

Zur Geochemie stabiler Isotope

Von Jochen Hoefs^[*]

Unter dem Begriff „Geochemie stabiler Isotope“ hat sich in den letzten 25 Jahren eine Arbeitsrichtung entwickelt, die innerhalb der Erdwissenschaften in steigendem Maße Bedeutung erlangt hat. In diesem Fortschrittsbericht soll versucht werden, an einigen Beispielen die Möglichkeiten, aber auch die Grenzen dieser Arbeitsrichtung zu diskutieren.

1. Einleitung

Die Grundlagen der Isotopengeochemie legten Urey et al.^[1] vor etwa 40 Jahren mit der Entdeckung des schweren Wasserstoffisotops (Deuterium). Schon die ersten experimentellen Untersuchungen ließen erkennen, daß eine teilweise Trennung oder Fraktionierung der Isotope durch natürliche Prozesse stattfinden kann. Den Durchbruch zu einer für die meisten isotopengeochemischen Fragestellungen notwendigen Meßgenauigkeit brachte 1947 ein von Nier et al.^[2] entwickeltes massenspektrometrisches Meßverfahren, das unter dem Namen „Kompensationsbrücke“ bekannt ist.

In der Isotopengeochemie interessieren nicht so sehr die absoluten Isotopenverhältnisse, sondern vielmehr die Unterschiede in der Isotopenzusammensetzung von Probe und Standard, die als „δ-Werte“ angegeben werden. Der δ-Wert ist folgendermaßen definiert:

$$\delta[\text{‰}] = \frac{R_{(\text{Probe})} - R_{(\text{Standard})}}{R_{(\text{Standard})}} \times 1000$$

wobei R das Isotopenverhältnis des jeweiligen Elementes darstellt (z. B. [¹⁸O]/[¹⁶O]). Die Meßgenauigkeit beträgt im allgemeinen ± 0.1 ‰. Positive (negative) δ-Werte bedeuten, daß die Probe mehr schwere (leichte) Isotope als der Standard enthält.

Natürliche Variationen in der Isotopenzusammensetzung können auf zwei prinzipiell verschiedenen Wegen zustandekommen:

1. durch Neubildung von Nukliden beim radioaktiven Zerfall, vor allem der Isotope ⁴⁰K, ⁸⁷Rb, ²³²Th, ²³⁵U und ²³⁸U. Die Zerfallsreaktionen bilden die Grundlage der Altersdatierungen an Mineralen und Gesteinen. Diese Arbeitsrichtung wird unter dem Begriff Geochronologie zusammengefaßt;
2. durch Prozesse, die auf unterschiedliche Nullpunktenergien der Isotope und damit letztlich auf die unterschiedliche Masse der Isotope zurückgeführt werden können^[3-7].

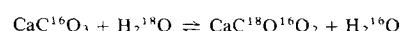
In diesem Fortschrittsbericht wollen wir uns ausschließlich mit den unter 2 aufgeführten Prozessen beschäftigen.

2. Isotopenfraktionierungen

Die Isotope eines Elements können durch folgende Prozesse fraktioniert werden: durch Isotopenaustauschreaktionen im

chemischen Gleichgewicht, durch kinetische Vorgänge und durch Änderungen des Aggregatzustandes.

Bei Isotopenaustauschreaktionen zwischen mehreren Phasen eines Systems treten im allgemeinen keine chemischen Änderungen auf. Diese Austauschreaktionen können ähnlich wie „echte“ chemische Reaktionen geschrieben werden. Ein typisches Beispiel ist:



Die Gleichung soll ausdrücken, daß sich das schwere Isotop ¹⁸O im Calciumcarbonat anreichert, wenn Calciumcarbonat und Wasser nebeneinander vorliegen. Bei diesem Isotopenaustausch stellt sich ein stark temperaturabhängiges Gleichgewicht ein. So beträgt die Gleichgewichtskonstante bei 0 bzw. 25°C $K_0 = 1.0326$ bzw. $K_{25} = 1.0286$. Anders ausgedrückt: Bei 0°C enthält der Sauerstoff im Calciumcarbonat 32.6 ‰ mehr ¹⁸O als der Sauerstoff im Wasser. Bei Temperaturerhöhung geht die Gleichgewichtskonstante gegen 1, d.h. die Isotopen trenneffekte verschwinden. Das ist die Grundlage für die Bestimmung von „Paläotemperaturen“ an geologischen Objekten, auf die in Abschnitt 4 noch näher eingegangen wird. Kinetische Isotopenfraktionierungen werden im allgemeinen durch unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten isotoper Moleküle verursacht. Dieser Effekt kann bei chemischen Reaktionen und bei physikalischen Prozessen, z. B. der Diffusion von Gasen, auftreten. In der Gasphase bewegen sich die Moleküle, die das leichte Isotop enthalten, im Mittel schneller als die Moleküle mit dem schweren Isotop. Die relativen Geschwindigkeiten gehen aus der Quadratwurzel des Verhältnisses der Molekulargewichte hervor. Für CO₂ gilt z. B. folgende Beziehung:

