-Isochrone der Karbonatfeinfractionen Nr. 1-3 (137 ± 6 Ma) und der Tonschieferfeinfractionen Nr. 4 (131 Ma) markieren das Ende des hydrothermalen Isotopenaustausches. Nur die Feinfractionen des Tonschiefers von der Mitterfeldalm (Nr. 5, Hochkönig) deuten auf einen länger andauernden Austausch bis $117-112$ Ma (Abb. 34a) hin.

Ähnlich wie im anchimetamorphen Blühnbachtal Süd ist auch am Hochkönig das K-Ar-System in den Illiten der Karbonate und Tonschiefer erst ab $104 \pm 4,2$ Ma (Nr. 1-2) bzw. 108 Ma Nr. 4-5; Abb. 34b) geschlossen. Nur die Illit-Feinfractionen des gröberkörnigen, bioklastischen „wakkestone“ (Nr. 3) und die feinere Fraktion des Tonschiefers der Mitterfeldalm (Nr. 5) erinnern noch an den hydrothermalen Unter-Kreide-Austausch, der die Illite bereits zu diesem Zeitpunkt so gut reifen (kristallisieren) ließ (s. IK-Werte), daß eine weitgehende Ausgasung während der bis zur Mittelkreide reichenden anchimetamorphen Bedingungen nicht mehr möglich war.

Das relativ jähe Ende der Ar-Diffusion aus den übrigen Illiten und Chloriten in der Mittelkreide wird auch durch

ähnliche Daten aus der unterlagernden Grauwackenzone bestätigt (M. KRALIK, 1983a,b; M. KRALIK et al., 1987).

Die errechneten Rb-Sr- und K-Ar-Alter nehmen in der unterlagernden Tirolikum-Decke von Norden nach Süden kontinuierlich ab, bis sie am Südrand der Kalkalpenbasis mittlere Alter von 113 bzw. 90 Ma erreichen (Abb. 35, 36).

Der abrupte Alterssprung in den K-Ar-Altern der Feinfractionen von ungefähr 130 Ma auf 100 Ma zwischen Blühnbachtal Nord und Süd (Abb. 36) deutet darauf hin, daß am Kalkalpensüdrand ohne intensive Durchbewegung Temperaturen von mehr als $160-180^\circ\text{C}$ bis zur Mittelkreide vorgeherrscht haben (J. HUNZIKER et al., 1986; M. KRALIK et al., 1992).

Diese Temperaturen bewirkten vermutlich über einige Millionen Jahre ohne penetrative Durchbewegung einen nahezu kompletten diffusiven Ar-Verlust.

Eine intensive, penetrative Durchbewegung in diesem karnischen Horizont hätte zumindest einen teilweisen Rb-Sr-Isotopenaustausch zwischen den feinsten Illiten ($< 1 \mu\text{m}$) und den Porenlösungen bewirkt.

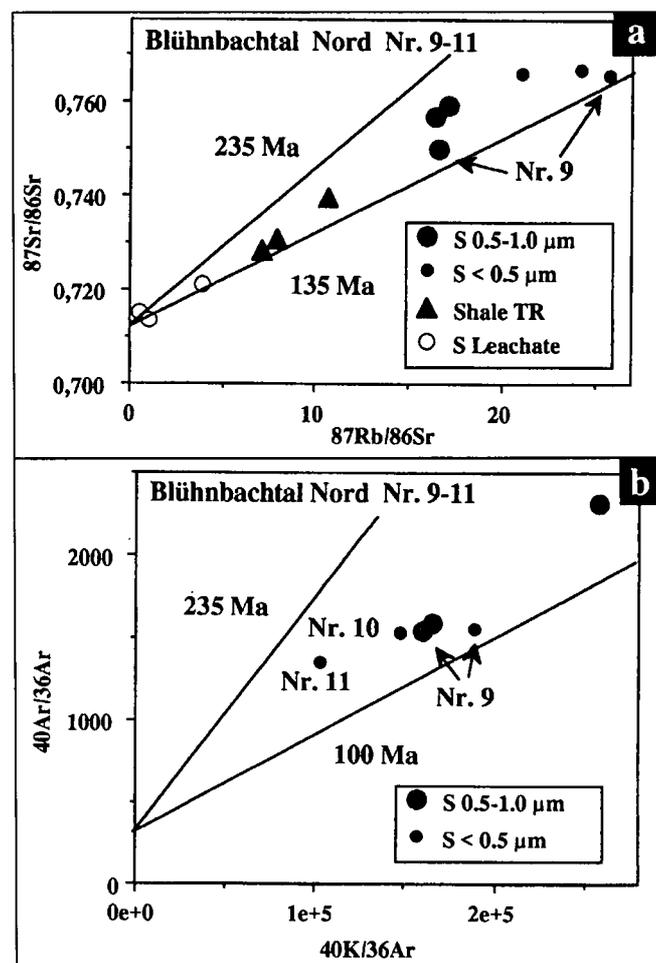


Abb. 32. Rb-Sr-, $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$ - $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Diagramme der hydrothermal beeinflüßten Feinfractionen aus Tonschiefern von Blühnbachtal N.

- a) Die feinen und größeren Feinfractionen befinden sich nicht im Isotopengleichgewicht.
 b) Die feineren und größeren Feinfractionen befinden sich nicht im Isotopengleichgewicht. Die feineren Fraktionen von Probe 10 und 11 ergeben höhere errechnete Alter als die größeren.

Rb-Sr-, $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$ - $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ diagrams composed of fine fractions of hydrothermally influenced shales from Blühnbachtal N.

- a) The leachates and the coarse and fine fractions are not in isotopic equilibrium.
 b) The coarse and fine fractions are not in isotopic equilibrium. The fine fractions of samples 10 and 11 suggest older apparent K-Ar ages than the coarse fractions.

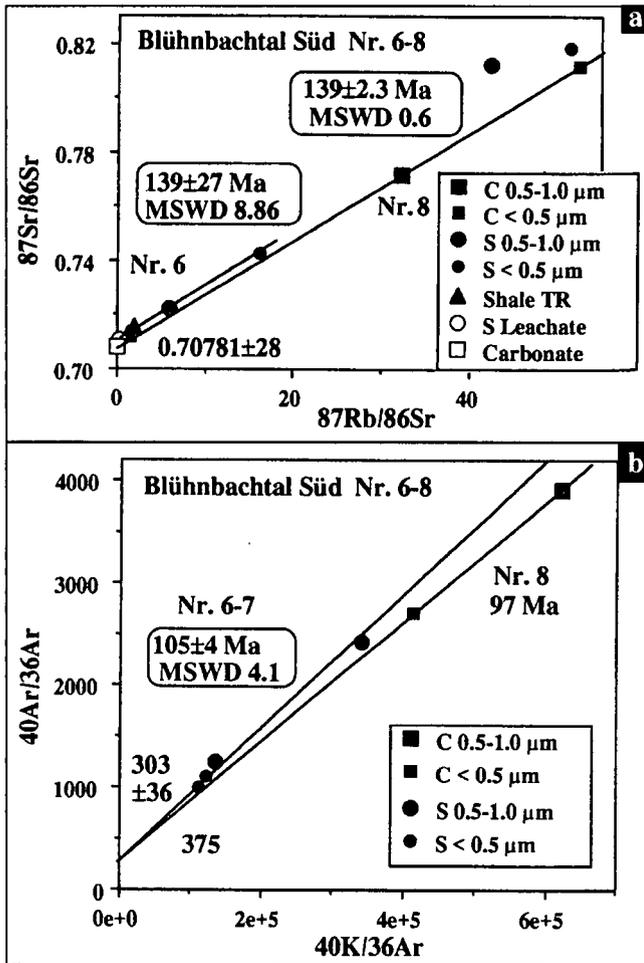


Abb. 33. Rb-Sr-, $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$ - $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Diagramme von Feinfraktionen eines anchimetamorphen Karbonatgesteines (C Nr. 8) und Tonschiefern (S Nr. 6-7) vom Blühnbachtal Süd.

- a) Die Feinfraktionen und das Karbonat der Probe Nr. 8 bildet eine Isochrone von $139 \pm 2,3$ Ma. Die Feinfraktionen und die „Leachates“ der Probe 6 bilden eine Isochrone von 139 ± 27 Ma.
 b) Die Proben 6-7 bilden eine K-Ar-Isochrone von 105 ± 4 Ma.
- Rb-Sr, $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$ - $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ diagrams composed of fine fractions of anchimetamorphic carbonate rocks (C; No. 8) and shales (S; No. 6-7) from the Blühnbachtal Süd.
- a) The fine fractions and the carbonate of sample No. 8 form an isochron of $139 \pm 2,3$ Ma. The fine fractions and the HCl-leachate of the sample Nr. 6 form an isochron of 139 ± 27 Ma.
 b) Sample No. 6-7 form a K-Ar isochron age of 105 ± 4 Ma.

5.6. Wachstumsmechanismen von Illiten

Kristallwachstum benötigt

- 1) den Antransport von Ionen (Atomen, Molekülen),
- 2) verschiedene Oberflächenreaktionen (Adsorption, Oberflächen-Nukleation, Oberflächendiffusion, Dehydratation, Ionenaustausch etc.) und
- 3) Abtransport der Reaktionsprodukte (falls vorhanden von einem Kristall (R.A. BERNER, 1980).

Da man in diesen Gesteinen die Migrationsraten des Porenwassers als gering (< 1 m/J) annehmen kann, so dürfte das Kristallwachstum von der Beschaffenheit der Oberfläche kontrolliert sein.

Als Wachstumsmechanismus für die Schichtsilikate wurden berichtet:

- 1) Oberflächennukleation.
- 2) Wachstum kontrolliert durch Dislokationen (Spiralwachstum; A.J. GRATZ et al., 1993) und aus diesen Mechanismen.

- 3) „Restructuring“ von Tetraederschichten (durch Kationenaustausch oder Oberflächendiffusion; J.C. HUNZIKER et al., 1986),
- 4) „coalescence“.
- 5) Auflösung – Wiederauskrystallisation auf einem Vorläufermineral („OSTWALD-Reifung-ähnlicher Prozeß“) (W. OSTWALD, 1900; A. BARONNET, 1982; D.D. EBERL et al., 1990).

