

<b>Zeitschrift:</b>	Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie
<b>Band:</b>	37 (1957)
<b>Heft:</b>	1
<b>Artikel:</b>	Messung und Deutung relativer Häufigkeitsvariationen von O18 und C13 in Karbonatgesteinen und Mineralien
<b>Autor:</b>	Baertschi, Peter
<b>DOI:</b>	<a href="https://doi.org/10.5169/seals-29168">https://doi.org/10.5169/seals-29168</a>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 22.01.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# **Messung und Deutung relativer Häufigkeitsvariationen von O<sup>18</sup> und C<sup>13</sup> in Karbonatgesteinen und Mineralien<sup>1)</sup>**

Von *Peter Baertschi* (Basel)<sup>2)</sup>

Publiziert mit Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung

## **Inhalt**

Summary . . . . .	74
I. Einleitung . . . . .	74
II. Fraktionierung der O- und C-Isotopen bei der Karbonatbildung . . . . .	76
1. Austauschgleichgewichte . . . . .	76
2. Kinetische Effekte . . . . .	77
III. Bisherige Untersuchungen . . . . .	78
1. Variationen des relativen O <sup>18</sup> -Gehalts in Karbonaten . . . . .	78
2. Variationen des relativen C <sup>13</sup> -Gehaltes in Karbonaten . . . . .	80
IV. Durchführung der Isotopenanalysen . . . . .	80
1. Darstellung der CO <sub>2</sub> -Proben . . . . .	80
2. Massenspektrometrische Untersuchung . . . . .	82
V. Marine Kalksedimente . . . . .	83
1. Bisherige Feststellungen über den Variationsbereich der relativen Häufigkeiten von O <sup>18</sup> und C <sup>13</sup> . . . . .	83
2. Eigene Untersuchungen über die relative Häufigkeit von O <sup>18</sup> und C <sup>13</sup> . . . . .	87
VI. Süßwasser-Kalke . . . . .	91
VII. Kluft-Karbonate . . . . .	98
1. Entstehung der Kluft-Karbonate . . . . .	98
2. Isotopenzusammensetzung der Kluft-Karbonate . . . . .	99
3. Variationen der Isotopenzusammensetzung eines Kluft-Calcitkristalls im Verlaufe des Wachstums . . . . .	104

<sup>1)</sup> Wichtigste Ergebnisse aus der gleichnamigen Habilitationsschrift Universität Basel, 1955.

<sup>2)</sup> Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel.

VIII. Intrusive Karbonate . . . . .	108
1. Erscheinungsformen und Bildungsweise . . . . .	108
2. Isotopenzusammensetzung der intrusiven Karbonate . . . . .	109
IX. Metamorphe Karbonatgesteine . . . . .	119
1. Allgemeines . . . . .	119
2. Die metamorphen Karbonatgesteine des Simplontunnels . . . . .	122
3. Metamorphe Karbonatgesteine des Simplongebiets . . . . .	128
4. Metamorphe Karbonatgesteine aus dem Tessin . . . . .	131
5. Metamorphe Karbonatgesteine verschiedener Herkunft . . . . .	140
6. Einige Folgerungen aus der Isotopendifferenzierung der metamorphen Karbonate . . . . .	143
X. Zusammenfassende Feststellungen . . . . .	146
Literaturverzeichnis . . . . .	151

### Summary

The isotopic composition of oxygen and carbon in about 250 specimens of carbonate rocks and minerals has been measured. The investigation includes 21 marine limestones, 13 fresh water carbonates, 25 carbonate crystals (mostly from alpine clefts), 27 intrusive carbonates, and 158 metamorphic carbonate rocks.

The results obtained are discussed with respect to the various possible depositional and post-depositional processes, special stress being laid on the isotopic changes occurring during metamorphism. The main results of this study are reviewed in the last chapter.

In most cases a reasonable explanation of the measured isotopic compositions is possible in terms of the conditions which prevailed during the formation, diagenesis, and metamorphism of the carbonates. Further, the isotope analysis proves to be a valuable tool for the investigation of several petrogenetic problems, which can hardly be attacked by other methods, e. g. the role of water and carbon dioxide during metamorphism.

### I. Einleitung

Die der vorliegenden Arbeit zugrunde liegenden Messungen wurden in den Jahren 1951—1954 durchgeführt mit dem Ziel, einen möglichst umfassenden Überblick über die natürlichen Variationen der relativen Häufigkeit von  $O^{18}$  bzw.  $C^{13}$  in den verschiedenen Karbonat-Gesteinen und -Mineralien zu schaffen und auf dieser Grundlage die Zusammenhänge zwischen Isotopenzusammensetzung und Entstehungsbedingungen zu untersuchen.

Die Isotopenanalysen erstreckten sich dabei auf die folgenden 5 Gruppen von genetisch verwandten Karbonaten (eingeklammerte Zahlen:

## Anzahl der untersuchten Proben):

- |                                 |       |
|---------------------------------|-------|
| 1. Marine Kalksedimente         | (21)  |
| 2. Süßwasserkalke               | (13)  |
| 3. Kluft-Karbonate              | (25)  |
| 4. Intrusive Karbonate          | (27)  |
| 5. Metamorphe Karbonat-Gesteine | (158) |

Das Hauptgewicht der Untersuchungen liegt, wie durch die grosse Anzahl der analysierten Proben angedeutet wird, bei den metamorphen Kalken. Die meisten Proben stammen aus den Schweizer Alpen und konnten bestehenden Sammlungen entnommen werden.

Die Tabellen 2—13, welche die Daten und die Isotopenzusammensetzung der untersuchten Proben im folgenden wiedergeben, enthalten als 1. Kolonne die Nummer der Karbonatprobe im eigenen Sammelkatalog (Kat. Nr.). In der 2. Kolonne wurde, sofern möglich, die Kennzeichnung der Probe in der Sammlung, aus der sie entnommen wurde, wiedergegeben oder zumindest mitgeteilt, von wem die Probe erhalten bzw. gesammelt wurde. Dabei wurden folgende Abkürzungen verwendet:

Sammlungsorte: BM British Museum, London. Ge Geologisch-Paläontologisches Institut der Universität Basel. M Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Basel. N Naturhistorisches Museum, Basel.

Sammlungen: B: Dr. P. Baertschi. Bl: Dr. W. Bloxam, Glasgow. Bu: Prof. A. Buxtorf. G: Dr. O. Grütter. Gr: Dr. P. Graeter. Gü: Dr. A. Günthert (alle Basel). Ho: Prof. A. Holmes, Edinburgh. Hr: Dr. P. Hasler. P: Prof. H. Preiswerk †. Sch: Prof. C. Schmidt †. V: Prof. L. Vonderschmitt. W: Prof. E. Wenk (alle Basel).

Abkürzungen, welche die Proben innerhalb gewisser Sammlungen näher kennzeichnen, stehen eingeklammert hinter der Bezeichnung der Sammlung.

Bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit wurde mir von vielen Seiten Unterstützung zuteil. Insbesondere möchte ich den nachfolgend erwähnten Herren für ihre fördernde Hilfe herzlichst danken:

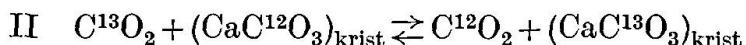
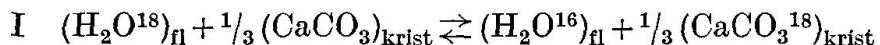
Dr. E. Gasche, Dr. P. Graeter, Dr. O. Grütter, Dr. A. Günthert, Basel. Prof. A. Holmes, Edinburgh; Prof. W. Kuhn, Basel; Prof. P. Niggli †, Zürich; Prof. M. Reinhard, Basel; Dr. W. C. Smith, London; Dr. A. Spicher, Prof. L. Vonderschmitt und Prof. E. Wenk, Basel.

Der Stiftung zur Förderung der Schweizerischen Volkswirtschaft, welche die Mittel für die vorliegenden Untersuchungen bereitstellte, sei an dieser Stelle ebenfalls verbindlichst gedankt, ebenso dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Gewährung eines Beitrags an die Druckkosten.

## II. Fraktionierung der O- und C-Isotopen bei der Karbonatbildung

### 1. Austauschgleichgewichte

Die Fraktionierung der O- und C-Isotopen zwischen einer wässerigen,  $\text{CO}_2$ -haltigen Lösung und einem daraus kristallisierenden Karbonat (z. B.  $\text{CaCO}_3$ ) wird grundsätzlich durch folgende zwei Austauschgleichgewichte beherrscht:



Die Gleichgewichtskonstanten  $K$  für diese Austauschreaktionen I bzw. II, also

$$K_I = \frac{[\text{H}_2\text{O}^{16}][\text{CaCO}_3^{18}]^{1/3}}{[\text{H}_2\text{O}^{18}][\text{CaCO}_3^{16}]^{1/3}} \quad \text{bzw. } K_{\text{II}} = \frac{[\text{C}^{12}\text{O}_2][\text{CaC}^{13}\text{O}_3]}{[\text{C}^{13}\text{O}_2][\text{CaC}^{12}\text{O}_3]}$$

sind in ihrem Temperaturverlauf durch Fig. 1 dargestellt. Da die Gleichgewichtskonstanten nur sehr wenig, etwa um die kleine Grösse  $\epsilon$  von 1 verschieden sind ( $K = 1 + \epsilon$ ), ist in Fig. 1 diese Grösse ausgedrückt in Promille ( $\text{‰}$ ) als Ordinate gegen die Temperatur aufgetragen. Da die natürliche, relative Häufigkeit von  $\text{O}^{18}$  (0,20%) bzw. von  $\text{C}^{13}$  (1,1%) sehr klein ist, gibt die Grösse  $\epsilon$ , wie eine einfache Überlegung zeigt, direkt den relativen Unterschied im  $\text{O}^{18}$ - bzw.  $\text{C}^{13}$ -Gehalt zwischen den beiden, im Austauschgleichgewicht stehenden Reaktionspartnern an.