$$\frac{\text{Geschwindigkeit } (^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O})}{\text{Geschwindigkeit } (^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O})} = \sqrt{\frac{45}{44}} = 1.011$$

d. h., daß die mittlere Geschwindigkeit von ¹²CO₂ um 11 ‰ größer ist als die von ¹³CO₂. Typische Beispiele für kinetische Isotopenfraktionierungen sind in der Natur die Photosynthese und die bakterielle Sulfatreduktion.

Isotopenfraktionierungen treten auch bei Zustandsänderungen einer Phase auf, z. B. bei der Kristallisation und beim Schmelzen. Außerordentlich wichtig für die Isotopengeochemie ist die Verdampfung und Kondensation von Wasser. Die Moleküle H₂O und HDO sowie H₂¹⁶O und H₂¹⁸O haben unterschiedliche Dampfdrücke; das leichtere Wasserstoffisotop reichert sich in der Dampfphase an. Bei der Verdampfung von Wasser wird das leichte Wasserstoffisotop aufgrund des größeren relativen Massenunterschiedes Δ m/m stärker in der Dampfphase

[*] Doz. Dr. J. Hoefs
Geochemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Goldschmidtstraße 1

angereichert als das leichte Sauerstoffisotop. Beide werden jedoch proportional fraktioniert, so daß bei allen Wässern, die am atmosphärischen Kreislauf teilgenommen haben, eine Korrelation zwischen δD und $\delta^{18}\text{O}$ herrscht, die empirisch mit

$$\delta D = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$$

angegeben wird (siehe Abb. 1).

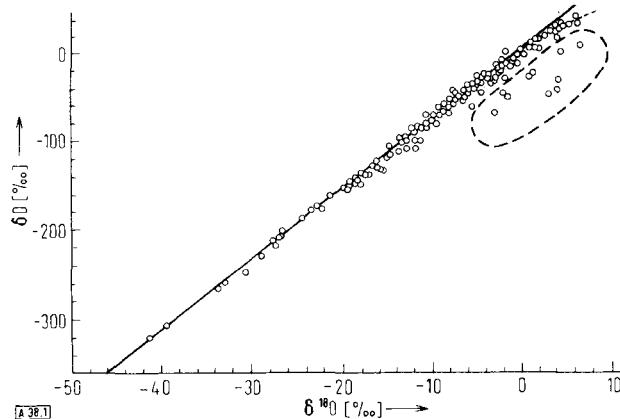


Abb. 1. Isotopenzusammensetzung von meteorischen Wässern. Als Standard diente SMOW („Standard Mean Ocean Water“). Die eingerahmten Meßwerte stammen von Proben, bei denen die Verdampfung unter Ungleichgewichtsbedingungen stattgefunden hat (nach [8]).

Am besten untersucht sind bisher die Isotopenfraktionierungen bei den Elementen Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel; in weit geringerem Maße wurden diese Effekte auch bei den Elementen Bor, Stickstoff und Silicium überprüft^[9].

Die Isotopenzusammensetzung wird massenspektrometrisch bestimmt. Eine hohe Meßgenauigkeit läßt sich nur mit gasförmigen Proben erzielen. Voraussetzung ist also, daß von dem zu analysierenden Element eine geeignete gasförmige Verbindung existiert und daß das Element in diese Verbindung übergeführt wird. Für die in den meisten Fällen erforderliche recht aufwendige chemische Präparation gilt als oberstes Gebot, daß jeder Schritt quantitativ abläuft. Andernfalls können relativ große Fraktionierungen auftreten und das Ergebnis verschärfen.

Bei den Elementen, die keine geeigneten gasförmigen Verbindungen bilden – zu denken ist in erster Linie an Kalium, Magnesium und Calcium – muß eine massenspektrometrische Feststoffbestimmung durchgeführt werden, bei der die Meßgenauigkeit ungefähr zehnmal geringer ist. Da bei diesen Elementen die theoretisch zu erwartenden Fraktionierungsbeträge ohnehin recht klein sind, bedeutet das, daß sich die gemessenen Unterschiede demnach in der Größenordnung des angegebenen Fehlers bewegen. Exakte Aussagen sind daher zur Zeit bei diesen Elementen nicht möglich (mit Ausnahme des Kaliums vielleicht, bei dem die Unterschiede etwas größer sind).