B.H.T. CHAI (1974), A. BARONNET (1982), D.D. EBERL et al. (1990) und A. INOUE et al. (1988) beobachten nach fortgesetzter Reifung in hydrothermalen Systemen eine „log-normale“ Verteilung der normalisierten Korngrößenverteilung. Für „first order“- und „second order“-Wachstumskinetik werden hohe und niedrige Übersättigung angenommen (A. BARONNET, 1982; A. INOUE, 1988). Die experimentelle Korngrößenverteilung des Calcits der Firma Fischer (B.H.T. CHAI, 1974) ist unterschiedlich zu der „log-normalen“ Verteilung, die häufig in fortgesetzt reifenden Proben beobachtet wurde (D.D. EBERL et al., 1990). Beide konnten

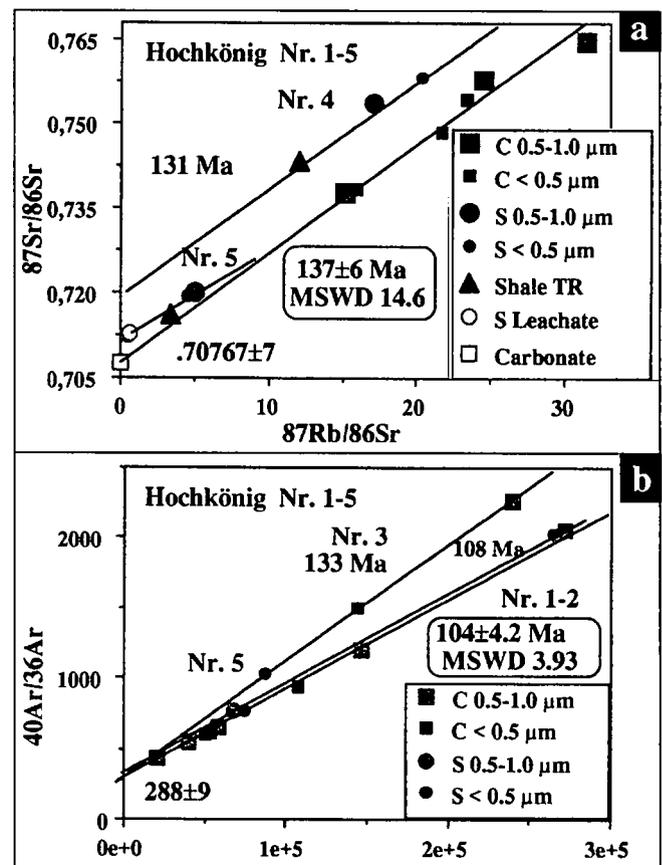


Abb. 34. Rb-Sr-, $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$ - $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Diagramme der Feinfraktionen anchimetamorpher Karbonatgesteine (C Nr. 1-3) und Tonschiefer (S Nr. 4-5) aus dem Hochköniggebiet.

- a) Die Feinfraktionen und Karbonate bilden eine Isochrone von 137 ± 6 Ma mit einem Initial von $0,70767 \pm 7$. Die Analysen des Tonschiefer Nr. 4 bilden eine Trendlinie mit einem Alter von 131 Ma.
 b) Die Proben Nr. 1-5 bilden eine K-Ar-Isochrone von $104 \pm 4,2$ Ma. Der bioklastische „wackestone“ Nr. 3 und die feinere Fraktion des Tonschiefer Nr. 5 ergeben wie die Rb-Sr-Daten ein Unterkreidealter von 133 Ma.
- Rb-Sr, $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$ - $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ diagrams composed of fine fractions of anchimetamorphic carbonate rocks (C; No. 1-3) and shales (S; No. 4-5) from the Hochkönig area.
- a) The fine fractions of the carbonate rocks and the carbonate itself form an isochron of 137 ± 6 Ma with an initial Sr-ratio of $0,70767 \pm 7$. The shale No. 4 yields a parallel trend line giving an apparent age of 131 Ma.
 b) Samples No. 1-5 form an K-Ar isochron age of $104 \pm 4,2$ Ma whereas the bioclastic wackestone No. 3 and the finer fraction of shale sample No. 5 yield, like the Rb-Sr ages, a L. Cretaceous age of 133 Ma.

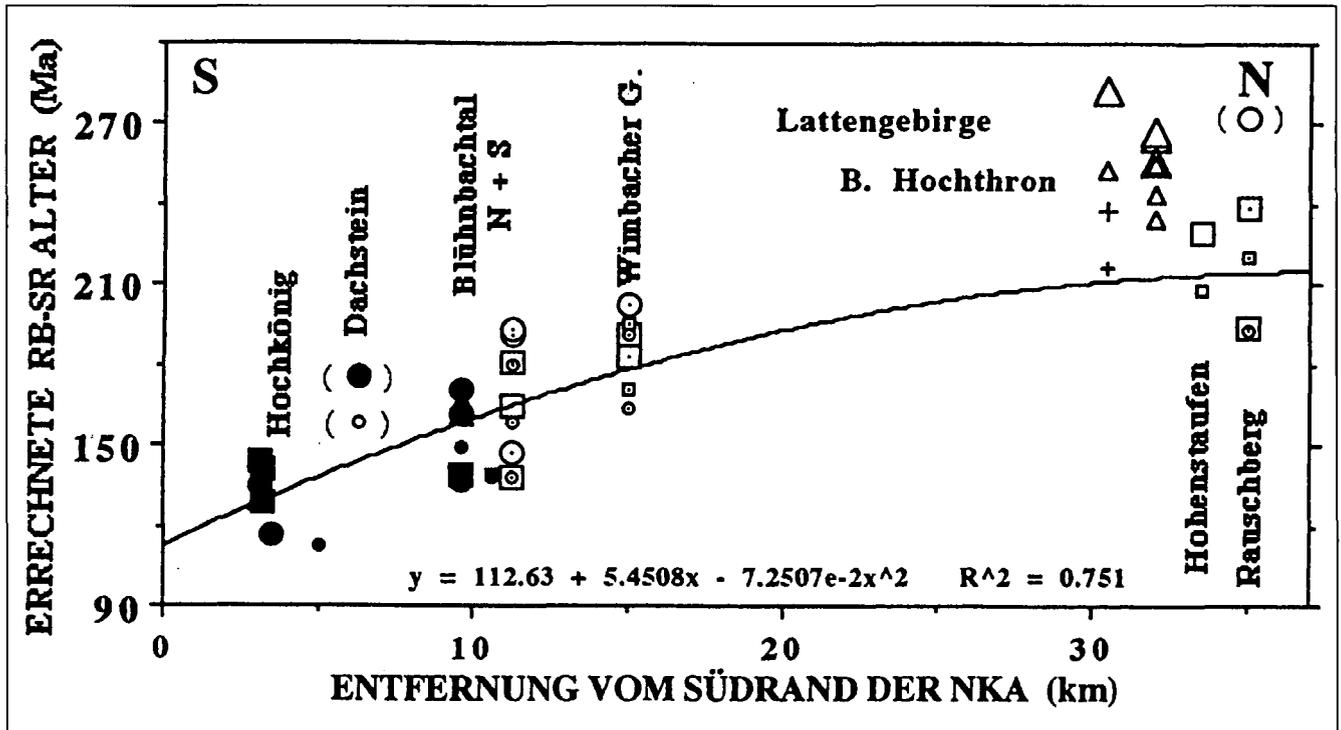


Abb. 35.

Text-Fig. 36.

Entfernung vom Südrand der Nördlichen Kalkalpen gegen die errechneten Rb-Sr-Alter.

Die Alter der Feinfraktionen in der unterlagernden Tirolikum-Decke nehmen nach Süden ab, bis an der Basis der NKA ein durchschnittliches Alter von 113 Ma erreicht wird. Die Alter der Feinfraktionen der überlagernden Berchtesgadener Decke sind gleich oder etwas höher als das stratigraphische Alter des Karn.

Distance from the southern edge of the Northern Calcareous Alps vs. apparent Rb-Sr ages.

The apparent Rb-Sr ages from the underlying nappe decrease from North to South until they reach a mean age of 113 Ma at the base of the NKA. The apparent ages of the overlying nappe are slightly higher or equal to the stratigraphic ages (223-235 Ma).

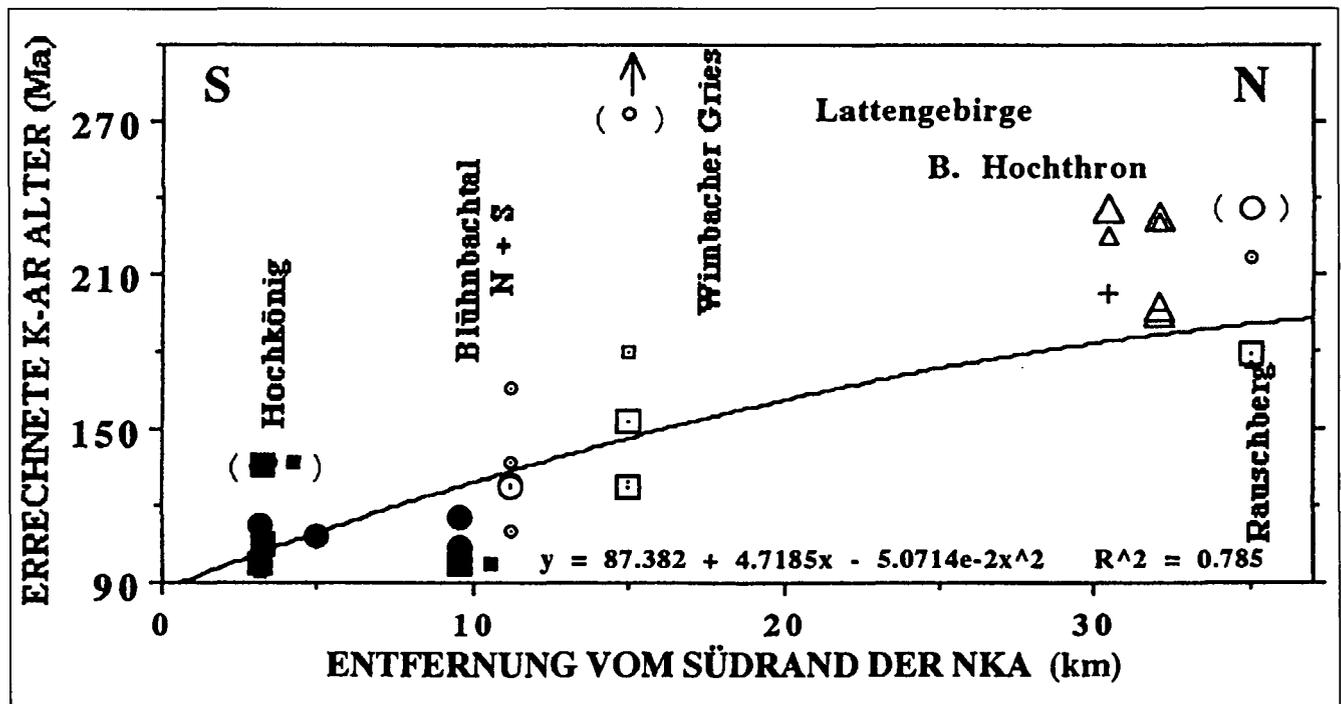


Abb. 36.