Für die Austauschreaktion I ist die Gleichgewichtskonstante noch bei keiner Temperatur direkt gemessen worden. Dagegen wurde sie von McCREA (1950) für Temperaturen zwischen  $0^\circ$  und  $25^\circ$  näherungsweise statistisch berechnet. Für höhere Temperaturen existieren Berechnungen von UREY (1947) über das O-Isotopenaustauschgleichgewicht zwischen Karbonation ( $\text{CO}_3^{--}$ ) und Wasser, durch welche auch der weitere Verlauf der Gleichgewichtskonstanten I wenigstens näherungsweise angegeben werden kann. Die so erhaltene Temperaturabhängigkeit (Kurve I, Fig. 1) dürfte den in Wirklichkeit vorliegenden Sachverhalt ziemlich gut wiedergeben. Experimentell gesichert sind die Temperaturkoeffizienten zwischen  $0^\circ$  und  $30^\circ$  durch Messungen von McCREA (1950) sowie von EPSTEIN et al. (1951).

Für das Austauschgleichgewicht II liegen einige experimentelle Daten vor. So lieferten eigene Messungen (unveröffentlicht) bei  $25^\circ$  bzw.  $63^\circ$  Gleichgewichtskonstanten von  $K_{\text{II}} = 1,010$  bzw.  $1,008$ . Aus dem Unterschied im  $\text{C}^{13}$ -Gehalt von atmosphärischem Kohlendioxyd und nor-

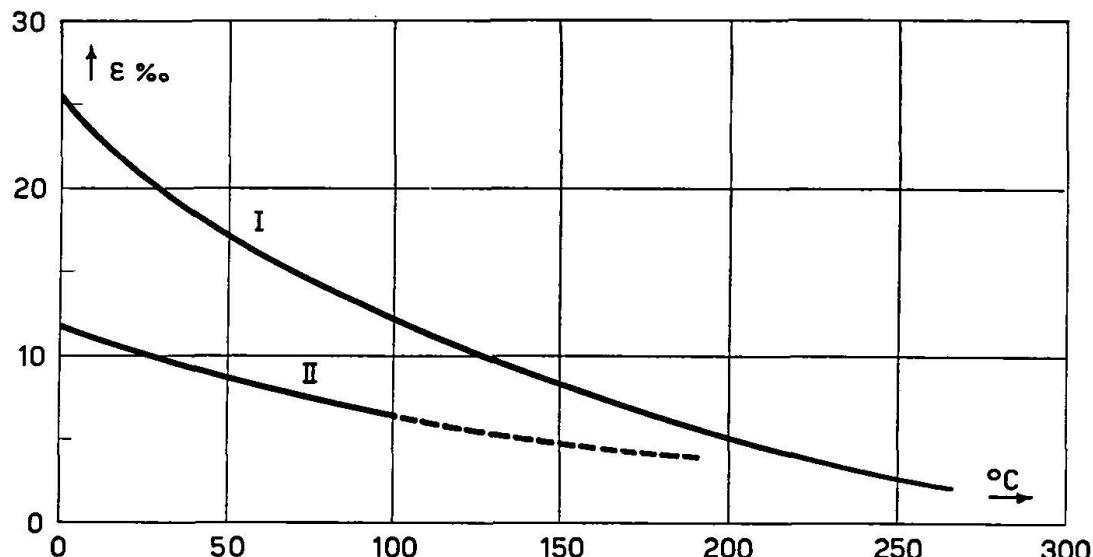
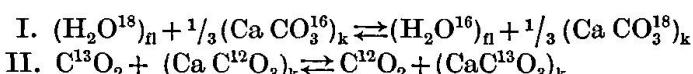


Fig. 1. Temperaturverlauf der Gleichgewichtskonstanten der Isotopenaustauschreaktionen I und II. Ordinate: Abweichung  $\epsilon$  der Gleichgewichtskonstanten  $K$  vom Wert 1,000, ausgedrückt in Promille ( $K = 1,000 + \epsilon$ ).



malen marinen Kalksedimenten resultiert ebenfalls eine Gleichgewichtskonstante von etwa 1,01. Dagegen sind die von UREY (1947) berechneten Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion II, wie schon CRAIG (1953) feststellte, beträchtlich zu hoch.

Wichtig ist die von MCCREA (1950) gemachte Feststellung, dass die Konstanten des Austauschgleichgewichts I und II innerhalb der Messgenauigkeit nicht von der Art des Erdalkali-Kations ( $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$  und  $\text{Ba}^{++}$ ) und auch nicht von der Ionenstärke der Lösungen abhängt.

## 2. Kinetische Effekte

Isotopenfraktionierungen auf Grund unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeit von leichtem und schwerem Isotop treten dann in Erscheinung, wenn bei einseitigem und unvollständigem Reaktionsablauf keine Gelegenheit zur Einstellung der Isotopenaustauschgleichgewichte zwischen Ausgangs- und Endprodukten besteht.

Bei der Ausscheidung von Karbonaten sind bis jetzt noch keine kinetischen Fraktionierungseffekte beobachtet worden. Ein Einfluss der Reaktionsgeschwindigkeit besteht allerdings insofern, als langsam ausgeschiedenes Karbonat etwas reicher an schweren Isotopen ist als rasch ausgeschiedenes. MCCREA (1950) führt diesen Effekt darauf zurück, dass

bei langsamer Kristallisation die Gleichgewichte I bzw. II, also mit Calcit als Reaktionspartner, bei schneller dagegen die entsprechenden Gleichgewichte mit Karbonation als Reaktionspartner massgebend sind, d. h. dass im letztgenannten Falle einfach die  $\text{CO}_3$ -Ionen in ihrer Gleichgewichtszusammensetzung mit der Lösung in das Kristallgitter eingebaut werden.

Ein kinetischer Fraktionierungseffekt tritt auf, wenn gasförmiges Kohlendioxyd durch alkalische Lösungen absorbiert wird. Nach BAERTSCHI (1952) wird  $\text{C}^{12}\text{O}_2$  um den Faktor 1,014 mal schneller absorbiert als  $\text{C}^{13}\text{O}_2$ . Es ist aber zu erwarten, dass dieser Effekt bei der natürlichen Karbonatbildung nur von sehr untergeordneter Bedeutung ist, da er sich auf Karbonate beschränkt, die aus primär alkalischen und nachträglich partiell mit  $\text{CO}_2$  gesättigten Wässern ausgeschieden würden.

Eine analoge Fraktionierung der C-Isotopen erfolgt bei der Assimilation von Kohlendioxyd durch grüne Pflanzen. Nach eigenen Assimilationsversuchen im geschlossenen System (BAERTSCHI, 1953 a) wird  $\text{C}^{12}\text{O}_2$  um den Faktor 1,026 mal schneller aufgenommen als  $\text{C}^{13}\text{O}_2$ . Der direkte Vergleich der bisher vorliegenden Messungen über den  $\text{C}^{13}$ -Gehalt im atmosphärischen  $\text{CO}_2$  und desjenigen im pflanzlichen Kohlenstoff liefert einen etwas kleinern Fraktionierungsfaktor von etwa 1,015. Dieser Fraktionierungseffekt kann indirekt für die Isotopenzusammensetzung des Kohlenstoffs in gewissen Karbonatbildungen von grosser Bedeutung sein, da dementsprechend  $\text{CO}_2$  aus der unmittelbaren Nähe assimilierender Pflanzen etwas an  $\text{C}^{13}$  angereichert,  $\text{CO}_2$  als Produkt von Fäulnisprozessen dagegen durch das  $\text{C}^{13}$ -Defizit organischer Substanz charakterisiert sein wird.

Bei der thermischen Zersetzung von Kalk unter Abpumpen des gebildeten  $\text{CO}_2$  wurde vom Autor durch unveröffentlichte Versuche festgestellt, dass das zu Beginn entweichende  $\text{CO}_2$  um  $4\text{‰}$  bzw.  $1,2\text{‰}$  ärmer an  $\text{C}^{13}$  bzw.  $\text{O}^{18}$  ist als das zuletzt gebildete  $\text{CO}_2$ . Demgemäß ist die Zersetzungsgeschwindigkeit für die schweren  $\text{CO}_3$ -Ionen etwas niedriger als für die leichten, entsprechend der theoretisch zu erwartenden höhern Stabilität der  $\text{C}^{13}\text{-O-}$  bzw.  $\text{C-O}^{18}$ -Bindung.