Vor der Besprechung der Anwendungsbeispiele sollen einige allgemeine Regeln der Isotopengeochemie angegeben werden.

1. Isotopenfraktionierungen sind bei den Elementen besonders ausgeprägt, bei denen sich die Massen der Isotope stark unterscheiden. Die größten Isotopenfraktionierungen treten folgerichtig beim Wasserstoff auf. Die maximalen Unterschiede in der Isotopenzusammensetzung liegen bei terrestrischen Proben in der Größenordnung von $\delta = 50\%$, bei Mondproben ist der Betrag durch den Einfluß des Sonnenwindes (Protonen-

strom) noch wesentlich größer. Bei Kohlenstoff-13 und Sauerstoff-18 erreichen die natürlichen Unterschiede im Extremfall 10–11% und beim Schwefel-34 15%. Mit steigender Ordnungszahl gehen die zu erwartenden Fraktionierungsbeträge zurück. Mit den bisher vorhandenen Analysentechniken sind Fraktionierungen als solche etwa bis zum Brom (Ordnungszahl 35) nachzuweisen.

2. Für isotopengeochemische Untersuchungen sind diejenigen Elemente besonders geeignet, die feste, flüssige und gasförmige Verbindungen bilden, welche über einen großen Temperaturbereich stabil sind.
3. Das schwere Isotop wird sehr oft bevorzugt in der höher oxidierten Form eingebaut. Beispiel: Sulfate sind „schwerer“ als Sulfide, Carbonate „schwerer“ als organische Kohlenstoffverbindungen. Ausnahmen von dieser Regel können als Indiz für eine spezielle Entstehungsgeschichte angesehen werden.
4. Mit steigender Temperatur nehmen die Unterschiede in der Isotopenzusammensetzung ab. Demnach ist die Isotopenzusammensetzung grundsätzlich ein Indikator für die Bildungstemperatur von Mineralen und Gesteinen.
5. Bei biochemischen Reaktionen, z. B. der Photosynthese und der bakteriellen Sulfatreduktion, wird das leichte Isotop im Reaktionsprodukt angereichert, da im allgemeinen bei biologischen Prozessen bevorzugt kinetische Isotopenfraktionierungen auftreten. Das heißt, daß biologisch entstandene Verbindungen zu negativen δ -Werten tendieren sollten.

3. Wässer

Wasser spielt bei vielen geologischen Prozessen eine entscheidende Rolle. Das gilt nicht nur für Vorgänge an der Erdoberfläche, sondern auch für Prozesse, die in größerer Tiefe (z. B. Erdmantel) ablaufen, auch wenn der Erdmantel höchstwahrscheinlich nicht viel mehr als 0.1% H_2O enthält. In diesem Zusammenhang wollen wir nur die Frage diskutieren, ob es sich bei den vulkanischen Entgasungerscheinungen wie „heiße Quellen“, Geysire etc. um Oberflächenwässer oder „juvenile“ Wässer (Wässer, die noch nie am Oberflächenkreislauf teilgenommen haben) handelt. Aufgrund der in Abb. 1 gezeigten Beziehung kann diese Frage eindeutig entschieden werden, wie Abb. 2 zeigt.

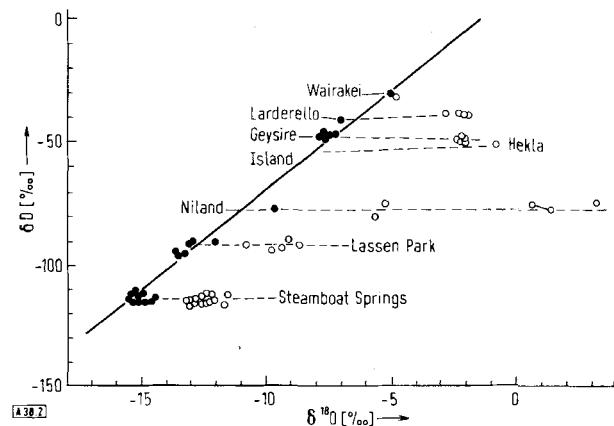


Abb. 2. Isotopenzusammensetzung von „heißen Quellen“. ●: Lokale Regenwässer; ○: „heiße Quellen“ (nach [10]).