Text-Fig. 36.

Entfernung vom Südrand der Nördlichen Kalkalpen gegen errechnete K-Ar-Alter.

Die Alter der Feinfraktionen in der unterlagernden Tirolikum-Decke nehmen kontinuierlich nach Süden hin ab. Das wird abrupt zwischen Blühnbachtal Nord und Süd unterbrochen. Ab hier scheint Ar-Diffusion der dominierende Austauschfaktor zu sein. Die K-Ar-Alter der Feinfraktionen der überlagernden Berchtesgadener Decke sind nahezu zeitgleich mit dem stratigraphischen Alter (223-235 Ma).

Distance from the southern edge of the N. Calcareous Alps vs. apparent K-Ar ages.

The apparent K-Ar ages in the underlying nappe decrease continuously from North to South. This is abruptly interrupted between Blühnbachtal Nord and Süd, where Ar-diffusion starts as the dominant exchange factor. The apparent ages of the overlying nappe are more or less equal to the stratigraphic age (223-235 Ma).

Tabelle 7.
Geochemie der karnischen Kalksteine und der gelaugten (mit Dolomit angereicherten) Proben normalisiert auf den reinen Karbonatgehalt.
1) 5x gelaugt mit 1 % HCl.
2) Ausgebohrt aus dem Handstück.
Anal.: P. DOLEZEL, M. KRALIK & W. PAPESCH.

Proben-Nr.	Calcit (%)	Dolomit (%)	$\delta^{13}C$ (‰ PDB)	$\delta^{18}O$ (‰ SMOW)	Sr (mg/kg)	Mn (mg/kg)
1	93	7	3.30	25.54	1002	175
2	89	11	1.75	24.01	1387	354
2 1% HCl ¹⁾	84	16	2.09	25.77	990	
3	99	1	2.60	24.39	1220	139
7	82	18			1275	619
8	94	6	1.47	20.75	1425	885
8 1% HCl ¹⁾	85	15	0.61	18.48	1820	
13	35	65	3.69	28.46	288	439
13 MATRIX ²⁾	43	57	3.48	28.70	260	
13 OOLITHE ²⁾	76	24	3.07	27.58	370	
14	94	6	3.20	27.50	510	145
15	86	14	4.26	26.78	1056	87
15 1% HCl ¹⁾	69	31	3.44	26.04	840	
16	95	5	2.51	25.36	400	329
18	85	15			353	512
19	3	97	1.82	29.50	191	632
20	97	3	2.84	29.17	281	367
21	95	5	2.82	29.76	310	190
22	87	13	2.59	29.29	276	758

jedoch noch nicht durch Experimente eindeutigen Wachstumsmechanismen zugeordnet werden.

Die Illite der diagenetischen Tonschiefer Probe (Nr. 18) gleichen in der a-b-Dimension einer „first order“-Verteilung. In der Dicken-Verteilung wird ein Übergang von „log-normaler“ Verteilung zu „first order“-Verteilung erreicht (Abb. 16b, 18). Als Interpretation ist ein authigenes Wachstum in einem übersättigten Milieu gerechtfertigt.

Der authigene Illit im Karbonat scheint auf Grund der „log-normalen“ Verteilung in Anlehnung zu den Untersuchungen von D.D. EBERL et al. (1990) ein Produkt von kontinuierlicher diagenetischer Reifung zu sein.

Im anchimetamorphen Bereich haben sich die gröberen Fraktionen sowohl in Karbonat- als auch in Tongesteinen weiter entwickelt als die feineren Fraktionen. In der a-b-Dimension zeigen sie einen Übergang von „1st oder 2nd order“-Kinetik zu „Fisher Calcite“-Verteilung und letzt-

endlich zur log-normalen Verteilung (Abb. 16c,d). Die „Dicken-Verteilung“ der anchimetamorph am stärksten überprägten Proben Nr. 3 und 2 nähert sich oder entspricht einem Übergang von einer „Fisher Calcite“- zur „log-normalen“ Verteilung (Abb. 18). In der Probe Nr. 1, die der Lokalität der letztgenannten Proben entspricht, wurden in den SEM-Fotografien „OSTWALD-Reifungs-ähnliche“ Phänomene beobachtet (Abb. 7, 8).

Die in allen Aspekten überzeugendste Interpretation ist die der diskontinuierlichen Reifung im diagenetisch-hydrothermalen Bereich bei teilweise unmittelbarem Einbau von rad. ⁸⁷Sr* in die weiterwachsenden Kristalle. Argon-40 entgast jedoch in den meisten Fällen aus den sich auflösenden Kristallen, ohne in die größeren, weiterwachsenden eingebaut zu werden (Abb. 27). Ältere, etwa gleich alte und jüngere Alter der feineren Fraktion gegenüber der gröberen Fraktion deuten auf variable Verhältnisse von alten Kernen und jüngerem Aufwuchs bzw. Transfer von radiogenen Isotopen während „OSTWALD-Reifungs-ähnlichen“ Prozessen hin.

Im Blühnbachtal Süd und am Hochkönig stiegen oder hielten die Temperaturen genügend hoch an, um bei verschwindendem Rb-Sr-Lösungsumsatz eine vollständige Ar-Entgasung der diagenetisch bis hydrothermal „gereiften“ (kristallisierten) Illite während oder bis zur Mittelkreide (100–95 Ma) zu erreichen. Nur die Illite in dem bioklastischen „wackestone“ (Nr. 3) wurden durch die vermutlich bessere Zirkulation während der intensiveren Karbonatrekristallisation schon durch die hydrothermalen Lösungen soweit „gereift“, daß die Aktivierungsenergie für Ar-Diffusion nicht erreicht wurde und das K-Ar-System, wie das Rb-Sr-System, seit dem Ende der hydrothermalen Phase Wende Jura/Kreide (136–137 Ma) geschlossen blieb.

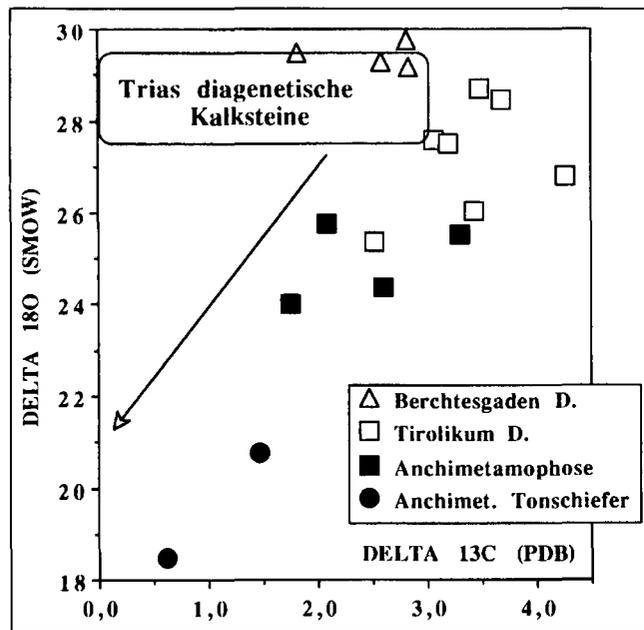


Abb. 37. $\delta^{13}C$ gegen $\delta^{18}O$ der karnischen Kalksteine und die HCl-gelaugten (Dolomit-angereichert) Proben.

Diagenetische Triassische Kalksteine und Trendpfeil der Diagenese nach J. VEIZER & J. HOEFS (1976). Die hydrothermal beeinflussten Kalksteine der Tirolikum-Decke sind in ^{13}C angereichert, nehmen aber zur Anchimetamorphose hin in ^{13}C und ^{18}O ab.

$\delta^{13}C$ vs. $\delta^{18}O$ of the Carnian limestones and HCl-leached (dolomite enriched) samples.

Diagenetic Triassic limestone and "diagenetic" trend-arrow according to J. VEIZER & J. HOEFS, 1976). The hydrothermal influenced limestones of the underlying Tirolikum nappe are enriched in ^{13}C , but decrease toward the anchimetamorphism in ^{13}C and ^{18}O .

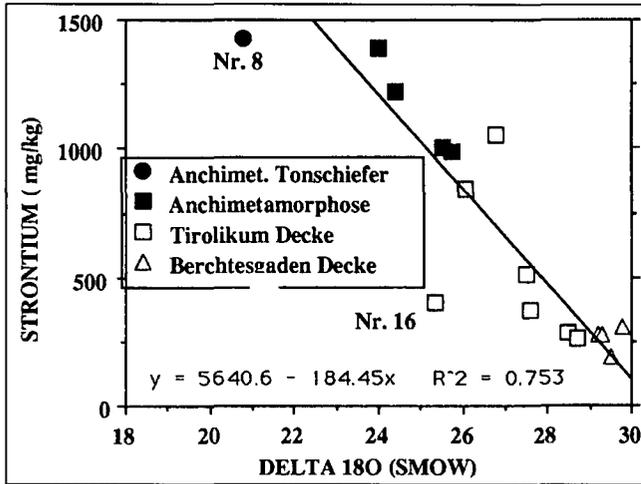


Abb. 38. $\delta^{18}\text{O}$ gegen Sr-Gehalt der karnischen Kalksteine und der HCl-gelagten (Dolomit-angereicherten) Proben. Die hydrothermal beeinflussten und in Fortsetzung die anchimetamorphen Kalksteine der überfahrenen Tirolikum-Decke reichern sich mit abnehmenden $\delta^{18}\text{O}$ -Werten an Sr an. $\delta^{18}\text{O}$ vs. Sr-content of the Carnian limestones and HCl-leached (dolomite enriched) samples. The hydrothermal influenced and anchimetamorphic limestones of the underlying Tirolikum nappe decrease in ^{18}O by simultaneous Sr enrichment.