### III. Bisherige Untersuchungen

#### 1. Variationen des relativen $\text{O}^{18}$ -Gehaltes in Karbonaten

Das Vorhandensein von Unterschieden im relativen  $\text{O}^{18}$ -Gehalt von Karbonaten wurde zuerst von DOLE und SLOBOD (1940) festgestellt. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich nach Überführung des  $\text{CO}_3$ -Sauer-

stoffen in Wasser, dass dessen Dichte um etwa 7—10 ppm (1 ppm =  $10^{-6}$  g cm<sup>-3</sup>) höher war als diejenige von Wasser aus dem Lake Michigan. Da eine Dichtezunahme von 1 ppm einem Mehrgehalt von 4,5‰ H<sub>2</sub>O<sup>18</sup> entspricht, besagt dieses Ergebnis, dass Karbonate um etwa 32—45‰ mehr O<sup>18</sup> enthalten als Lake-Michigan-Wasser, allerdings nur unter der Voraussetzung, dass bei der thermischen Abspaltung von CO<sub>2</sub> aus dem Karbonat keine Fraktionierung der O-Isotopen stattfindet. Irgendwelche Beziehungen zwischen O<sup>18</sup>-Gehalt und Entstehungsweise der Karbonate wurden nicht mitgeteilt. Ein von den Autoren vermuteter Alterseffekt wurde nicht gefunden.

UREY und Mitarbeiter (1951) befassen sich ausschliesslich mit den Variationen im O<sup>18</sup>-Gehalt nicht metamorpher, mariner Kalke mit dem Ziel, deren Ausscheidungstemperatur zu bestimmen und so Anhaltspunkte über die klimatischen Verhältnisse vergangener Epochen der Erdgeschichte zu gewinnen. Die Temperaturbestimmung erfolgt auf Grund der Temperaturabhängigkeit des Austauschgleichgewichts I (Fig. 1), für das UREY et al. (1951) in Übereinstimmung mit MCCREA (1950) zwischen 8° und 30° C einen experimentell bestimmten Temperaturkoeffizienten von 0,185‰/°C angeben. Um Unterschiede der Ausscheidungstemperatur von 1° bestimmen zu können, müssen also entsprechende Unterschiede im O<sup>18</sup>-Gehalt auf mindestens 0,2‰ genau gemessen werden, was an die massenspektrometrische Messtechnik ausserordentlich hohe Anforderungen stellt. Die möglichen Fehlerquellen, die vor allem durch zeitliche (BAERTSCHI, 1950) und örtliche (EPSTEIN et al., 1951) Variationen des O<sup>18</sup>-Gehaltes im Meerwasser, ferner durch Veränderungen des O<sup>18</sup>-Gehaltes im Verlaufe der weiten Geschichte des Kalkes bedingt sein können, werden von den Autoren sorgfältig untersucht und diskutiert. Auf verschiedene Ergebnisse, die im Zusammenhang mit der Bestimmung von Paläotemperaturen erhalten wurden, werden wir bei der Diskussion der eigenen Resultate zurückkommen.

Vergleiche des O<sup>18</sup>-Gehaltes verschiedener Karbonate mit demjenigen von gewöhnlichem Süßwasser mittels der Dichtemethode wurden ferner von VINOGRADOV und DONTSOVA (1947) sowie von TEIS (1950) mitgeteilt, der versuchte UREY's Temperaturskala auch auf Hochtemperaturausscheidungen anzuwenden.

Ein Teil der in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnisse über relative Häufigkeitsunterschiede von O<sup>18</sup> und C<sup>13</sup> in Karbonaten wurden, allerdings nur summarisch, vom Verfasser bereits veröffentlicht (BAERTSCHI, 1951).

## 2. Variationen des relativen C<sup>13</sup>-Gehalts in Karbonaten

NIER und GULBRANSEN (1939) stellten als erste fest, dass Karbonatkohlenstoff einen um mehrere ‰ schwankenden C<sup>13</sup>-Gehalt aufweist, der aber durchwegs erheblich grösser ist als der C<sup>13</sup>-Gehalt von Kohlenstoff organischen Ursprungs (Holz, Kohle, Erdöl etc.). Diese Befunde wurden durch weitere Untersuchungen von MURPHEY und NIER (1941) bestätigt. Diese Aufspaltung des natürlichen Kohlendioxyds in C<sup>13</sup>-reiche Karbonate und C<sup>13</sup>-arme organische Substanz lässt sich heute durch die Lage des Austauschgleichgewichtes II (Fig. 1) einerseits und durch die bereits erwähnte, schnellere Assimilation von C<sup>12</sup>O<sub>2</sub> gegenüber C<sup>13</sup>O<sub>2</sub> durch grüne Pflanzen andererseits zwanglos erklären.

Zahlreiche weitere Bestimmungen des Häufigkeitsverhältnisses C<sup>12</sup>/C<sup>13</sup> und seiner Variationen in Karbonaten erfolgten durch MARS (1951) (23 Karbonate verschiedenen Ursprungs aus Schweden), ferner durch WICKMAN et al. (1951), die nach Zusammenhängen zwischen C<sup>12</sup>/C<sup>13</sup>-Verhältnis und chemischer Zusammensetzung suchten. ECKERMANN et al. (1952) befassten sich mit dem C<sup>12</sup>/C<sup>13</sup>-Verhältnis intrusiver Karbonatite aus Skandinavien. Der relative C<sup>13</sup>-Gehalt verschiedener mariner Kalke wurde von UREY et al. (1951) angegeben. CRAIG (1953) untersuchte 41 Karbonate und versuchte deren relative C<sup>13</sup>-Gehalte zu deuten. LANDERGREN (1954) sowie THODE et al. (1954) untersuchten den C<sup>13</sup>-Gehalt von Karbonaten besonders im Hinblick auf die Möglichkeit der Mitwirkung von CO<sub>2</sub> organischen Ursprungs bei deren Bildung. Vor kurzem erschien ferner eine umfangreichere Untersuchung von JEFFERY et al. (1955) über möglicherweise vorhandene Zusammenhänge zwischen dem C<sup>13</sup>-Gehalt von marinen Kalken und deren Alter.

Die Ergebnisse der erwähnten Autoren sollen, soweit zweckmässig, im Zusammenhang mit den eigenen Resultaten diskutiert werden, von denen ein Teil — wie schon im vorangehenden Abschnitt erwähnt — bereits veröffentlicht wurden (BAERTSCHI, 1951).

## IV. Durchführung der Isotopenanalysen

### 1. Darstellung der CO<sub>2</sub>-Proben

Die Isotopenanalyse erfolgte massenspektrometrisch an CO<sub>2</sub>, das durch Säurebehandlung aus den Karbonaten gewonnen wurde. Bei den zu untersuchenden Gesteinsproben wurde darauf geachtet, dass nur frisches, nicht verwittertes Material zur Verwendung kam.

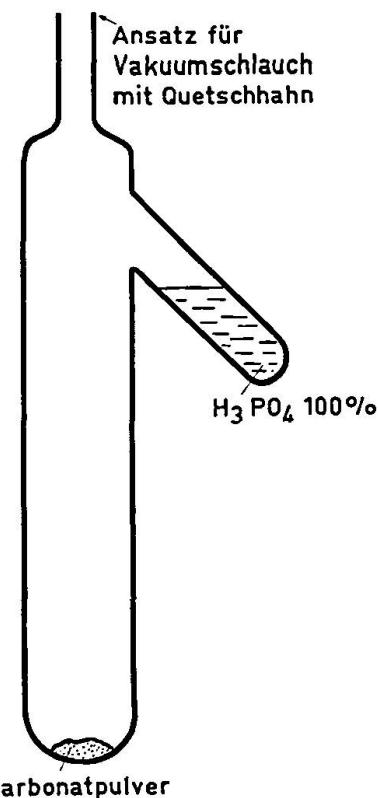
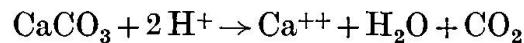


Fig. 2. Reaktionsgefäß zur Darstellung der CO<sub>2</sub>-Proben.

Die Befreiung von CO<sub>2</sub> aus dem Karbonat erfolgte im wesentlichen nach der von McCREA (1950) angegebenen Methode durch Behandlung des Karbonatpulvers mit 100%iger Phosphorsäure bei 20°. Die Einhaltung stets gleicher Zersetzungsbedingungen ist zur Erzielung reproduzierbarer O<sup>18</sup>/O<sup>16</sup>-Verhältnisse grundsätzlich unerlässlich, da bei der Reaktion



eine Fraktionierung der O-Isotopen eintreten kann, deren Ausmass von den Zersetzungsbedingungen abhängt. Immerhin sind, wie McCREA feststellte, bei Verwendung von konzentrierter H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> gewisse Schwankungen der Zersetzungsbedingungen zulässig. Für die in unserm Falle angestrebte Genauigkeit der O<sup>18</sup>/O<sup>16</sup>-Analysen auf etwa 0,3% sind Temperaturunterschiede von ± 5°C und Schwankungen der Säurekonzentration zwischen 95 und 100% ohne Einfluss auf das Ergebnis. Belanglos ist auch die Art des zweiwertigen Kations im Karbonat.