Die schwarzen Kreise stellen die Isotopenzusammensetzung der Regenwässer der vulkanischen Regionen dar, die offen

Kreise die Isotopenzusammensetzung der heißen Wässer. Während die Wasserstoffisotopenzusammensetzung der heißen Wässer mit der der lokalen Regenwässer übereinstimmt, ist die Sauerstoffisotopenzusammensetzung immer mehr oder weniger zu höheren Werten hin verschoben. Diese Verschiebung kommt dadurch zustande, daß die heißen Wässer bei den relativ hohen Temperaturen ihre Sauerstoffisotope mit den ^{18}O -reicherem Silikaten und vor allem Carbonaten des umgebenden Gesteins austauschen und dadurch ^{18}O -reicher werden. Aus den bisherigen Analysen geht hervor, daß die natürlichen heißen Quellen zu mindestens 95 % durch eingesickertes Oberflächenwasser gespeist werden.

4. Thermometrie

Die Bestimmung von „Bildungstemperaturen“ von Mineralen und Gesteinen kann als eine der zentralen Fragen der Geowissenschaften angesehen werden. Die meisten bisher beschriebenen „Thermometer“ haben allerdings den Nachteil, daß neben der Temperatur auch der Druck in die Berechnung eingeht. Das ist jedoch bei den Thermometern, die auf der Bestimmung der Isotopenzusammensetzung beruhen, nicht der Fall, weil die Volumina isotopen-substituierter Moleküle vom Druck unabhängig sind. Das erste und bekannteste Thermometer dieser Art ist mit dem Begriff „Paläotemperaturen“ verknüpft. 1947 postulierte *Urey*, daß aus dem Verhältnis der Sauerstoffisotopen carbonatbildender Organismen auf die Temperatur des Wassers, aus dem die Organismen Carbonat ausscheiden, geschlossen werden könnte. Hierbei wird der ^{18}O -Gehalt fossiler Kalkschalen gemessen und aufgrund der beschriebenen Temperaturabhängigkeit der Isotopenaustauschreaktion zwischen Wasser- und Carbonat-Sauerstoff die Temperatur abgeleitet, bei der das Tier gelebt und seine Schale aufgebaut hat. Es sollte also im Prinzip möglich sein, die Temperatur der Ozeane in der Vergangenheit zu bestimmen. Um dieses Thermometer anwenden zu können, müssen jedoch drei Voraussetzungen erfüllt sein:

1. Die Isotopenzusammensetzung des Meerwassers in der geologischen Vergangenheit muß bekannt sein. Aus Bilanzrechnungen geht mit einiger Wahrscheinlichkeit hervor, daß sich die Isotopenzusammensetzung des Sauerstoffs der Ozeane in den letzten 400 Millionen Jahren nicht wesentlich verändert hat.
2. Das abgeschiedene Carbonat muß im Isotopengleichgewicht mit den umgebenden Wasser gestanden haben. Beim Durchgang des Carbonats durch den schalenbildenden Organismus sowie beim Sekretionsvorgang laufen Stoffwechselprozesse ab, bei denen eine Isotopenfraktionierung stattfinden kann. In den letzten Jahren haben sich die Anzeichen gemehrt, daß sehr viele Organismen – wenn nicht die meisten – durch metabolische Prozesse selektiv Carbonat ausscheiden^[11–14] und somit nicht mehr die ursprüngliche Isotopenzusammensetzung des Meerwassers widerspiegeln.
3. Nach der Ausscheidung des Carbonats darf kein Isotopenaustausch mehr zwischen der Schale und zirkulierenden Porenwässern auftreten. Die Frage jedoch, inwieweit im Fossil nach seiner Ablagerung im Sediment eine Umkristallisation stattgefunden hat, kann nicht immer eindeutig beantwortet werden^[15, 16].

Aufgrund der angedeuteten Unsicherheiten sind die genannten drei Voraussetzungen sicherlich in den meisten Fällen nicht

erfüllt. Deshalb ist es nicht verwunderlich, daß die Methode der Bestimmung von Paläotemperaturen in letzter Zeit an Bedeutung verloren hat.

Dagegen hat die Bestimmung der „Bildungstemperaturen“ aus der Isotopenzusammensetzung des Sauerstoffs von Silikaten immer mehr an Bedeutung gewonnen.

Bei der Untersuchung von Mineralen aus Gesteinen verschiedenster Herkunft stellte man immer wieder fest, daß die Silikat-, Carbonat- und Oxidminerale unterschiedliche Anteile an ^{18}O enthalten^[17, 18]. In Tabelle 1 sind die wichtigsten Minerale in der Reihenfolge ihrer Fähigkeit, ^{18}O anzureichern, aufgeführt.

Tabelle 1. Wichtige Minerale, geordnet nach abnehmendem ^{18}O -Gehalt ihres Sauerstoffs.