5.7. Karbonat-Isotopengeochemie

Während die diagenetischen Karbonatproben der überlagernden Berchtesgadener Decke in den Bereich der triassischen Kalksteine fallen (J. VEIZER & J. HOEFS, 1976), sind die „hydrothermal“ beeinflussten Kalksteinproben der unterlagernden Tirolikum-Decke in dem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert auf 3.1 bis 4.0 angereichert (Tab. 7; Abb. 37). Die $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte nehmen zur Anchimetamorphose hin ab und sind am stärksten abgereichert in den Karbonaten des anchimetamorphen Tonschiefers in Blühnbachtal Süd. Der Einfluß von hydrothermalen Stoffverschiebungen in der unterlagernden Tirolikum-Decke manifestieren sich in der

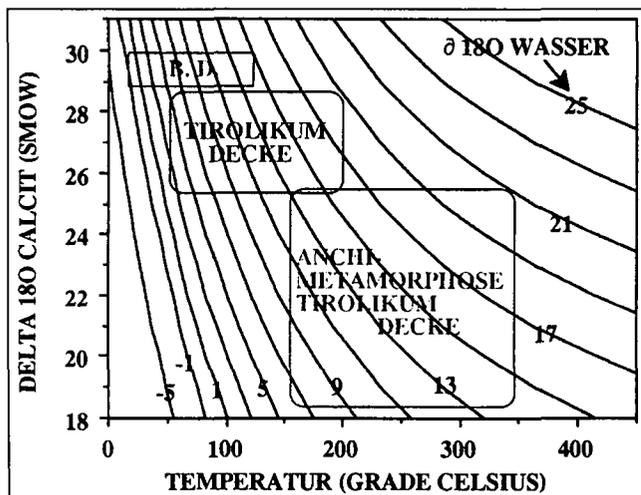


Abb. 39. $\delta^{18}\text{O}$ von Formationswässern im Gleichgewicht mit $\delta^{18}\text{O}$ von Calcit berechnet bei verschiedenen Temperaturen (G. FRIEDMAN & J. O'NEIL 1977). Maximale Temperaturbereiche der Kalksteine der überlagernden Berchtesgadener Decke (B.D.), der hydrothermalen und metamorphen Kalksteine deuten auf einen Austausch mit ^{18}O -reichen Formationswässern. $\delta^{18}\text{O}$ of formation waters in equilibrium with $\delta^{18}\text{O}$ of calcite calculated at variable temperatures. Even extreme temperature ranges of hydrothermal influenced and metamorphosed limestones indicate exchange with ^{18}O enriched formation waters.

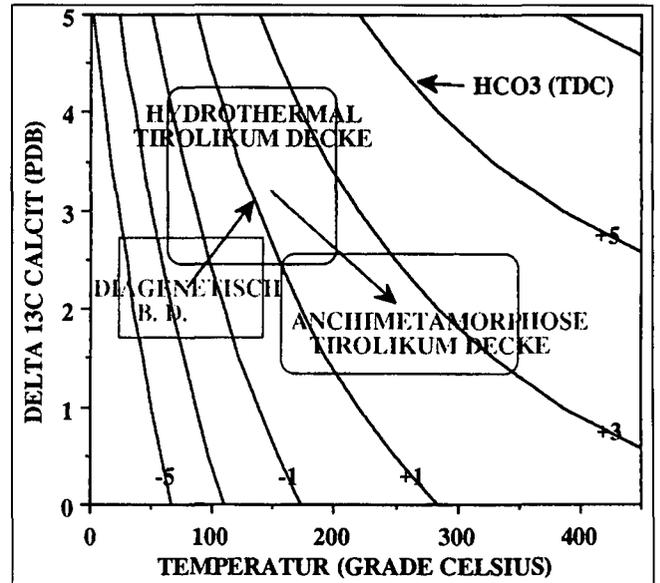


Abb. 40. $\delta^{13}\text{C}$ von gesamt gelöstem Kohlenstoff (TDC) in Formationswässern im Gleichgewicht mit $\delta^{13}\text{C}$ von Calcit berechnet bei verschiedenen Temperaturen (DEINES et al., 1974). Aufgrund vermutlich hoher pH-Werte wird HCO_3 als dominierende Kohlenstoffquelle angenommen. Die hydrothermal beeinflussten und metamorphen Kalksteine der unterlagernden Tirolikum-Decke haben wahrscheinlich mit ^{13}C -angereicherten Formationswässern ausgetauscht. $\delta^{13}\text{C}$ of total dissolved carbon (TDC) in formation waters in equilibrium with $\delta^{13}\text{C}$ values of calcite calculated at variable temperatures. HCO_3 can be assumed as main carbon source due to probably high pH values. The hydrothermal influenced and metamorphosed limestones of the underlying Tirolikum nappe seem to have exchanged with ^{13}C enriched formation waters.

unüblichen negativen Korrelation von $\delta^{18}\text{O}$ -Abnahme und Sr-Anreicherung. Der Sr-Gehalt steigt von in diagenetischen Kalksteinen üblichen Werten von 280–310 mg/kg auf über 1000 mg/kg in den anchimetamorphen Proben an (Abb. 38).

Nimmt man für die diagenetischen Kalksteine der überlagernden Berchtesgadener Decke die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte und einen extremen Temperaturbereich von 30 bis 130°C an, so wurden die Calcite nach der Gleichgewichtsgleichung von G. FRIEDMAN & J. O'NEIL (1977) in Kontakt mit Meerwasser oder etwas angereichertem Meerwasser gebildet (Abb. 39; B.D.). Für die Calcite der hydrothermal beeinflussten Kalksteine (50–200°C) und der anchimetamorphen Kalksteine (150–350°C) muß eine Bildung aus ^{18}O angereicherten Formationswässern von $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) +3 bis +18 bzw. +7 bis +20 angenommen werden (Abb. 39).

Ebenso können unter der Annahme, daß in einem Karbonatmilieu mit hohen pH-Werten HCO_3 die dominierende gelöste Kohlenstoffquelle ist (R.G.C. BATHURST 1971), die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des gelösten Kohlenstoffs im Gleichgewicht mit Calcit bei verschiedensten Temperaturen berechnet werden (DEINES et al., 1974). Auch bei Annahme extremer Austauschtemperaturen muß gegenüber den diagenetischen Kalksteinen der Berchtesgadener Decke, ein Austausch von mit ^{13}C -angereicherten Formationswässern in den hydrothermal beeinflussten Kalksteinen der unterlagernden Tirolikum-Decke stattgefunden haben (Abb. 40). Im anchimetamorphen Anteil der Tirolikum-Decke hat der temperatur-abhängige Fraktionierungsfaktor ^{13}C in den Kalksteinen abgereichert (K. EMRICH et al., 1970). Andererseits könnten, auch wenn der organische Anteil in diesen Karbonaten gering ist (<0.1 M-%), wenige Prozent Methan in den Formationswässern eine Fraktionierung des schwereren Kohlenstoffs in die umkri-

stallisierenden Karbonate bewirken, wie bereits bei H. OHMOTO (1972) demonstriert wurde. Vielleicht auch kommen in diesem schwach thermalen Bereich von 50–200°C beide Mechanismen zur Anreicherung an ^{13}C in den umkristallisierten Karbonaten zum Tragen.

Bis jetzt gibt es noch keine hochauflösende Analyse der $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse im Meerwasser der Obertrias. BURKE et al. (1982) schließen aus ihren Messungen auf eine Variation von 0.70755–0.70770 für Obertrias-Meerwasser. Die $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse der diagenetischen Kalksteine der überlagernden Berchtesgadener Decke variieren zwischen 0.70757–0.70766 (normalisiert auf ein NBS 987-Verhältnis von 0.71022 [H. ELDERFIELD, 1986: 0.70767–0.70776]). Etwas höhere Obertrias-Werte empfiehlt G. FAURE et al. (1978) von den lombardischen Alpen (0.70776–0.70791). E.N. NEWTON et al. (1990) fand vergleichbare Werte von dem Anisischen Latemarkalkstein in den Dolomiten (0.70755–0.70786). Die hydrothermal und metamorph überprägten Proben der überfahrenen Tirolikum-Decke, die erheblich an Sr angereichert sind, zeigen keine signifikante An- oder Abreicherung in rad. $^{87}\text{Sr}^*$ (0.70751–0.70771). Unter der Trias vorkommende Permische Sr-reiche Evaporite (0.7068–0.7071 Prof. HOLSER, pers. Mitt.) und Tonschieferkomponenten (Laugung: 0.7125–0.7169) könnten sich ausgeglichen haben.

Aus Gründen der Massenbilanz wäre jedoch eine Erklärung mittels Zirkulation und einer Strontium-Stoffverschiebung innerhalb oder lateral der triassischen Schichtfolge vorzuziehen. Diese ginge ohne intensiven oder nennenswerten Kontakt mit dem unterlagernden Kristallin oder den Grauwackenschiefern bzw. den zwischengelagerten Tonschiefern vonstatten. Die Mangengehalte der Kalksteine der überlagernden Berchtesgadener Decke sprechen mit einer Ausnahme für ein offenes diagenetisches System (357–768 mg/kg). Der relativ geringe Mn-Gehalt (87–439 mg/kg) in den hydrothermalen bis anchimetamorphen Karbonaten widerspricht jedoch ebenfalls einem extensiven Austausch mit kristallinen oder tonreichen Gesteinen.