Zur Durchführung der Reaktion wurde das fein pulverisierte Karbonat (etwa 50 mg) in ein etwa 25 cm<sup>3</sup> fassendes Reaktionsgefäß (Fig. 2) aus Pyrexglas gebracht. In den seitlichen Ansatz wurden ungefähr 3 cm<sup>3</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 100%ig pipettiert, die vorher zwecks Entfernung organischer Verunreinigungen mit wenig CrO<sub>3</sub> erhitzt worden war. Das so beschickte

Gefäss wurde durch ein kurzes Stück Vakuum-Latexschlauch mit Quetschhahn hochevakuiert und dabei durch gelindes Erwärmen noch zusätzlich entgast.

Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur (20° C) wurde das Gefäss mit dem Quetschhahn verschlossen und die Reaktion durch entsprechendes Kippen in Gang gebracht.

Die Reaktionsgeschwindigkeit war je nach der Art des Karbonats recht verschieden. Calcitische Karbonate, auch Siderit waren in 5 bis 10 Minuten zersetzt, dagegen dauerte die Reaktion im Falle von reinen Dolomiten bis zu mehreren Stunden.

Das so entwickelte CO<sub>2</sub> wurde direkt aus dem Reaktionsgefäß dem Massenspektrometer zugeführt.

## 2. Massenspektrometrische Untersuchung

Für die Isotopenanalysen der CO<sub>2</sub>-Proben stand ein Massenspektrometer mit doppeltem Ionenkollektor (Consolidated-Nier 21-201) zur Verfügung. Das Instrument gestattet die direkte Messung der folgenden Verhältnisse (R') von Ionenströmen I<sub>M</sub>:

$$R'_O = I_{46}/(I_{44} + I_{45}) \quad (1)$$

$$R'_C = I_{45}/I_{44} \quad (2)$$

M = Massenzahl des CO<sub>2</sub>-Moleküls

Die Ionenstromverhältnisse sind gleich den entsprechenden Isotopenhäufigkeitsverhältnissen R'<sub>O</sub> und R'<sub>C</sub>. Diese Häufigkeitsverhältnisse wurden durch Mittlung aus jeweils 5—6 Einzelmessungen gewonnen und mit den entsprechend ermittelten Häufigkeitsverhältnissen R'<sub>OS</sub> und R'<sub>CS</sub> in einem willkürlich gewählten Standard-CO<sub>2</sub> verglichen. Zwischen der zu untersuchenden Probe und dem Standard ergeben sich die relativen Unterschiede der Häufigkeitsverhältnisse δ<sub>O</sub> und δ<sub>C</sub>, ausgedrückt in Promillen (‰) zu

$$\delta'_O = 1000(R'_O/R'_{OS} - 1) \text{ bzw. } \delta'_C = 1000(R'_C/R'_{CS} - 1) \quad (3)$$

Die Reproduzierbarkeit von δ<sub>O</sub>' und δ<sub>C</sub>' lag, wie sich auf Grund zahlreicher Vergleichsmessungen ergab, innerhalb von ± 0,3‰.

Den relativen Häufigkeitsunterschieden<sup>3)</sup> δ<sub>O</sub>' und δ<sub>C</sub>' liegen die

<sup>3)</sup> Korrekterweise sollte gemäss Definition (3) hier und an andern Stellen anstatt „relative Häufigkeitsunterschiede“ der Begriff „relative Unterschiede der Häufigkeitsverhältnisse“ gesetzt werden. Da jedoch sowohl O<sup>18</sup> als auch C<sup>13</sup> seltene Isotope sind, ergeben sich im Rahmen der hier erreichten Präzision für beide Begriffe gleiche Zahlenwerte, was die Vereinfachung der Ausdrucksweise rechtfertigt.

direkt messbaren, durch (1) bzw. (2) definierten Häufigkeitsverhältnisse R'<sub>O</sub> bzw. R'<sub>C</sub> zugrunde. Es ist aber zweckmässiger, die Ergebnisse auf Grund der einfachen Isotopenverhältnisse R<sub>O</sub> = O<sup>18</sup>/O<sup>16</sup> und R<sub>C</sub> = C<sup>13</sup>/C<sup>12</sup> wiederzugeben und zwar durch deren relative Unterschiede

$$\delta_C = 1000 (R_C/R_{CS} - 1) \text{ bzw. } \delta_O = 1000 (R_O/R_{OS} - 1) \quad (4)$$

Mit der für unsere Messungen erforderlichen Genauigkeit liefert eine einfache Rechnung die Beziehungen

$$\delta_O = \delta_O' \quad \delta_C = 1,066 \delta_C' - 0,033 \delta_O' \quad (5)$$

In der vorliegenden Arbeit wurden sämtliche gemessenen δ<sub>C</sub>'-Werte gemäss (5) in δ<sub>C</sub>-Werte umgerechnet.

Die meisten Autoren, die sich mit den Häufigkeitsunterschieden von C<sup>13</sup> befassten, haben den zweiten Korrekturterm in (5), der die Variationen des O<sup>17</sup>-Gehaltes berücksichtigt, vernachlässigt. Dementsprechend sind solche C<sup>13</sup>-Analysen im allgemeinen wesentlich ungenauer als die betreffenden Autoren (CRAIG (1953), JEFFERY et al. (1955)) angeben.

#### *Vergleich des benutzten Karbonat-Standards mit solchen anderer Autoren*

Als Standard-Karbonat für die Gewinnung des in dieser Arbeit verwendeten Standard-CO<sub>2</sub> diente ein reiner, weisser Calcit-Marmor (Steinbruch bei Gheiba, Valle di Peccia, Tessin). Mit den von UREY und WICKMAN benutzten Standard-Karbonaten konnten direkte Vergleichsmessungen durchgeführt werden, wobei sich folgende Abweichungen von unserem Standard ergaben:

Standard UREY <sup>4)</sup> ( <i>Belemnitella Americana</i> )	$\left\{ \begin{array}{l} \delta_O = +1,63^{\text{o}}/\text{oo} \\ \delta_C = -2,66^{\text{o}}/\text{oo} \end{array} \right.$
Standard WICKMAN (künstliches BaCO <sub>3</sub> )	

Indirekte Vergleiche ergaben ferner für

Standard NIER, MURPHEY (mariner Kalk, Solenhofen)	δ <sub>C</sub> = -3,56 <sup>o</sup> /oo
Standard DANSGAARD (1952)	δ <sub>C</sub> = -25,7 <sup>o</sup> /oo

## V. Marine Kalksedimente

### 1. Bisherige Feststellungen über den Variationsbereich der relativen Häufigkeit von O<sup>18</sup> und C<sup>13</sup>

Auf Grund verschiedener, z. T. bereits erwähnter Arbeiten im Zusammenhang mit der Bestimmung von Paläotemperaturen sind wir über

<sup>4)</sup> Der Vergleich der Standard-Karbonate wurde in verdankenswerter Weise von Dr. S. EPSTEIN und Dr. H. CRAIG, I.N.S. University of Chicago, durchgeführt.

Tabelle 1

*Variationsbereiche der relativen Häufigkeit von  $O^{18}$  und  $C^{13}$  in marinen Kalksedimenten, nach Messungen von UREY et al. (1951), LOEWENSTAM und EPSTEIN (1954) und CRAIG (1953, 1954) ( $\delta_O$  und  $\delta_C$  bezogen auf Standard BAERTSCHI).*

Art des Karbonats	Alter (Herkunft)	Variationsbereich				Intervall der Ausscheid.- Temp. aus $\delta_O$ -Werten	Autor	
		$\delta_O$	$\delta_C$	max.	min.	max.	min.	
Belemniten	obere Kreide	+ 1,2	+ 0,37	+ 0,5	- 2,2	18,4	22,2	
Brachiopoden	(England)	+ 0,17	- 1,20	+ 0,2	- 1,3	23,1	29,9	UREY et al.
Austern		- 0,22	- 2,05	- 0,2	- 1,9	25,0	34,3	(1951)
Einbettungskalk		- 0,20	- 2,20	+ 0,1	- 2,0	24,8	35,1	
Belemniten	obere Kreide	+ 2,0	- 0,1	—	—	14,9	24,4	LOWENSTAM
Brachiopoden	(ganze Erde)	+ 0,8	- 1,6	—	—	20,2	31,9	u. EPSTEIN
Einbettungskalk		+ 1,5	- 2,2	—	—	17,0	35,1	(1954)
Marine Kalke	Kambrium- Pliozän	—	—	- 0,2	- 5,9	—	—	CRAIG (1953)
Muscheln	rezent	—	—	- 0,8	- 6,5	—	—	
Bikarbonat	(Meerwasser, 0—7 m tief)	—	—	- 4,0	- 5,6	—	—	CRAIG (1954)

die Isotopenzusammensetzung gewisser mariner Kalksedimente sehr gut orientiert. Diese Arbeiten befassen sich zweckentsprechend vor allem mit dem  $O^{18}$ -Gehalt vollmariner Kalkablagerungen, bei welchen eine gewisse Gewähr dafür besteht, dass sich ihre Isotopenzusammensetzung nach der Ausscheidung nicht mehr veränderte und somit Rückschlüsse auf die Ausscheidungstemperatur noch möglich sind.