Quarz SiO_2
Alkalimetalfeldspat KAlSi_3O_8 oder $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Calcit, Aragonit CaCO_3
Muskovit $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$
Anorthit $\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_8$
Granat $(\text{Mg},\text{Fe}^{II})_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$
Pyroxene $(\text{Ca},\text{Mg},\text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$
Amphibole $\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe}),\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
Biotit $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe}),\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$
Olivin $(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$
Magnetit Fe_3O_4

Diese Anordnung wird in den Gesteinen fast immer eingehalten, was als Kriterium für eine Gleichgewichtseinstellung gedeutet werden kann. Stimmt diese Reihenfolge einmal nicht, so ist das ein Hinweis für ein Ungleichgewicht, zumindest in demjenigen Mineral, das einen falschen Platz in der Rangliste einnimmt. Solch ein Ungleichgewicht kann dadurch zustande kommen, daß nach der Auskristallisation der Minerale ein Isotopenaustausch mit einer wäßrigen Lösung stattfindet, wofür besonders die Feldspäte, aber auch die Glimmer anfällig sind.

Die ^{18}O -Konzentration der in Tabelle 1 aufgeführten Minerale wurde mit kristallchemischen Eigenschaften in Beziehung gesetzt^[18]. Diejenigen Silicate konzentrieren das ^{18}O am stärksten, in denen die meisten Si—O—Si-Bindungen vorkommen. Aus vielen Meßwerten kann geschlossen werden, daß z. B. bei Entstehungstemperaturen magmatischer Gesteine die Si—

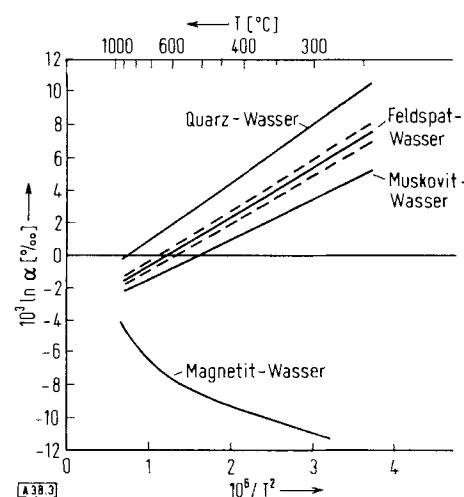


Abb. 3. Experimentell bestimmte ^{18}O -Fraktionierungskurven für mehrere Minerale. Auf der Ordinate ist der Fraktionierungsfaktor $10^3 \ln \alpha \sim 18\text{O}_{(\text{Mineral})} - 18\text{O}_{(\text{Wasser})}$ in ‰ abgetragen (nach [19]).

O—Al-Bindungen ungefähr 4% weniger, die Si—O—Mg- und die Si—O—Fe-Bindungen nochmals 2% weniger ^{18}O enthalten als die Si—O—Si-Bindungen.

Mit experimentell bestimmten Eichkurven (Abb. 3) gelingt es, „Bildungstemperaturen“ von Gesteinen zu bestimmen. Dazu ist es notwendig, die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse von mindestens zwei koexistierenden Mineralen des zu untersuchenden Gesteins zu messen. Am erfolgreichsten ist dieses Thermometer bei den metamorphen Gesteinen im Temperaturbereich zwischen 250 und 600°C angewendet worden^[17, 20–22]. Bestimmt wird übrigens die Temperatur des letzten Isotopenaustauschs zwischen den Mineralen, die in vielen Fällen von der eigentlichen „Bildungstemperatur“ stark abweichen kann, so daß man sich fragen muß, was die gemessenen Temperaturen aussagen können. In günstigen Fällen – vor allem bei umfangreicher Kenntnis der geologischen und petrologischen Daten – kann uns jedoch auch ein solcher Temperaturwert weiterhelfen.

5. Biosphäre

Der Ausdruck Biosphäre soll hier die Gesamtheit der lebenden Organismen – Pflanzen, Tiere, Mikroorganismen – und deren Überreste im geologischen Milieu, z.B. Kohle und Erdöl, einschließen. Von entscheidender Bedeutung für die Isotopenfraktionierungen in der Biosphäre ist die Photosynthese. Das gilt nicht nur für den Kohlenstoff, sondern auch für den Wasserstoff und den Sauerstoff. Wir wollen uns jedoch im folgenden auf den Kohlenstoff beschränken. Bei der Photosynthese finden kinetische Fraktionierungsprozesse statt, die man in zwei Stufen unterteilen kann^[23]:

1. Stufe: die Pflanzenoberfläche nimmt bevorzugt $^{12}\text{CO}_2$ auf;
2. Stufe: von diesem CO_2 wird wiederum das $^{12}\text{CO}_2$ bevorzugt im ersten Photosyntheseprodukt eingebaut.