Der Chemismus der Karbonate ist abhängig von der Konzentration und dem Verteilungskoeffizienten der Ionen in den Porenwässern, in deren Kontakt die Ausfällung oder Umkristallisation stattfindet. Aufgrund des Verteilungskoeffizienten von Sr ($D \approx 0.03$), Mg ($D = 0.013–0.06$) und Na ($D \approx 2.5 \times 10^{-5}$) sowie der temperaturabhängigen Fraktionierungsfaktoren für $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (J. VEIZER, 1983) wird bei jeder Auflösung und Wiederausfällung Sr, Mg, Na, ^{18}O und ^{13}C im Porenwasser angereichert. Mangan wird bei einem Fraktionierungsfaktor von $D = 5.4–30$ angereichert, was den Schluß nahelegt, daß Mn besonders in den hydrothermalen und anchimetamorphen Wässern kaum vertreten war. Auch Mg muß gegenüber Ca stark ab-

gereichert gewesen sein ($\text{Mg}^{++}/\text{Ca}^{++} \leq 0.1$), da bei Meerwasserzusammensetzung ($\text{Mg}^{++}/\text{Ca}^{++} = 5.1$) schon bei niedrigen Temperaturen und bei meteorischen Wässern ($\text{Mg}^{++}/\text{Ca}^{++} = 0.8$) auch bei Temperaturen von 100–200°C Dolomit gebildet wird (E.N. WILSON et al., 1990). Eine detaillierte Modellkalkulation der Karbonatchemie erfolgt bei M. KRALIK (in Vorbereitung).

Diese Stoffverschiebungen in der unterlagernden Tirolikum-Decke ist am besten in Einklang mit einer Umkristallisation, Dolomitisierung oder vielleicht auch Dekarbonatisierung (S.D. McDOWELL & J.B. PACES, 1985) in der am stärksten metamorphisierten und jetzt bereits erodierten Südfortsetzung der 1000–2000 m mächtigen Trias-Karbonatformation. Bei abnehmender Temperatur, Konzentration und Zirkulation wandern Formationswässer angereichert an Ca^{++} , Sr^{++} , Na^+ aber auch an ^{18}O und ^{13}C lateral nach Norden (Abb. 41). Durch kontinuierliche Umkristallisation änderte sich jedoch die Ionen- und Isotopenzusammensetzung stetig.

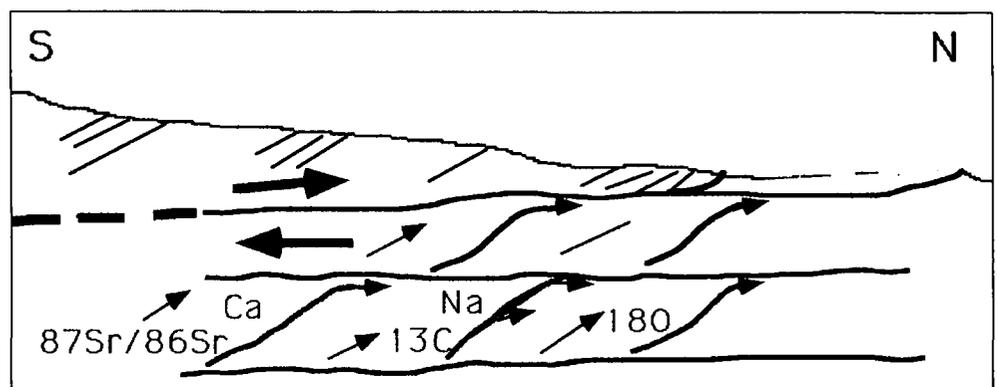
Im Miniaturmaßstab wurden ähnliche Phänomene, wie sie im Großen in dem Profil durch die Kalkalpen stattfanden, bereits beschrieben. In der Abfolge der Zemente wurde ein plötzlicher Sr-Anstieg der sonst kontinuierlichen Abnahme dieses Elementes mit einer gleichzeitigen $\delta^{18}\text{O}$ -Ab- und $\delta^{13}\text{C}$ -Zunahme im dem letzten „blocky“ Zement beobachtet (I.A. MIRSAI & H. ZANKL, 1979). Ebenso fanden I. HUTCHEON et al. (1985) in den Unterkreide-Zementen des Hibernia-Feldes (Neufundland) Sr-Konzentrationen von 1000–3000 mg/kg, die ebenfalls negativ mit den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten korrelieren.

5.8. Regionalgeologische Interpretation

Die hydrothermale penetrative Überprägung der gesamten überfahrenen Tirolikum-Decke endete an der Wende Jura/Kreide (130–140 Ma). Die Dauer dieser hydrothermalen Aktivität sowie frühere hydrothermale Pulse können aus diesen Daten nicht abgeleitet werden. Diese hydrothermale Überprägung kann durch zwei Mechanismen erklärt werden:

- 1) Während fortlaufender Krustenausdünnung im Zusammenhang mit der Öffnung des W-Endes der Tethys (W. FRISCH, 1979; P. FAUPL & E. POBER, 1992) steigen Lösungen und damit Temperatur an tiefgreifenden Störungszonen rasch empor. Der Transport der Berchtesgadener Decke über das Tirolikum fand noch früher als angenommen statt oder ging später ohne merklichen Isotopenaustausch in den Karbonaten und Tonmineralien der unterlagernden Decke vor sich.
- 2) Oder nach einer lang andauernden Periode der Krustendehnung (W. FRANK, 1987; R. LEIN, 1987; E. MAR-

Abb. 41. Text-Fig. 41. Modell einer lateralen Porenwassermigration in der überfahrenen Decke. Umkristallisationen der Karbonate im diagenetisch-anchimetamorphen Bereich bewirken eine Konzentration von Ca, Na und Sr sowie ^{13}C und ^{18}O in diesen Porenwässern. Model of lateral pore water migration under the upper nappe. Recrystallization of carbonates in the diagenetic-anchimetamorphic zone causes enrichment of Ca, Na and Sr as well as ^{13}C and ^{18}O in these pore waters.



TON, 1993) und des erhöhten Wärmeflusses während des Jura begann die Einengung des Untergrundes der NKA an der Wende Jura/Kreide. Das geht mit der Bildung von übergleitenden oder überschobenen Decken und hydrothormaler Aktivität im Untergrund einher (M. KRALIK et al., 1987). Die überfahrende Berchtesgadener Decke bildet eine Art „Deckel“. Aus diesem Grund wandern durch erhöhte Temperaturen und durch gleichzeitige Deformation Formationswässer und Tonmineralwässer der bloß diagenetisch verfestigten Sedimente mehr oder minder lateral (M.A. ETHERIDGE, 1983) als hydrothormaler Puls durch die unterlagernden Trias-Karbonate des Tirolikums. Ähnliche hydrothermale Fronten in Richtung von Deckenüberschiebungen, im Zusammenhang mit Erz- und Kohlenwasserstofflagerstättenbildungen, wurden von C.M. BETHKE & S. MARS-HAK (1990) für das Variszikum der Appalachen und die alpinen Rocky Mountains vorgeschlagen.

L. HEER (1982) und E. MARTON (1993) weisen darauf hin, daß auf Grund der gemessenen Inklinationen die jurassische Bewegung zu niederen Breitengraden an der Wende Jura/Kreide wieder zu höheren Breitengraden (von 36° auf 58°) in den NKA umschlägt. Ab diesem Zeitpunkt tritt auch eine Abkoppelung vom paläomagnetischen Pfad der Südalpen ein (E. MARTON, 1993), was vermutlich mit einer Abscherung der NKA vom Untergrund im Zusammenhang steht.

Das Fehlen jedes Anzeichens von metamorpher Überprägung des Kerns der Berchtesgadener Decke weist darauf hin, daß diese bereits vor der Mittelkreide vom heutigen Süden nach Norden bewegt wurde. Diese müßte ansonsten Anzeichen der im Süden viel höheren Regionalmetamorphose aufweisen.

Vom Isotopenaustausch auf Grund tektonischer Aktivität an der Wende Jura/Kreide wurde in den paläozoischen Schieferungen unmittelbar unter den Kalkalpen (M. KRALIK, 1983), im Grazer Paläozoikum (H. FRITZ & M. KRALIK, 1987) und im spätordovizischen Transgressionskonglomerat östlich von Bruck/Mur (F. NEUBAUER et al., 1987) berichtet.

Tektonische Aktivitäten im Salzburger Raum in Form von Schollen ab dem Oberen Dogger wurden seit den ersten Beobachtungen von V. HÖCK & W. SCHLAGER (1964) in den Strubbergbrekzien von vielen Autoren beschrieben (B. PLÖCHINGER, 1974; G. MANDL, 1982; A. TOLLMANN, 1987 etc.). Nach wie vor unklar ist der Transportmechanismus (H.J. GAWLICK et al., 1990), der sich auch von kleinen Gleitschollen zum Transport mächtiger Decken entwickelt haben könnte. Während kleine Gleitschollen ohne erhebliche Auswirkungen das Liegende überfahren haben könnten, muß beim Transport 1000–2000 m mächtiger Decken eine erhebliche Änderung im Temperatur- und Druckgradienten sowie im Porenwasserhaushalt des Untergrundes stattfinden, die an den Mineral- und chemischen Austauschreaktionen nicht spurlos vorübergehen konnten.

Direkte sedimentologische Auswirkungen dieses frühen Überfahrens der Berchtesgadener Decke wurde in den nahezu zeitgleichen turbiditischen Sanden und Brekzien der Roßfeldschichten südlich der Stadt Salzburg beschrieben (Valanginian–Barremian; P. FAUPL & A. TOLLMANN, 1979; K. DECKER et al., 1987). Kürzlich berichteten P. FAUPL & E. POBER (1991) von Cr-reichen Spinellen aus diesen Schichten, die als Erosionsreste Harzburgit-ähnlicher Gesteine gedeutet werden. Diese kamen vermutlich während einer Jura–Kreide-Kollision im Vardar-Ozean südlich der Nördlichen Kalkalpen an die Oberfläche.