Im Zusammenhang mit den eigenen, in Tabelle 2 und Fig. 3 wiedergegebenen Messungen an marinen Kalken, deren Auswahl nicht nach den für Temperaturbestimmung wesentlichen Gesichtspunkten erfolgte, interessieren vor allem die bisher festgestellten Variationsbereiche der relativen Häufigkeit von  $O^{18}$  und  $C^{13}$  und deren Deutung. Eine Zusammenstellung entsprechender, von verschiedenen Autoren erhaltenen Ergebnisse (bezogen auf unsern Standard), ist in Tabelle 1 wiedergegeben. Es ergibt sich daraus für  $\delta_O$  eine totale Variationsbreite von  $4,20\text{/}_{\text{o}}$ , für  $\delta_C$  eine solche von  $7\text{/}_{\text{o}}$ . Die Gründe, die zu der in Tabelle 1 summarisch wiedergegebenen Isotopendifferenzierung führten, werden von den ge-

nannten Autoren ausführlich diskutiert und lassen sich in grossen Zügen etwa folgendermassen zusammenfassen:

*Deutung der Variationen des O<sup>18</sup>-Gehalts ( $\delta_O$ )*

Massgebend für den  $\delta_O$ -Wert eines marinen Kalkes sind der relative O<sup>18</sup>-Gehalt des Meerwassers und die Ausscheidungstemperatur, die sich gemäss dem in Fig. 1 wiedergegebenen Temperaturverlauf des Austauschgleichgewichtes I auswirkt.

EPSTEIN et al. (1951) und besonders EPSTEIN und MAYEDA (1953) fanden, dass der O<sup>18</sup>-Gehalt des Meerwassers, abgesehen von grösseren Schwankungen an der Oberfläche, etwa innerhalb von 1‰ konstant ist. Da Süßwasser um etwa 9‰ weniger H<sub>2</sub>O<sup>18</sup> enthält als Meerwasser, ist küstennahes Wasser und eigentliches Brackwasser oft um mehrere ‰ ärmer an O<sup>18</sup> als voll marines Wasser. Für die Hauptmenge der marinen Kalksedimente ist aber anzunehmen, dass ihre Ausscheidung aus vollmarinem Wasser erfolgte und dementsprechend, abgesehen vom Einfluss der Ausscheidungstemperatur, nur geringe Schwankungen der O<sup>18</sup>-Häufigkeit (etwa  $\pm 0,6\text{‰}$ ) aufweisen sollten. Wichtig ist die Feststellung, dass die in Frage kommenden Organismen unabhängig von ihrer Art den Kalk stets im Austauschgleichgewicht mit dem Wasser ausscheiden.

Der Zusammenhang zwischen dem  $\delta_O$ -Wert eines marinen Kalkes (in bezug auf den Standard UREY) und seiner Ausscheidungstemperatur wurde kürzlich von EPSTEIN et al. (1953) in verbesserter Form wiedergegeben. Gemäss dieser Beziehung und dem im vorangegangenen Abschnitt erwähnten Zusammenhang zwischen Standard UREY und unserem Standard ergäbe sich für unseren Standard-Kalk formal eine Ausscheidungstemperatur von 23,9° C und folgende Beziehung zwischen Ausscheidungstemperatur  $t$  und den hier mitgeteilten  $\delta_O$ -Werten:

$$t = 23,9 - 4,8 \delta_O + 0,14 \delta_O^2 \quad (6)$$

In Tabelle 1 sind die den  $\delta_O$ -Bereichen gemäss (6) entsprechenden Temperaturintervalle angegeben. Aus ihnen schliessen die Autoren, dass die grobkristallinen und dichten Belemniten ihre ursprüngliche Isotopenzusammensetzung offenbar besser bewahrt haben als die porösen Brachiopoden oder gar der die Fossilien einbettende Kalk, der bei starker Streuung der  $\delta_O$ -Werte unwahrscheinlich hohe Ausscheidungstemperaturen bis zu 35° liefert. Bei den vorhandenen, z. T. grossen Unterschieden zwischen dem O<sup>18</sup>-Gehalt der Belemniten und demjenigen der Kalkmatrix ist es naheliegend, eine nachträgliche Abnahme des O<sup>18</sup>-Gehaltes im

porösen Einbettungskalk anzunehmen, ein Prozess, mit dem wir uns im folgenden noch beschäftigen werden. Dagegen können kleinere Unterschiede im  $O^{18}$ -Gehalt verschiedener Kalkfossilien aus dem gleichen stratigraphischen Horizont in dem Sinn durchaus reell sein, als sie, wie EPSTEIN und LOEWENSTAM (1953) und EMILIANI und EPSTEIN (1953) zeigten, auf unterschiedlichen Lebensgewohnheiten der kalkabscheidenden Lebewesen beruhen.

#### *Deutung der Variationen des $C^{13}$ -Gehaltes ( $\delta_C$ )*

Bei den aus Tabelle 5 hervorgehenden, bis jetzt bekanntgewordenen Variationen des  $C^{13}$ -Gehaltes mariner Kalke ist die Sachlage bedeutend weniger übersichtlich als bei den besprochenen Variationen des  $O^{18}$ -Gehaltes. Der Grund hiezu liegt vor allem darin, dass das hauptsächlich als gelöstes Bikarbonat vorliegende Kohlenstoffreservoir etwa  $3 \cdot 10^4$  mal kleiner ist als das in Form von Wasser vorhandene Sauerstoffreservoir. Demzufolge sind, je nach dem Ausmass der  $CO_2$ -produzierenden und  $CO_2$ -konsumierenden Prozesse, beträchtliche örtliche und zeitliche Schwankungen der Konzentration an Bikarbonat und dessen  $C^{13}$ -Gehalt zu erwarten. So hat einerseits die Ausfällung von Karbonat eine Verarmung des restlichen Bikarbonats an  $C^{13}$  zur Folge; andererseits bewirkt die Assimilation von  $HCO_3^-$  durch Algen eine Anreicherung des übrigbleibenden  $HCO_3^-$  an  $C^{13}$ . Durch Oxydation organischer Substanz entsteht wiederum relativ  $C^{13}$ -armes  $HCO_3^-$ .

Durch ungleichmässige zeitliche und örtliche Verteilung dieser Prozesse und damit des  $C^{13}$ -Gehaltes des gelösten Bikarbonats, ist die aus Tabelle 1 hervorgehende Variationsbreite von  $7\text{‰}$ , wenigstens qualitativ durchaus verständlich. Die von CRAIG (1954) gefundene kleine Variationsbreite von  $1,6\text{‰}$  für den relativen  $C^{13}$ -Gehalt von 5 Bikarbonatproben aus der obersten Schicht des Atlantik und des Mittelmeers mag Zufall sein, könnte aber auch als Folge der ausgleichenden Wirkung des rasch bewegten atmosphärischen  $CO_2$  interpretiert werden.

Die erwähnten erratischen Schwankungen des  $C^{13}$ -Gehaltes sind so beträchtlich, dass sie den gemäss Fig. 1 vorhandenen Einfluss der Ausscheidungstemperatur bei den marinen Kalken vollständig überdecken. Ähnlich scheint es mit einem — grundsätzlich zu erwartenden — Alterseffekt zu sein. Immerhin glauben JEFFERY et al. (1955) Andeutungen periodischer Schwankungen im  $C^{13}$ -Gehalt von marinen Kalken und von sedimentärem Kohlenstoff zwischen Kambrium und Tertiär gefunden zu haben. Entsprechende zeitliche Schwankungen müssten dann auch im  $C^{13}$ -Gehalt des atmosphärischen Kohlendioxyds aufgetreten sein.

## 2. Eigene Untersuchungen über die relative Häufigkeit von O<sup>18</sup> und C<sup>13</sup>

Die im vorangegangenen Abschnitt besprochenen Untersuchungen anderer Autoren beschränken sich im wesentlichen auf Kalkbildungen, die ihre durch die Ausscheidungsbedingungen gegebene, ursprüngliche Isotopenzusammensetzung über geologische Zeiträume beibehalten haben. Es war nun von Interesse, die Untersuchungen auf die hinsichtlich Art, Herkunft und Alter verschiedenartigsten marinen Kalke auszudehnen, um festzustellen, ob und wie die Isotopenzusammensetzung solcher Kalke im Verlaufe ihrer weiteren Geschichte verändert wurde.

In Tabelle 2 sind die Isotopenanalysen  $\delta_O$  und  $\delta_C$  von 21 nach dem Alter geordneter, nicht metamorpher mariner Kalke wiedergegeben. Zur besseren Veranschaulichung sind die Ergebnisse ferner im  $\delta_O/\delta_C$ -Koordinatensystem von Fig. 3 dargestellt, wobei das gestrichelte Rechteck den von UREY et al. (1951) (vgl. Tabelle 1) gefundenen Variationsbereich wiedergibt.