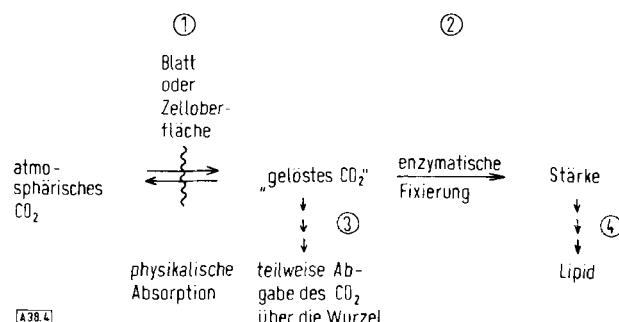


Abb. 4. Modell für die Fraktionierung der Kohlenstoffisotope während der Photosynthese. ①–④ sind die Schritte, bei denen die Fraktionierung stattfinden kann (nach [23]).

In Abb. 4 ist ein etwas detaillierteres Modell dargestellt, in dem die vier Schritte gekennzeichnet sind, bei denen die Isotopen fraktioniert werden können. Der relative Anteil und die Wirksamkeit der einzelnen Schritte unterscheiden sich innerhalb der Arten und Familien, so daß die Isotopenzusammensetzung je nach Pflanze sehr stark variieren kann^[24]. Anhand der zahlreichen Untersuchungen an pflanzlichem Material hat sich ferner herausgestellt, daß die Isotopenzusammensetzung des Kohlenstoffs Aussagen über den Metabolismus der Organismen gestattet. Pflanzen, an deren Photosynthese das Enzym Ribulose-1,5-diphosphat-Carboxylase (RuDPC) beteiligt ist, können von Pflanzen unterschieden werden, die stattdessen das Enzym Phosphoenolpyruvat-Carboxylase (PEPC) benötigen^[26].

Die aus Organismen extrahierten organischen Bestandteile wie Proteine, Kohlenhydrate usw. zeichnen sich durch unterschiedliche $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisse aus (Tabelle 2). Das gibt uns die Möglichkeit, das Schicksal dieser Bestandteile bei und nach der Ablagerung im Sediment zu verfolgen. So geht z.B. eine Decarboxylierung im allgemeinen mit einer Erniedri-

Tabelle 2. Isotopenzusammensetzung von organischen Verbindungen in marinem Plankton (nach [25]). Angegeben sind $-\delta^{13}\text{C}$ -Werte in ‰.

	$-\delta^{13}\text{C}$ [‰]
Pektin	16–17
Proteine	17–19
Hemicellulose	17–20
Summe der Kohlenhydrate	18–20
Summe der organischen Verbindungen	19–20
Cellulose	20–24
Lignin	21–25
CHCl_3 -extrahierbare Lipide	24–33

gung des ^{13}C -Gehalts im verbleibenden organischen Material einher, da die Carboxygruppe an ^{13}C angereichert ist^[27]. Fossile Sedimente enthalten einen höheren Anteil an leichten Isotopen als rezente Sedimente, weil die „isotopisch schweren“ Proteine und untergeordnet die Kohlenhydrate (siehe Tabelle 2) im geologischen Milieu zu den instabilsten organischen Verbindungen zählen und sehr schnell abgebaut werden^[28]. Weiterhin kann man nachweisen, daß Erdöle aus der Lipiddfraktion der pflanzlichen und tierischen Primärproduktion stammen^[29].

6. Sulfiderzlagerstätten

Die sulfidischen Erzminerale wie FeS_2 , CuFeS_2 , PbS , ZnS etc. gehören zu den schwerlöslichen Verbindungen der entsprechenden Elemente. Wie können diese relativ unlöslichen Metallsulfide ohne gigantische Volumina von Wasser angereichert und transportiert werden?

Mit dem Aufkommen der Arbeitsrichtung „Isotopengeochemie“ wurde – fast zwangsläufig – versucht, solche alten Fragen neu zu beantworten. In zahlreichen Untersuchungen ist versucht worden (z. B. $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$), mit Hilfe des $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnisses an sulfidischen Erzmineralen die Herkunft des Schwefels aufzuzeigen. Es wurde dabei angenommen, daß Sulfide aus magmatisch-hydrothermalen Lagerstätten, deren Schwefel aus größerer Tiefe stammen soll, eine relativ konstante Isotopenzusammensetzung aufweisen, vergleichbar der von Sulfiden in Meteoriten. Dagegen sollen Erzlagerstätten, deren Schwefel aus oberflächennahen Sedimenten stammt und oft aus der Tätigkeit sulfatreduzierender Bakterien abgeleitet werden kann, eine sehr variable Isotopenzusammensetzung mit einem Schwerpunkt bei negativen („leichten“) δ -Werten haben. Diese ist durch eine kinetische Fraktionierung bei der bakteriellen Sulfatreduktion bedingt: aus „schwerem“ Sulfat entsteht dabei „leichter“ Schwefelwasserstoff^[35, 36].