Bloß die südlichsten 10 km der NKA waren der Temperaturquelle der Eo-alpinen Regionalmetamorphose nahe genug, daß die Temperaturen vermutlich über 200°C stiegen und Ar ohne penetrative Deformation der Gesamtgesteine aus den Illiten der Feinfraktionen vollständig entweichen konnte (Abb. 36). Wahrscheinlich kulminierte die tektonische Aktivität dergestalt, daß die NKA während der Mittel-Kreide als gesamter Deckenstapel von der Temperaturquelle wegbewegt wurden. Auch die K-Ar-Abkühlalter der Feinfraktionen (95–105 Ma) der Grauwackenzone bis zur Tauernnordrandstörung (M. KRALIK, unpubl.; W. FRANK et al., 1987) unterstreichen das Ende der regionalen Metamorphose in dieser Region. Dafür spricht auch, daß steilstehende Störungen wie in der Pailwand (M. KRALIK et al., 1987) und am Traunsee (M. GEISER, 1993) während der Mittel-Kreide tektonisch schwach hydrothermal aktiviert wurden.

6. Schlußfolgerungen

Illite und Chlorite der Feinfraktionen ($< 1\ \mu\text{m}$) wachsen im diagenetisch-anchimetamorphen Bereich sowohl in der a-b-, als auch in der c-Richtung (Dicke). Angefangen von den diagenetischen Tonmineralien (1–1.4 nm) in der überlagernden Berchtesgadener Decke nimmt die Dicke bis zu den anchimetamorphen Kristalliten (3.2–13.6 nm; Warren-Averbach-Methode) am Südrand der unterlagernden Tirolikum-Decke. Das Diagramm Intensitäts-Verhältnis (Ir) gegen Illitkristallinität (IK) weist auf eine hydrothermale Reifung der „diagenetischen“ Illite in der unterlagernden Decke hin zu. Die gemessenen Warren-Averbach-„Dicken“ dürften daher nur die einzelnen röntgenkohärenten Bereiche erfassen und nicht die durch schnelles Wachstum bedingten Stapelungsfehlstellen berücksichtigen. Die Illitkristallinität (IK) und der Kaliumgehalt der Illite in den Karbonatgesteinen sind immer besser und höher als in den zwischengelagerten Tonschiefern. Das kann auf ein Wachstum in einem rhomboedrischen Porenraum (c-Dimension) und/oder auf eine höheres Kaliumangebot pro Tonmineral zurückzuführen sein.

Normalisierte Korndurchmesser-((001)-Flächen)-Histogramme der Tonminerale deuten auf einen Übergang von „1st“ und „2nd order“-Kinetik des Wachstums auf eine „log-normale“ Verteilung hin, die typisch für einen „OSTWALD-Reifung“-ähnlichen Mechanismus (Auflösung der kleinen Teilchen und fortgesetztes Wachstum auf größeren) ist. REM-Fotographien zeigen gerundete sich auflösende Tonminerale in der feineren („ $< 0.5\ \mu\text{m}$ “) und euhedrale weitergewachsene in der gröberen („0.5–1.0“ μm) Fraktion der anchimetamorphen Karbonate am Südrand der Nördlichen Kalkalpen.

Die errechneten K-Ar- und Rb-Sr-Alter nehmen von den etwas höheren oder stratigraphischen karnischen Altern (223–235 Ma) in der überlagernden Berchtesgadener Decke zum Südrand der Unterlagernden Tirolikum-Decke kontinuierlich ab. Die Rb-Sr-Alter in der überfahrenen Tirolikum-Decke erreichen am Südrand der NKA für beide Fraktionen einheitliche Isochronen von 136–139 Ma. Diese Abnahme in errechneten Altern wird als Folge der Migration einer lateralen hydrothermalen Porenwasserfront, die mit der Jura–Kreide-Überfahung der überlagernden Berchtesgadener Decke zusammenhängt. Diese Migration der lateralen Porenwasserfront durch triassische Schichtfolgen wird durch die hohe Strontium-Verschiebung in den Karbonatgesteinen ($> 1400\ \text{mg/kg}$) mit nach wie vor trias-

sischen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnissen (0.70757–0.70766) und der gleichzeitigen Abnahme in ^{18}O bestätigt.

Am Südrand der unterlagernden Tirolikum-Decke (Blühnbachtal Süd und Hochkönig) wird die kontinuierliche Abnahme der K-Ar-Alter zwischen Blühnbachtal Nord und Süd sprunghaft nach unten versetzt. In diesem Gebiet dauert diffusiver Ar-Verlust bis zur Heraushebung in der Mittel-Kreide an.

Dank

P. PÖLT vom Grazer Zentrum für Elektronenmikroskopie sei für seine Unterstützung bei den REM-Aufnahmen gedankt. Ebenso sei die Hilfe bei der Durchführung der Röntgendiffraktometriemessungen und der Berechnungen der Dickenverteilung nach der Warren-Averbach-Methode durch D.D. EBERL dankend erwähnt. Unser besonderer Dank gilt W. FRANK, M. JELENC, W. PAPESCH und S. SCHARBERT für die Unterstützung bei den Isotopenmethoden. Die Erlaubnis durch W. FRANK und D. RANK, die Isotopenlabors zu benützen, wird dankbar anerkannt.

Die Arbeit gewann besonders durch die Betreuung durch W. FRANK und inspirierende Diskussionen mit M. BONHOMME, N. CLAUER, P. FAUPL, J. HUNZIKER, B. KÜBLER, E. SCHRÖLL und J. VEIZER. Für die Durchsicht früherer Versionen dieser Arbeit danken wir N. CLAUER, D.D. EBERL, P. FAUPL, W. FRANK und M. FREY.

Die Feld- und Laborarbeit wurde teilweise durch das FWF-Projekt S15 und durch die Max Kade Foundation finanziell unterstützt.

Literatur

- AMOURIC, M. & BARONNET, A. (1983): Effect of early nucleation conditions on synthetic muscovite polytypism as seen by high resolution transmission electron microscopy. – *Phys. Chem. Minerals*, **9**, 146–159.
- AHRENDT, H., HUNZIKER, J.C. & WEBER, K. (1978): K/Ar-Altersbestimmungen an schwach metamorphen Gesteinen des Rheinischen Schiefergebirges. – *Z. dt. geol. Ges.*, **129**, 229–247.
- APRAHAMIAN, J. (1988): Cartographie de métamorphisme faible à très faible dans les Alpes françaises externes par l'utilisation de la cristallinité de l'illite. – *Geodinamica Acta*, **2**, 1, 25–32.
- ARONSON, J.L. & HOWER, J. (1976): Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: 2. Radiogenic argon evidence. – *Bull. Geol. Soc. America*, **87**, 738–744.
- BARONNET, A. (1982): OSTWALD ripening in solution. The case of calcite and mica. – *Estudios geol.*, **38**, 185–198.
- BAILEY, S.W. (1988): Chlorites. – Structures and crystal chemistry. – In: BAILEY, S.W. (ed.): *Hydrous Phyllosilicates*, 347–403, Reviews in mineralogy vol. **19**, 725 p., Mineralogical Society of America.
- BARNES, D.A., LUNDGREN, C.A. & LONGMAN, M.W. (1992): Sedimentology and diagenesis of the St. Peter Sandstone, Central Michigan Basin, United States. – *Bull. Amer. Ass. Petrol. Geologists*, **76**, 1507–1532.
- BATHURST, R.G.C. (1971): Carbonate sediments and their diagenesis. – *Developm. in Sedimentol.*, **12**, 620 pp., Amsterdam (Elsevier).
- BEAN, D.M., WAMPLER, J.M. & WEAVER, C.E. (1984): Carbonate rocks. – In: C.E. WEAVER (ed.): *Shale – slate metamorphism in southern Appalachians*, 213–222, 239p., Elsevier, Amsterdam.
- BECHSTÄDT, T. & SCHWEIZER, T. (1991): The carbonate-clastic cycles of the East-Alpine Raibl group: result of third-order sea-level fluctuations in the Carnian. – *Sedimentary geology*, **70**, 241–270.
- BERNER, R. A. (1980): *Early Diagenesis – A Theoretical Approach*. – 241 S., Princeton Univ. Press, Princeton.
- BERTRAND, R., HUMBERT, A., ACHAB, A., CALISE, G., A. CHAGNON, A., HEROUX, Y. & GLOBENSKY, Y. (1983): Recristallisation des calcaires micritiques en fonction de la maturation thermique dans les Basses-Terres du Saint-Laurent du Québec. – *Can. J. Earth. Sci.*, **20**, 66–85.
- BETHKE, C.M. & MARSHAK, S. (1991): Brine migrations across North America – The plate tectonics of groundwater. – *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **18**, 287–315.
- BOLES, J.R. & FRANKS, S.G. (1979): Clay diagenesis in Wilcox sandstones of southwest Texas. – Implications of smectite diagenesis on sandstone cementation. – *J. Sediment. Petrol.*, **49**, 55–70.
- CHAI, B.H.T. (1974): Mass transfer of calcite during hydrothermal recrystallization. – In: HOFMANN, A. W. et al. (eds.): *Geochemical transport and kinetics*, 205–217, Publ. Carnegie Inst. No. 634, Washington.
- CIPRIANI, C., SASSI, F.P. & BASSANI, C.V. (1968): La composizione delle miche chiare in rapporto con le costanti reticolari e col grado metamorfo. – *Rend. Soc. Ital. Min. Petr.*, **24**, 153–187.
- CLAUER, N., COCKER, J.D. & CHAUDHURI, S. (1992a): Isotopic dating of diagenetic illites in reservoir sandstones – Influence of the investigator effect. – In: *Origin, Diagenesis, and Petrophysics of clay minerals in sandstones.*, 5–12, SEPM (Soc. Sediment. Geol.), Special Publ. No. **47**.
- CLAUER, N., SAVIN, S. & CHAUDHURI, S. (1992b): Isotopic composition of clay minerals as indicators of the timing and conditions of sedimentation and burial diagenesis. – In: N. CLAUER & S. CHAUDHURI (eds.): *Isotopic signatures and sedimentary records*, 239–286, 529 p., Berlin (Springer).
- CLAUER, N., CHAUDHURI, S., KRALIK, M. & BONNOT-COURTOIS, C. (1993): Effects of experimental leaching on Rb-Sr and K-Ar isotopic systems and REE contents of diagenetic illite. – *Chemical Geology*, **103**, 1–16.
- CRAIG, H. (1957): Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometric analysis of carbon dioxide. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, **12**, 133–149.
- EBERL, D.D. & SRODON, J. (1988): OSTWALD ripening and interparticle-diffraction effects for illite crystals. – *Amer. Mineral.*, **73**, 1335–1345.
- EBERL, D.D., SRODON, J., LEE, M., NADEAU, P.H. & NORTHPROP, H.R. (1987): Sericite from the Silverton Caldera, Colorado. – Correlation among structure, composition, origin, and particle thickness. – *Amer. Mineral.*, **72**, 914–934.
- EBERL, D.D. & VELDE, B. (1989): Beyond the Kubler index. – *Clay Minerals*, **24**, 571–577.
- EBERL, D.D., SRODON, J., KRALIK, M., TAYLOR, B.E. & PETERMAN, Z.E. (1990): OSTWALD Ripening of Clays and Metamorphic Minerals. – *Science*, **248**, 474–477.
- ELDERFIELD, H. (1986): Strontium isotope stratigraphy. – *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, **57**, 71–90.
- EMRICH, K., EHHALT, D.H. & VOGEL (1970): Carbon Isotope Fractionation during the Precipitation of Calcium Carbonate. – *Earth Planet. Sci. Lett.*, **8**, 363–371.
- ESLINGER, E.V. & SAVIN, S.M. (1973): Oxygen isotope geothermometry of the burial metamorphism rocks of the Precambrian Belt Supergroup, Glacier National Park, Montana. – *Bull. Geol. Soc. Am.*, **84**, 2549–2560.
- ESLINGER, E.V. & SELLARS, B. (1981): Evidence for the formation of illite from smectite during burial metamorphism in the belt supergroup, Clark Fork, Idaho. – *J. sediment. Petrol.*, **51**, 203–216.
- ETHERIDGE, M.A., WALL, V.J. & VERNON, R.H. (1983): The role of the fluid phase during regional metamorphism and deformation. – *J. metamorphic Geol.*, **1**, 205–226.
- FAUPL, P. & POBER, E. (1991): Zur Bedeutung detritischer Chromspinelle in den Ostalpen. – Ophiolitischer Detritus aus der Vardarsutur. – In: LOBITZER, H. & CSÁSZÁR, G. (eds.): *Jubiläumsschrift 20 Jahre Geologische Zusammenarbeit Österreich – Ungarn*. – Geol. B.-A., Wien.
- FAURE, G., ASSERETO, R. & TREMBA (1978): Strontium isotope composition of marine carbonates of Middle Triassic to Early Jurassic age, Lombardic Alps, Italy. – *Sedimentology*, **25**, 523–543.
- FLEHMING, W. & GEHLKEN, P.L. (1988): Chemical variations in the octahedral composition of Paleozoic illites and their genetic significance – An infrared spectroscopic study. – *N. Jb. Miner. Mh.*, **1988**, 249–258.