Aus Tabelle 2 und Fig. 3 geht zunächst hervor, dass der O<sup>18</sup>-Gehalt der untersuchten Kalke (mit Ausnahme der Belemniten Nr. 245 und 250) durchwegs kleiner ist als auf Grund normaler Ausscheidungsbedingungen (voll marines Wasser von 15—25° C) zu erwarten wäre ( $\delta_O + 2,0 \div -0,2\text{‰}$ ). Eine entsprechende Deutung als Bildung aus Brackwasser käme im Falle von *Olenus truncatus* (Nr. 31) in Frage, doch muss das z. T. auch recht ausgeprägte O<sup>18</sup>-Defizit der übrigen Kalke wohl zur Hauptsache auf eine nach der Ausfällung stattgehabte Verarmung an O<sup>18</sup> zurückgeführt werden. Die naheliegendste Erklärung hierfür wäre ein teilweiser O-Isotopenaustausch zwischen dem mehr oder weniger porösen Kalk und dem langsam durchsickernden Niederschlagswasser, das im Mittel gegenüber Meerwasser um etwa 9‰ ärmer an O<sup>18</sup> ist. Für einen derartigen, nachträglichen Austausch mit Süßwasser spricht auch die bereits erwähnte, aus Tabelle 1 hervorgehende Feststellung der andern Autoren, dass dichte, grobkristalline Karbonatbildungen wie etwa die Belemniten von der O<sup>18</sup>-Verarmung praktisch nicht erfasst werden. Das Ausmass der O<sup>18</sup>-Verarmung, die bezogen auf die Belemniten (Nr. 245 und 250) gemäss Tab. 2 etwa 7,5‰ erreichen kann, wird vor allem von der insgesamt durchgesickerten Menge an Süßwasser, von der Porenfeinheit (Austauschoberfläche) des Kalkes und von der Temperatur abhängen. Ein starker O-Austausch mit entsprechender Erniedrigung des O<sup>18</sup>-Gehaltes wäre besonders dann zu erwarten, wenn der Kalk durch das zirkulierende Porenwasser weitgehend umkristallisiert wurde. Beispiele hierfür sind die präkambrischen Kalke Nr. 106

Tabelle 2. Isotopenzusammensetzung  $\delta_O$  bzw.  $\delta_C$  von 21 nicht metamorphen, marinen Kalksedimenten

Kat.Nr.	Sammlung	Bezeichnung des Gesteins	Alter	Fundort	$\delta_O^{0/00}$	$\delta_C^{0/00}$
6	M, W	Flyschkalk	Tertiär	Traubachsäge b. Habkern	-2,1	-2,1
235	B	Kalk, grau	Tertiär	Taminaschlucht b. Raga	-4,5	-0,6
18	M, W	Mergelkalk	Mesoz.-Tertiär	P. Batawan b. Banggi, N-Borneo	-1,2	0,0
5	M, W	Kalkblock in Wildflysch	ob. Kreide	Alp Bohl, Habkerntal	-1,6	-1,6
141	M, G	Schreibkreide	ob. Kreide	Brighton, England	-2,1	-1,2
229	B	Seewerkalk (mit Adern)	Kreide	Goldswil b. Interlaken	-1,7	-2,0
228	B	Aderkalk (grau)	Dogger	Faulhorn, Osthang, 2300 m ü. M.	-3,6	-1,3
245	*)	<i>Belemnitella americana</i>	Kreide	Pedee-Format. N-Carolina, USA	+1,63	-2,66
250	B	Belemnit	Gallovien	Eisenbergwerk Herznach	+1,66	-2,42
8	B	Rogenstein	Dogger	Geröllhalde Farnsburg b. Basel	-3,0	-3,6
112	Ge, V	Unterer Hauptrogenstein	Dogger	Birsiklus, Roches-Choindez, Jura	-1,4	-1,0
21	M, W(171d)	Muschelkalk (Nodomuskalk)	Trias	Fuchsfuh b. Rhyburg	-4,4	-2,6
32	Ge, V	Unterer Zechstein	Perm	Schwaara b. Gera, Thüringen	-1,9	-3,2
35	Ge, V	Caninia. Oolith	Karbon	Avon Gorge, Bristol, England	-4,0	-1,3
251a	B	Krist. Kalk m. Crinoiden	Karbon-Devon	Mississippital, s. Pittsfield, Ill., USA	-2,6	-1,5
251b	B	Crinoiden von 251a	Riffkalk		-0,7	-0,3
33	Ge, V	unt. Devon	errat. Kalk	Koneprusy, s. Berom, Böhmen	-1,2	0,0
34	Ge, V	<i>Olenus truncatus</i>	Ordovician	Bläkkubben s. Eckero, W-Åland, Schw.	-4,2	-1,1
31	Ge, V	Dolomit, dunkelgrau	ob. Kambrium	Rabäck, W-Gotland, Schweden	-5,8	-2,1
106	M, Gr	Kalk mit Kalkalgen	Präkambrium	Maria-Ø, Eleanore Bay Formation,	-5,2	+5,2
107	M, Gr		Präkambrium	Zentral-Ost-Grönland	-3,8	+1,1

\*) Standard UREY, von H. CRAIG, I.N.S. Univ. of Chicago, mit unserm Standard verglichen.

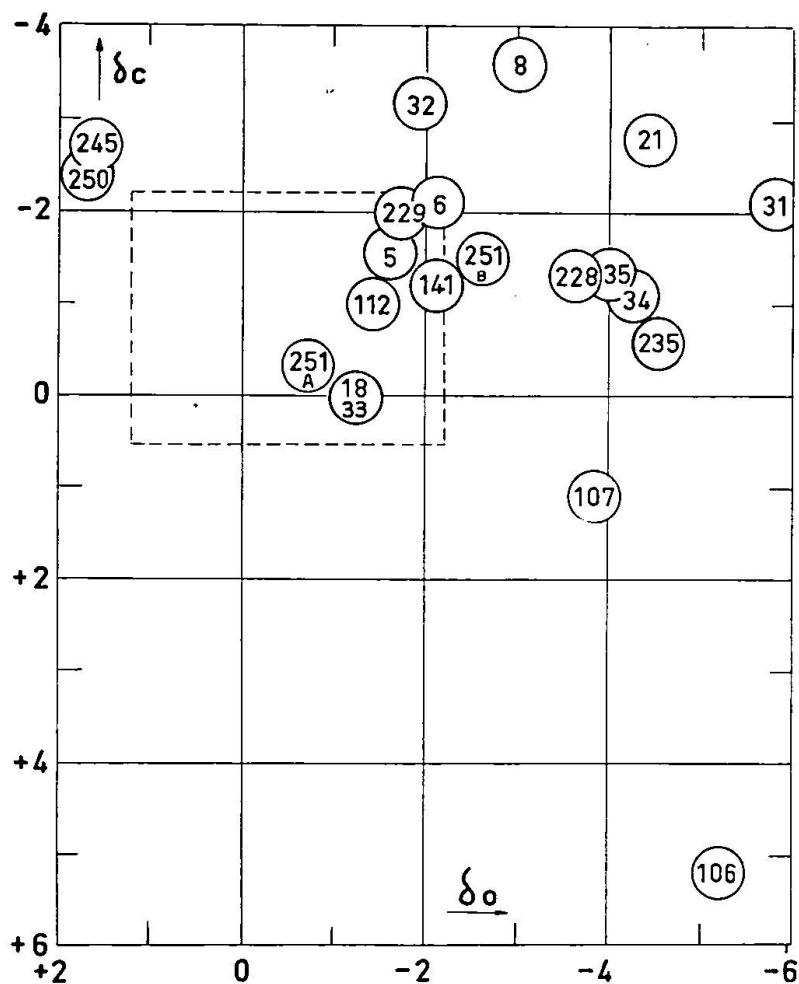


Fig. 3. Isotopenzusammensetzung  $\delta_O$  und  $\delta_C$  mariner Kalksedimente gemäss Tab. 2.  
---- Variationsbereich von Fossilien und deren Einbettungskalk aus der oberen  
Kreide (England) nach UREY et al. (1951) (Tab. 1).

und 107, bei denen sekundärer Calcit in Form feiner Äderchen abgelagert wurde. Ähnliche Umkristallisationen sind, meist in geringerem Ausmass wohl bei den meisten nicht metamorphen Kalken festzustellen und dürften bei ihrer Verfestigung eine wesentliche Rolle gespielt haben.

Sekundäre Karbonatablagerungen grösseren Ausmasses in Spalten und Hohlräumen nicht metamorpher Kalke sind recht häufig und gestatten den Vergleich der Isotopenzusammensetzung von primärem und sekundärem Kalk. Eine entsprechende Zusammenstellung ist in Tabelle 3 gegeben, wobei die genaueren Daten der aufgeführten primären Kalke aus Tabelle 2 entnommen werden können.