Wie man inzwischen weiß^[37, 38], ist diese Vorstellung in dieser eindeutigen Formulierung wohl nicht mehr haltbar. Während man früher immer von der Annahme ausging, daß die Erzminerale die gleiche Isotopenzusammensetzung wie die erzführende Lösung haben müssen, konnte Ohmoto^[38] zeigen, daß die Isotopenzusammensetzung durch folgende Faktoren beeinflußt werden kann:

1. Isotopenzusammensetzung des Gesamtschwefels in der erzführenden Lösung, 2. Temperatur der Lösung, 3. Sauerstoff-Fugazität der Lösung, 4. pH-Wert der Lösung.

Bei 250°C kann z. B. eine Änderung der Sauerstoff-Fugazität um eine Zehnerpotenz oder eine Änderung des pH-Wertes um eine Einheit eine Änderung der Isotopenzusammensetzung des Schwefels der ausfallenden Sulfide um 20‰ hervorrufen. Diese Überlegungen beruhen allerdings auf der Annahme, daß die gelösten Schwefelverbindungen und die bereits gefällten Sulfide im Gleichgewicht stehen. Diese Voraussetzung muß jedoch in der Natur keineswegs immer erfüllt sein.

7. Extraterrestrische Materie

In Meteoriten- und Mondproben können uns die Variationen in der Isotopenzusammensetzung Hinweise auf unterschiedliche Kernsynthesen geben. Die bisher beschriebenen Fraktionierungswege sind dadurch gekennzeichnet, daß die Größe des Fraktionierungsbetrages vom relativen Massenunterschied $\Delta m/m$ abhängt. Bei Elementen mit mehr als zwei Isotopen, wie z. B. Sauerstoff, ist daher der Fraktionierungseffekt bei ^{17}O nur halb so groß wie bei ^{18}O . Eine graphische Darstellung von $\delta^{17}\text{O}$ gegen $\delta^{18}\text{O}$ muß daher eine Gerade mit der Steigung +1/2 geben, sofern alle Proben durch dieselbe Kernsynthese entstanden sind. Kaplan und Hulston^[39] haben entsprechendes für Schwefel aus Meteoriten gefunden. Clayton et al.^[40] haben an einigen wasserfreien Mineralen aus kohligem Chondriten (kohlenstoffreichen Meteoriten) eine Gerade mit der Steigung +1 (siehe Abb. 5) erhalten. Dieser Befund kann dadurch zustande kommen, daß diesen Proben fast reiner ^{16}O beigemischt ist, der möglicherweise nicht aus unserem Planetensystem stammt.

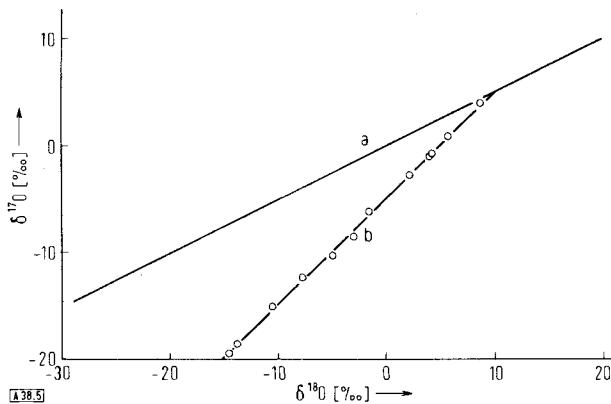


Abb. 5. Beziehung zwischen ^{17}O - und ^{18}O -Gehalt in terrestrischen Proben und Mondproben (a) sowie in Mineralen aus kohlenstoffreichen Meteoriten (b) [40].

8. Ausblick

Zum Schluß sei ein Ausblick auf die zukünftige Entwicklung der Isotopengeochemie gewagt, wobei allerdings von den wei-

teren apparativen und methodischen Verbesserungen einmal abgesehen werden soll: Wir kennen heute die Isotopenzusammensetzung der Elemente in den auf der Erde vorkommenden Stoffen recht gut. Um tiefere Einblicke in die Entstehungsgeschichte der geowissenschaftlich interessanten Objekte zu gewinnen, wird es notwendig sein, einerseits die Isotopenuntersuchungen an den einzelnen Elementen miteinander zu kombinieren und andererseits im Laboratorium zu versuchen, natürliche Fraktionierungsprozesse nachzuahmen.