- FOLK, R.L. (1965): Some aspects of recrystallization in ancient limestones. – Soc. Econ. Paleontologists and Mineralogists Spec. Publ., **13**, 14–48.
- FRANK, W. (1987): Evolution of the Austroalpine Elements in the Cretaceous. – In: FLÜGEL H.W. and FAUPL P. (eds.): Geodynamics of the Eastern Alps, 379–406, Wien (Deuticke).
- FREY, M., TEICHMÜLLER, M., TEICHMÜLLER, R., MULLIS, J., KÜNZI, B., BREITSCHMID, A., GRUNER, U. & SCHWIZER (1980): Very low-grade metamorphism in external parts of the Central Alps – Illite crystallinity, coal rank and fluid inclusion data. – *Eclogae geol. Helv.*, **73**, 173–203.
- FRISCH, W. (1979): Tectonic progradation and plate tectonic evolution of the Alps. – *Tectonophysics*, **60**, 121–139.
- FRIEDMAN, I. & O'NEIL, J.R. (1977): Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. – In: FLEISCHER, M. (ed.): Data of Geochemistry, Ch. KK. U.S. Geol. Surv., Prof. Pap. No. **440-KK**, 12pp.
- FRITZ, H. & KRALIK, M. (1987): Kinematics and Geochronology of Early Cretaceous Thrusting in the Paleozoic of Graz (Eastern Alps). – *Terra cognita*, **7**, S. 97.
- GAVISH, E. & REYNOLDS, R.C. (1970): Structural changes and isomorphous substitution in illites from limestones of variable degrees of metamorphism. – *Israel J. Chem.*, **8**, 477–485.
- GAWLICK, H.J. & KÖNIGSHOF, P. (1992): Diagenese, niedrig- und mittelgradige Metamorphose in den südlichen Salzburger Kalkalpen – Paläotemperaturabschätzung auf der Grundlage von Conodont Colour Alteration Index (CAI)-Daten (Nördliche Kalkalpen, Österreich). – *Jb. Geol. B.-A. (im Druck)*.
- GEISER, M. (1993): Strukturgeologische Untersuchung der Traunseestörung (ÖÖ). – Unveröff. Dipl. Arbeit Univ. Wien, 83 S.
- GEBELEIN, C.D. & HOFFMANN, P. (1973): Algal origine of dolomite laminations in stromatolitic limestone. – *J. Sediment. Petrol.*, **43**, 603–613.
- GRATZ, A.J., HILLNER, P.E. & HANSMA, P.K. (1993): Step dynamics and spiral growth on calcite. – *Geochimica Cosmochimica Acta*, **57**, 491–495.
- GROTTENTHALER, W. (1978): Die Raibler Schichten der Nördlichen Kalkalpen zwischen Salzach und Pyhrnpaß. – *Mitt. Ges. Geol. Bergbaustud. Österr.*, **25**, 11–33.
- GUIDOTTI, C.V. & SASSI, F.P. (1986): Classification and correlation of metamorphic facies series by means of muscovite data from low grade metapelites. – *Neues Jb. Miner. Abh.*, **153**, 363–380.
- HARLAND, W.B., ARMSTRONG, R.L., CRAIG, L.E., SMITH, A.G. & SMITH, D.G. (1989): A geological Time Scale. – University press Cambridge.
- HAHN, F. (1913): Grundzüge des Baues der Nördlichen Kalkalpen zwischen Inn und Enns. – *Mitt. Geol. Ges.*, **6**, 238–357 und 374–501.
- HEER, L. (1982): Paläomagnetische Testuntersuchungen in den Nördlichen Kalkalpen im Gebiet zwischen Golling und Kössen. – Dipl. Arbeit, Technische Universität München.
- HEJL, E. & GRUNDMANN (1989): Apatit-Spaltpurendaten zur thermischen Geschichte der Nördlichen Kalkalpen, der Flysch- und Molassezone. – *Jb. Geol. B.-A. Wien*, **132**, 191–212.
- HOFFMANN, J., HOWER, J. & ARONSON J.L. (1976): Radiometric dating of time of thrusting in the disturbed belt of Montana. – *Geology*, **4**, 16–20.
- HOWER, J., ESLINGER, E.V., HOWER, M.E. & PERRY, E.A. (1976): Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment. – 1. Mineralogical and chemical evidence. – *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **87**, 725–737.
- HUNZIKER, J.C., FREY, M., CLAUER, N., DALLMEYER, R.D., FRIEDRICHSEN, H., FLEHMIG, W., HOCHSTRASSER, K., ROGGWILER, P. & SCHWANDER, H. (1986): The evolution of illite to muscovite – Mineralogical and isotopic data from the Glarus Alps, Switzerland. – *Contrib. Mineral Petrol.*, **92**, 157–180.
- HUON, S., KUBLER, B. & HUNZIKER, J.C. (1988): Identification de melanges de micas blancs par diffraction des rayons X – application a des series carbonates faiblement metamorphisees. – *Mitt. Schweiz. Mineral. Petrogr.*, **68**, 185–202.
- HUTCHEON, I., NAHNYBIDA, C. & KROUSE, H.R. (1985): The geochemistry of carbonate cements in the Avelon sand, Grand Banks of Newfoundland. – *Mineral. Magazine*, **49**, 457–467.
- INOUE, A., VELDE, B., MEUNIER, A. & TOUCHARD, G. (1988): Mechanism of illite formation during smectite-to-illite conversion in a hydrothermal system. – *Amer. Mineral.*, **73**, 1325–1334.
- KALSBECK, F. (1992): Large-scale albitisation of siltstones on Qeqertakavak island, northeast Disko Bugt, West Greenland. – *Chem. Geol.*, **95**, 213–233.
- KOVÁCS, S. & ARKAI, P. (1987): Conodont alteration in metamorphosed limestones from northern Hungary, and its relationship to carbonate texture, illite crystallinity and vitrinite reflectance. – In: AUSTIN, R.L. (ed.): Conodonts. – *Investigative Techniques and Applications*, 209–229.
- KRALIK, M. (1982): Rb-Sr age determinations on Precambrian carbonate rocks of the Carpentarian McArthur Basin, Northern Territories, Australia. – *Precambrian Res.*, **18**, 157–170.
- KRALIK, M. (1983a): Geochronologie schwach metamorpher Ton-schiefer und Karbonatgesteine am S-Rand der Nördlichen Kalkalpen. – In: H. FLÜGEL (Hrsg.): Die Frühalpine Geschichte der Ostalpen (Hochschulschwerpunkt S15): Heft 4, 7–16, 293 S., Graz.
- KRALIK, M. (1983b): Interpretation of K-Ar and Rb-Sr Data from Fine Fractions of weakly Metamorphosed Shales and Carbonate Rocks at the Base of the Northern Calcareous Alps (Salzburg, Austria). – *Tschermaks Min. Petr. Mitt. Wien*, **32**, 49–67.
- KRALIK, M. (1984): Effects of cation-exchange treatment and acid leaching on the Rb-Sr system of illite from Fithian, Illinois. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 527–533.
- KRALIK, M. (1992): Laminated carbonate rocks – diagenetic consequences of Cambrian sea-level changes – Petrographic isotopic evidence. – *Terra Nova*, **4**, Abstr. Suppl. 1, p. 20, Stuttgart.
- KRALIK, M. (1993a): Stauraumsedimente als „Geochronometer“ von Schad- oder Rohstoffen, Aschach (Österreich): Moderne Sedimentologie, Mineralogie, Geochemie und Verwertbarkeit der Donausedimente unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen (Mineral-)phasenanalyse. – In Druck.
- KRALIK, M. (1993b): Intraformational pore-water migration in overthrust carbonate rocks and shales – Isotopic and geochemical evidence. – In preparation.
- KRALIK, M., KLIMA, K. & RIEDMÜLLER, G. (1987): Dating fault gouges. – *Nature*, **327**, 315–317.
- KRALIK, M., KRUMM, H. & SCHRAMM, J.M. (1987): Low Grade and Very Low Grade Metamorphism in the Northern Calcareous Alps and in the Greywacke Zone – Illite-Crystallinity Data and Isotopic Ages. – In: FLÜGEL, H.W. & FAUPL, P. (eds.): Geodynamics of the Eastern Alps, 164–178, Deuticke, Vienna.
- KRALIK M., CLAUER, N., HOLNSTEINER, R., HUEMER, H. & KAPPEL, F. (1992): Recurrent fault activity in the Grimsel Test Site (GTS, Switzerland): revealed by Rb-Sr, K-Ar and tritium isotope techniques. – *J. Geol. Soc. London*, **149**, 293–301.
- KRUMM, H., PETSCHICK, R. & WOLF, M. (1988): From diagenesis to anchimetamorphism, upper Austroalpine sedimentary cover in Bavaria and Tyrol. – *Geodynamica Acta Paris*, **2**, 33–47.
- LENGAUER, C.L. & SCHRAMM, J.M. (1989): Metamorphoseuntersuchungen am Nordrand der westlichen Grauwackenzone (Salzburg). – *Jb. Geol. B.-A. Wien*, **132**, 425–441.
- LONGSTAFFE, F.J., TILLEY, B.J., AYALON, A. & CONNOLLY, C.A. (1992): Controls on porewater evolution during sandstone diagenesis, Western Canada sedimentary basin – An oxygen isotope perspective. – *SEPM (Soc. Sediment. Geol.)*, Special Publ. No. **47**, 13–34.
- LUDWIG, K.R. (1991): Isoplot – A plotting and regression program for radiogenic-isotope data. – United States Geological Survey, Open-File Report **91**, 39p., Denver.
- MARTON, E. (1993): The itinerary of the Transdanubian Central Range – An assessment of relevant Paleomagnetic observations. – In Vorbereitung.
- MAXWELL, D.T. & HOWER, J. (1967): High-grade diagenesis and low-grade metamorphism of illite in the Precambrian Belt Series. – *Amer. Mineralogist*, **52**, 843–857.