Wie zu erwarten, ist in allen 4 Fällen der O<sup>18</sup>-Gehalt der sekundären Ausscheidung kleiner als derjenige des primären Kalkes; dasselbe trifft

Tabelle 3

*Vergleich der Isotopenzusammensetzung  $\delta_O$  und  $\delta_C$  von marinem Kalksedimenten (vgl. Tab. 2) und daraus ausgeschiedenen, sekundären Karbonaten*

Katalog Nr.	Art und Herkunft des Karbonats	$\delta_O$	$\delta_C$
8	Rogenstein (Dogger), Farnsburg, Bld.	-3,0	-3,6
7	Calcitkriställchen aus Spalte in 8	-4,8	-7,5
112	Rogenstein (Dogger), Birsiklus braune, leicht angewitterte Partie	-1,4 -1,4	-1,0 -0,6
	Calcitadern (weiss)	-8,0	-1,5
228	Aderkalk, grau (Dogger), Faulhorn	-3,6	-1,3
	Calcitadern (weiss)	-5,0	-3,1
229	Seewerkalk, grau (Kreide), Goldswil	-1,7	-2,0
	Calcitadern (weiss)	-2,6	-2,4

für den C<sup>13</sup>-Gehalt zu. Die Ausscheidung dieser sekundären Kalke dürfte bei relativ tiefer Temperatur, jedoch kaum unterhalb von 20° (entspr. ca. 400 m Tiefe) erfolgt sein. Als untere Grenze für den H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>-Gehalt  $\delta_{H_2O}$  des bei der sekundären Ausscheidung beteiligten Wassers in bezug auf Meerwasser ergäben sich mit dieser Annahme folgende Werte (gemäß (6) gilt für einen bei 20° aus Meerwasser ausgeschiedenen Kalk  $\delta_O = +0,85\text{‰}$ ):

Sek. Kalk	$\delta_{H_2O}$
7	-5,7
112	-8,9
228	-5,9
229	-3,5

Diese Werte stellen ungefähr die kleinstmöglichen H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>-Gehalte der in den Hohlräumen der Kalke zirkulierenden Wässer dar. Verglichen mit dem entsprechenden H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>-Gehalt von normalem Regen ( $\delta_{H_2O} = -9,0\text{‰}$ ) oder gar Schnee ( $\delta_{H_2O} = -15\text{‰}$ ) liegen die obgenannten Minimalwerte durchwegs höher, was im wesentlichen nur zwei Gründe haben kann:

- H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>-Anreicherung durch Verdunstung in den Hohlräumen und Spalten. Die Verdunstung könnte dabei die Karbonatausscheidung bedingen oder zumindest fördern.
- H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>-Anreicherung durch Anstrebung des O-Isotopen-Austauschgleichgewichtes zwischen marinem Kalk und durchsickerndem Süß-

wasser. Der Kalk müsste bei diesem Prozess entsprechend an O<sup>18</sup> verarmen, was wir ja auch tatsächlich beobachten. Umgekehrt steht die Annahme von praktisch unverändertem Süßwasser bei der Ausscheidung der Calcitadern im Rogenstein Nr. 112 im Einklang mit einer, aus dem  $\delta_O$ -Wert zu schliessenden nur unbedeutenden O<sup>18</sup>-Verarmung des primären Kalkes.

Nicht alle Rekristallisationen in nicht metamorphen Kalken sind von einer Abnahme des O<sup>18</sup>-Gehaltes begleitet. Kehren wir zu Tabelle 2 zurück, so stellen wir dies z. B. bei den äusserlich sehr gut erhaltenen, innerlich aber vollständig rekristallisierten Seelilienstengeln (Nr. 251 b) fest. Bemerkenswert ist der beträchtliche, wohl auf verschiedener Durchlässigkeit beruhende Unterschied im O<sup>18</sup>-Gehalt zwischen Seelilienstengeln und dem unterlagerten spätig kristallinen Kalk (Nr. 251 a).

Der relative C<sup>13</sup>-Gehalt der in Tab. 2 aufgeführten Kalke steht mit deren andern Eigenschaften in keinem sichtbaren Zusammenhang und muss wohl auf die in Abschnitt 1 erwähnten Faktoren zurückgeführt werden. Eine Korrelation zwischen  $\delta_O$ - und  $\delta_C$ -Werten ist auf Grund von Fig. 3 nicht erkennbar. Für  $\delta_C$  erhalten wir als Mittelwert  $\delta_C = -1,2^{\circ}/_{\text{oo}}$  (CRAIG (1953):  $-2,9^{\circ}/_{\text{oo}}$ ), und als Variationsbereich  $+5,2 > \delta_C > -3,6$  (CRAIG:  $-0,23 > \delta_C > -5,93$ ). Interessant aber noch nicht sicher deutbar sind die hohen  $\delta_C$ -Werte der präkambrischen Kalke aus Grönland (Nr. 106 und 107). Eine Erklärungsmöglichkeit wäre die Annahme eines C<sup>13</sup>-reichereren atmosphärischen CO<sub>2</sub> in der präkambrischen Epoche, während welcher diese Kalke ausgeschieden wurden.

Gemäss Tab. 3 enthalten sekundäre Kalkablagerungen durchwegs weniger C<sup>13</sup> als die primären Kalke. Dieser qualitative Parallelismus zum O<sup>18</sup>-Gehalt lässt sich folgendermassen deuten:

Das einsickernde Niederschlagswasser kann beim Durchtritt durch Humusschichten beträchtliche Mengen an Boden-CO<sub>2</sub> lösen, dessen C<sup>13</sup>-Gehalt im Vergleich zu demjenigen des Meerwasser-CO<sub>2</sub> erheblich niedriger ist. Die mit dem Kalk gebildete Bikarbonatlösung wird dementsprechend unter geeigneten Bedingungen sekundäres Karbonat von geringerem C<sup>13</sup>-Gehalt ausscheiden.

## VI. Süßwassser-Kalke

Wie aus Tabelle 5 und Fig. 5 hervorgeht, zeigen die untersuchten Süßwasserkalke im Gegensatz zu den marinen Kalksedimenten einen sehr grossen Variationsbereich ihres O<sup>18</sup>- und C<sup>13</sup>-Gehaltes. Der Grund

Tabelle 4. *Relative Unterschiede  $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$  im  $\text{H}_2\text{O}^{18}$ -Gehalt verschiedener Wässer gegenüber Standard-Meerwasser.*

Art des Wassers	Herkunft	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$
Unterirdisches Quellwasser	Simplon-Tunnel	$-16,3 \div -13,7$
Mineralquellen	Unterengadin	$-15,7 \div -11,7$
Gebirgsfluss	Inn bei Schuls	$-14,1$
Thermalquelle	Pfäfers	$-14,2$
Niederschläge	Basel	$-16,3 \div -3,8$
Grundwasser	Basel	$-9,2$
Seewasser	Titicacasee (Bolivien)	$-4,5$
	Lake Michigan (EPSTEIN u. MAYEDA, 1953)	$-6,1$
Meerwasser	$63^{\circ}03' \text{N}, 2^{\circ}37' \text{W}$	$0,0$
Fumarolendampf (magmat.)	Paricutin (EPSTEIN u. MAYEDA, 1953)	$+6,7$

hiezu wird vor allem in entsprechend grossen Unterschieden im  $\text{O}^{18}$ - bzw.  $\text{C}^{13}$ -Gehalt der betreffenden kalkabscheidenden Wässer zu suchen sein, die zudem sehr unterschiedliche Temperaturen aufweisen konnten.

Über die im Zusammenhang mit der Ausscheidung von Karbonaten interessierenden Unterschiede im  $\text{H}_2\text{O}^{18}$ -Gehalt natürlicher Wässer wurde in einer kürzlich erschienenen Arbeit (BAERTSCHI, 1953b) berichtet. Unabhängig davon publizierten EPSTEIN und MAYEDA (1953) analoge Untersuchungen. In Tabelle 4 sind einige charakteristische Ergebnisse zusammengestellt, und zwar als relative Unterschiede im  $\text{H}_2\text{O}^{18}$ -Gehalt zwischen den Wässern und dem als Standard gewählten Meerwasser mittleren  $\text{H}_2\text{O}^{18}$ -Gehalts.

Mit Ausnahme der beiden letztgenannten Proben umfasst Tabelle 4 nur verschiedene Erscheinungsformen von Süß- oder Frischwasser, deren  $\text{H}_2\text{O}^{18}$ -Gehalt eine Variationsbreite von  $-16,3 < \delta_{\text{H}_2\text{O}} < -3,8\text{‰}$  aufweist in guter Übereinstimmung mit  $-17,5 < \delta_{\text{H}_2\text{O}} < -3,6$  auf Grund zahlreicher Messungen von EPSTEIN und MAYEDA (1953).

Für die entsprechende Variationsbreite des relativen  $\text{C}^{13}$ -Gehaltes in  $\text{CO}_2$  und  $\text{HCO}_3^-$ -haltigem Süßwasser verschiedenster Herkunft lieferten eigene, nicht publizierte Messungen die Grenzwerte  $-18,0 < \delta_{\text{C}} < 0,0\text{‰}$  (bezogen auf unsern Karbonat-Standard).