Eingegangen am 10. Juni 1974 [A 38]

- [1] H. C. Urey, F. G. Brickwedel u. G. M. Murphy, Phys. Rev. 40, 1 (1932).
- [2] A. O. Nier, E. P. Ney u. M. G. Inghram, Rev. Sci. Instrum. 18, 294 (1947).
- [3] J. Bigeleisen, Science 147, 463 (1965).
- [4] A. E. Brodsky: Isotopenchemie. Akademieverlag, Berlin 1961.
- [5] L. Melander: Isotope Effects on Reaction Rates. Ronald Press, New York 1960.
- [6] S. S. Roginsky: Theoretische Grundlagen der Isotopenchemie. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1962.
- [7] H. C. Urey, J. Chem. Soc. 1947, 562.
- [8] H. Craig, Science 133, 1702 (1961).
- [9] J. Hoefs: Stable Isotope Geochemistry. Minerals, Rocks and Inorganic Materials. Vol. 9. Springer, Berlin 1973.
- [10] H. Craig, Proc. Spoleto Conf. on Nuclear Geology, Spoleto 1963.
- [11] J. N. Weber, Geochim. Cosmochim. Acta 32, 33 (1968).
- [12] J. N. Weber u. D. M. Raup, Geochim. Cosmochim. Acta 30, 681 (1966).
- [13] J. N. Weber u. P. M. Woodhead, Chem. Geol. 6, 93 (1970).
- [14] K. Bandel u. J. Hoefs, Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., im Druck.
- [15] M. L. Keith u. J. N. Weber, Geochim. Cosmochim. Acta 28, 1787 (1964).
- [16] C. Spaeth, J. Hoefs u. U. Vetter, Geol. Soc. Amer. Bull. 82, 3139 (1971).
- [17] G. D. Garlick u. S. Epstein, Geochim. Cosmochim. Acta 31, 181 (1967).
- [18] H. P. Taylor u. S. Epstein, Geol. Soc. Amer. Bull. 73, 675 (1962).
- [19] H. Friedrichsen, Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 1971, 26.
- [20] H. P. Taylor u. R. G. Coleman, Geol. Soc. Amer. Bull. 79, 1727 (1968).
- [21] Y. N. Shieh u. H. P. Taylor, J. Petrol. 10, 307 (1969).
- [22] H. P. Schwarz, R. N. Clayton u. T. K. Mayeda, Geol. Soc. Amer. Bull. 81, 2299 (1970).
- [23] R. Park u. S. Epstein, Geochim. Cosmochim. Acta 21, 110 (1960).
- [24] B. N. Smith u. S. Epstein, Plant Physiol. 47, 380 (1971).
- [25] E. T. Degens, R. R. Guillard, W. M. Sackett u. J. A. Hellebust, Deep-Sea Res. 15, 1 (1968).
- [26] J. C. Lerman u. J. Raynal, C. R. Acad. Sci. D 275, 1391 (1972).
- [27] P. H. Abelson u. T. C. Hoering, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 47, 623 (1961).
- [28] E. T. Degens in: G. Eglington u. M. T. Murphy: Organic Geochemistry. Springer, Berlin 1969.
- [29] S. R. Silverman, J. Amer. Oil Chem. Soc. 44, 691 (1967).
- [30] F. Buschendorf, H. Nielsen, H. Puchelt u. W. Ricke, Geochim. Cosmochim. Acta 27, 501 (1963).
- [31] E. Dechow u. M. L. Jensen, Econ. Geol. 60, 894 (1965).
- [32] A. Sasaki, Geochem. J. 4, 41 (1970).
- [33] D. E. White, Econ. Geol. 63, 301 (1968).
- [34] G. Anger, H. Nielsen, H. Puchelt u. W. Ricke, Econ. Geol. 61, 511 (1966).
- [35] M. Hartmann u. H. Nielsen, Geol. Rundsch. 58, 621 (1969).
- [36] A. L. Kemp u. H. G. Thode, Geochim. Cosmochim. Acta 32, 71 (1968).
- [37] H. Sakai, Geochem. J. 2, 29 (1968).
- [38] H. Ohmoto, Econ. Geol. 67, 551 (1972).
- [39] I. R. Kaplan u. J. R. Hulston, Geochim. Cosmochim. Acta 30, 479 (1966).
- [40] R. N. Clayton, L. Grossman u. T. K. Mayeda, Science 182, 485 (1973).