- McCREA, J.M. (1950): The isotopic chemistry of carbonates and paleotemperature scale. – *J. Chem. Phys.*, **18**, 849–857.
- McDOWELL, S.D. & ELDERS, W.A. (1980): Authigenic Layer Silicate Minerals in Borehole Elmore 1, Salton Sea Geothermal Field, California, USA. – *Contrib. Mineral. Petrol.*, **74**, 293–310.
- MERRIMAN, R.J., ROBERTS, B. & PEACOR, D.A. (1990): A transmission electron microscopy study of white mica crystallite size distribution in a mudstone to slate transitional sequence, North Wales, UK. – *Contrib. Mineral. Petrol.*, **106**, 27–40.
- MIRSAL, I.A. & ZANKL, H. (1979): Petrography and Geochemistry of Carbonate Void-Filling Cements in Fossil Reefs. – *Geol. Rdsch.*, **68**, 920–951.
- NADEAU, P. (1987): Relationships between the mean area, volume and thickness for dispersed particles of kaolinites and micaeous clays and their application to surface area and ion exchange properties. – *Clay Minerals*, **22**, 351–356.
- OHMOTO, H. (1972): Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. – *Economic Geology*, **67**, 551–578.
- OHR, M., HALLIDAY, A.N. & PEACOR, D.R. (1991): Sr and Nd isotopic evidence for punctuated diagenesis, Texas Gulf Coast. – *Earth and Planetary Sci. Lett.*, **105**, 110–126.
- O'NEIL, J. & EPSTEIN, S. (1966): Oxygen isotope fractionation in the system dolomite – calcite – carbon dioxide. – *Science*, **152**, 198–201.
- OSTWALD, W. (1900): Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper. – *Z. Phys. Chem. Stoechiom. Verwandtschaft.*, **34**, 495–503.
- PADAN, A., KISCH, H.J. & SHAGAM (1982): Use of the lattice parameter of dioctahedral illite/muscovite for the characterization of P/T gradients of incipient metamorphism. – *Contrib. Mineral. Petrol.*, **79**, 85–95.
- PETSCHICK, R. (1989): Zur Wärmegeschichte im Kalkalpin Bayerns und Nordtirols (Inkohlung und Illit-Kristallinität). – *Frankfurter Geowiss. Arb.*, C10, 259 p., Univ. Frankfurt a. Main.
- PLÖCHINGER, B. (1974): Gravitativ transportiertes permisches Haselgebirge in den Oberalmerschichten etc. – *Verh. Geol. B.-A. Wien*, **1974**, 71–88.
- PLÖCHINGER, B. (1976): Die Oberalmer Schichten und die Platznahme der Hallstätter Masse in der Zone Hallein-Berchtesgaden. – *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.*, **151**, 304–324.
- POLLASTRO, R. & BARKER, C.E. (1986): Application of clay-mineral, vitrinite reflectance, and fluid inclusion studies to the thermal and burial history of the Pinedale Anticline, Green River Basin, Wyoming. – In: D.L. GAUTIER (ed.): Roles of organic matter in sediment diagenesis., SEPM (Soc. Sediment. Geol.), Special Publ. No. **38**, 73–83.
- REUTER, A. (1987): Implications of K-Ar ages of whole-rock and grain-size fractions of metapelites and intercalated metatuffs within an anchizonal terrane. – *Contr. Mineral. Petrol.*, **97**, 105–115.
- REY, J.Ph. & KUBLER, B. (1983): Identification des micas des séries sédimentaires par diffraction X à partir de la série harmonique (001): des préparations orientées. – *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.*, **63**, 13–36.
- REYNOLDS, R.C. (1980): Interstratified clay minerals. – In: G.W. BRINDLEY & G. BROWN (eds.): Crystal structure of clay minerals and their x-ray identification, 249–303, Mineralogical Society London.
- SCHARBERT, S. & SCHÖNLAUB, H.P. (1980): Das Prävariszikum und Variszikum. – In: R. OBERHAUSER (Hrsg.): Der geologische Aufbau Österreichs, 3–20, 699 S., Wien (Springer).
- SCHRAMM, J.M. (1977): Über die Verbreitung epi- und anchimorpher Sedimentgesteine in der Grauwackenzone und in den Nördlichen Kalkalpen (Österreich) – ein Zwischenbericht. – *Geol. Paläont. Mitt. Innsbruck*, **7/3**, 3–20.
- SCHRAMM, J.M. (1980): Bemerkungen zum Metamorphosegeschehen in klastischen Sedimentgesteinen der Grauwackenzone und der Nördlichen Kalkalpen (Salzburg). – *Mitt. österr. geol. Ges.*, **71/72**, 379–384.
- SCHRAMM, J.M. (1982): Überlegungen zur Metamorphose des klastischen Permoskyth der Nördlichen Kalkalpen vom Alpenstrand bis zum Rätikon. – *Verh. Geol. B.-A.*, **1982**, 73–83.
- SCHULER, G. (1968): Lithofazielle, sedimentologische und paläogeographische Untersuchungen in den Raibler Schichten zwischen Inn und Salzach (Nördliche Kalkalpen). – *Erlanger Geol. Abh.*, **71**, 1–60.
- SEDIVY, R.A., WAMPLER, J.M. & WEAVER, C.E. (1984): Potassium-Argon. – In: WEAVER, C.E. et al. (eds.): Shale-Slate metamorphism in southern Appalachians, 239 p., New York (Elsevier).
- SHARMA, T. & CLAYTON, R.N. (1965): Measurement of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of total oxygen of carbonates. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**, 1347–1353.
- SHIROZU, H. (1985): Infrared spectra of trioctahedral chlorites in relation to chemical composition. – *Clay Science*, **6**, 167–176.
- SRODON, J. & EBERL, D.D. (1984): Illite. – In: BAILEY, S.W. (ed.): Micas, 495–544, Washington (Mineralogical Soc. Amer.).
- STEIGER, R. & JÄGER, E. (1977): Subcommission on geochronology. – Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. – *Earth Planet. Sci. Lett.*, **36**, 359–362.
- SUNAGAWA, I., KOSHINO, ASURAKA, M. & YAMAMOTO, T. (1975): Growth mechanisms of some clay minerals. – *Fortschr. Miner.*, **52**, 217–224.
- VEIZER, J. (1983): Trace Elements and Isotopes in Sedimentary Carbonates. – In: R.J. REEDER (ed.): Carbonates – Mineralogy and Chemistry, (265–299), Reviews in Mineralogy, **11**, 394p., Washington (Miner. Soc. Amer.).
- VEIZER, J. & HOEFS, J. (1976): The nature of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ secular trends in sedimentary carbonate rocks. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **40**, 1387–1395.
- VELDE, B. (1965): Phengite micas – synthesis, stability, and natural occurrences. – *Amer. J. Sci.*, **263**, 886–913.
- WATERS, D.J. (1976): Structural, metamorphic and geochronological studies in the South-east Tauern. – 208 S., Diss. Univ. Oxford, Oxford.
- WEAVER, C.E. & BROEKSTRA, D.R. (1984): Illite – Mica. – In: WEAVER, C.E. et al. (eds.): Shale-Slate metamorphism in southern Appalachians, 67–98, New York (Elsevier).
- WILSON, E.N., HARDIE, L.A. & PHILLIPS, O.M. (1990): Dolomitization front geometry, fluid flow patterns, and the origin of massive dolomite: The Triassic Latemar Buildup, Northern Italy. – *Amer. J. Sci.*, **290**, 741–796.
- WEAVER, C.E. & POLLARD, L.D. (1973): The chemistry of clay minerals. – Amsterdam (Elsevier).
- YEH, H.M. & SAVIN, M. (1977): Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments: 3. O-isotope evidence. – *Bull. Geol. Soc. Am.*, **88**, 1321–1330.
- YODER, H.S. & EUGSTER, H.P. (1955): Synthetic and natural muscovites. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, **8**, 225–280.