Der Zusammenhang zwischen dem (durch  $\delta_{\text{O}}$  ausgedrückten) relativen  $\text{O}^{18}$ -Gehalt eines Süßwasserkalkes und seiner Ausscheidungstem-

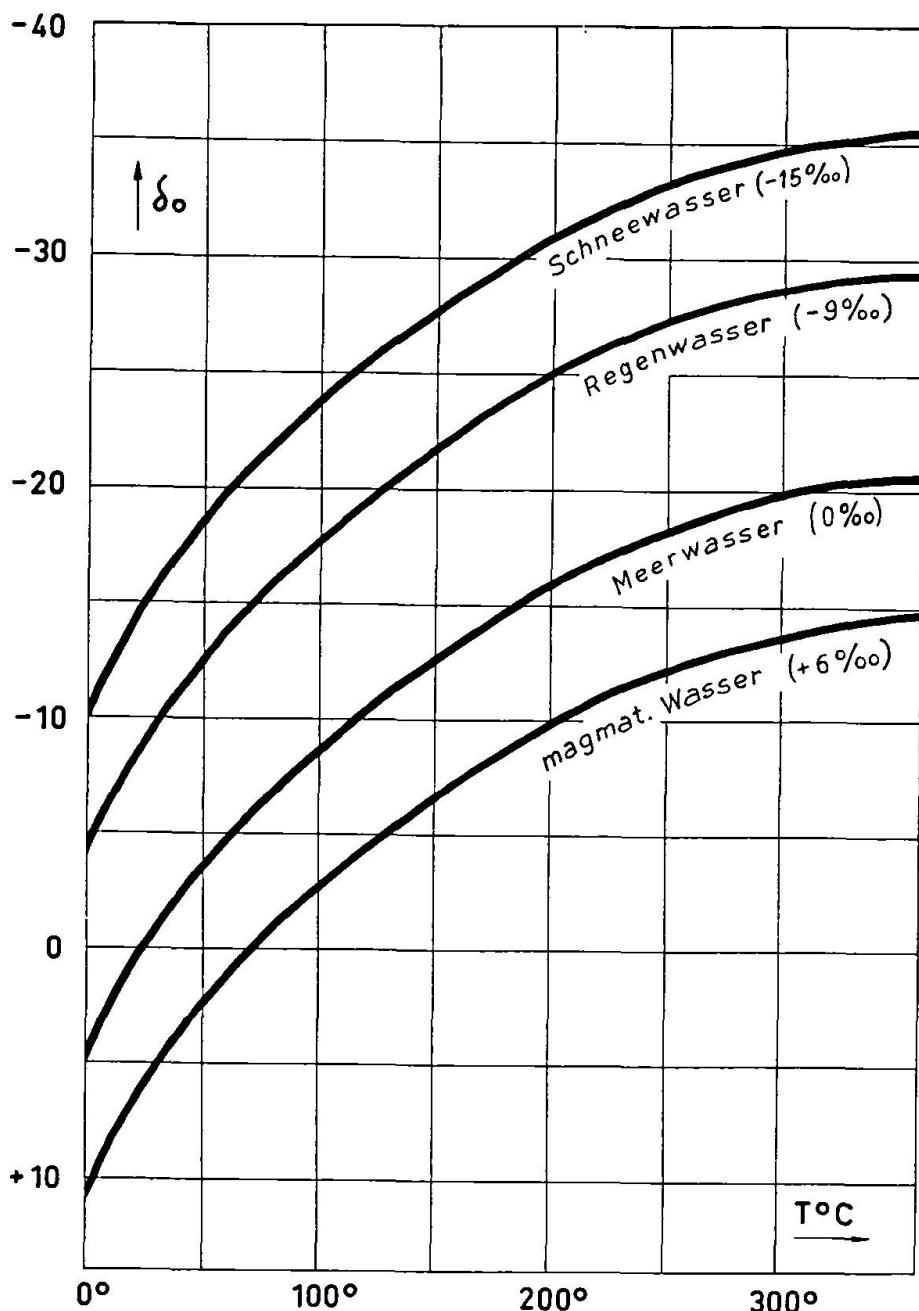


Fig. 4. Relativer O<sup>18</sup>-Gehalt  $\delta_0$  eines Karbonates in Abhängigkeit von der Ausscheidungstemperatur  $T$  bei 4 verschiedenen H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>-Gehalten  $\delta_{H_2O}$  des beteiligten Wassers ( $\delta_{H_2O}$ : rel. Abweichung in ‰ vom H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>-Gehalt des Standard-Meerwassers).

peratur lässt sich durch die für marine Kalke gültige Temperaturbeziehung (6) bei Einführung des auf Meerwasser bezogenen H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>-Gehaltes  $\delta_{H_2O}$  des betr. Süßwassers folgendermassen darstellen:

$$t = 23,9 - 4,8(\delta_0 - \delta_{H_2O}) + 0,14(\delta_0 - \delta_{H_2O})^2 \quad (7)$$

Der Gültigkeitsbereich von (7) liegt ungefähr zwischen 10° und 40° C. Für höhere Ausscheidungstemperaturen wird man auf den nur näherungsweise bekannten Temperaturverlauf des Austauschgleichgewichtes I in Fig. 1 zurückgreifen müssen. Die sich auf diese Weise ergebende ungefähre Beziehung zwischen dem  $\delta_O$ -Wert eines Karbonates und dessen Ausscheidungstemperatur ist für die Diskussion der in diesem und den folgenden Kapiteln wiedergegebenen Resultate sehr nützlich und wurde dementsprechend in Fig. 4 dargestellt. Da die Ausscheidung gemäss Tabelle 4 aus Wasser von recht unterschiedlichem  $H_2O^{18}$ -Gehalt erfolgen kann, ist der Temperaturverlauf von  $\delta_O$  für 4 charakteristische Wässer wiedergegeben.

In Tabelle 5 und Figur 5 sind die Isotopenanalysen von 12 Kalksintern und ähnlichen Bildungen zusammengestellt, bei denen es sich in der Mehrzahl sicher, z. T. aber nur vermutlich um Ausscheidungen aus Süßwasser handelt. Die durchwegs an oder nahe der Erdoberfläche gebildeten Kalke haben fast alle rezentes oder subrezentes Alter, was eine gewisse Gewähr für die Beibehaltung der ursprünglichen Isotopenzusammensetzung bietet.

#### *Diskussion der Ergebnisse*

Am besten kontrollierbar sind die Ausscheidungsbedingungen bei den Quelltuffen (Nr. 231—234) der Engadiner Sauerquellen. Die Quellen besitzen eine mittlere Temperatur von 8° und gemäss eigenen Messungen (BAERTSCHI, 1953) einen mittleren  $H_2O^{18}$ -Gehalt von  $\delta_{H_2O} = -14,5^{\circ}/_{\text{oo}}$ . Durch Einsetzen dieser Grössen in (7) ergibt sich für den mittleren  $O^{18}$ -Gehalt der Quelltuffe  $\delta_O = -10,7$ , also im Vergleich zum experimentellen Mittelwert von  $\delta_O = -8,6$  rund  $2^{\circ}/_{\text{oo}}$  zu wenig. Diese geringe Diskrepanz liesse sich z. B. durch teilweise Verdunstung des Wassers vor und bei der Tuffablagerung erklären.

Auch die  $C^{13}$ -Häufigkeit der vier Quelltuffe zeigt keine grosse Streuung um den Mittelwert von  $\delta_C = +6,3^{\circ}/_{\text{oo}}$ . Dies stimmt mit der berechtigten Annahme einer gemeinsamen Herkunft des in den Quellwässern bis zur Sättigungskonzentration vorhandenen Kohlendioxyds überein. Für das in der Nähe der Vi-Quelle (Schuls) aus einer Mofette austretende  $CO_2$  lieferte die Isotopenanalyse einen  $C^{13}$ -Gehalt von  $\delta_C = -4,9^{\circ}/_{\text{oo}}$ , der mit dem oben erwähnten Mittelwert von  $+6,3^{\circ}/_{\text{oo}}$  für die Tuffe zu einer Konstante von 1,011 ( $\epsilon = 11^{\circ}/_{\text{oo}}$ ) für das in Figur 1 angegebene Austauschgleichgewicht II führen würde. Dieser, für 8° gültige Wert stimmt mit dem auf Grund eigener Messungen erhaltenen Kurvenverlauf II in Figur 1 überein.

Tabelle 5. Isotopenzusammensetzung  $\delta_0$  bzw.  $\delta_C$  von 12 Süsswasserkalken

Kat.Nr.	Sammlung	Bezeichnung	Fundort		$\delta_C$
			$\delta_0$	$\delta_C$	
231	B	Quelltuff	Sauerquellen von Val Sinestra, Graubünden	- 9,0	+ 6,6
232	B	Quelltuff	Tuffhügel der Vi-Quelle, Schuls, Graubünden	- 8,8	+ 6,8
233	B	Quelltuff	5 m über Lischana-Quelle, Schuls	- 7,8	+ 3,5
234	B	Quelltuff	3 m über unterer Fuschna-Quelle, Ftan, Grb.	- 9,0	+ 8,2
94	B	Kalksinter	Kaltbrunnenal, bei Grellingen	- 4,9	- 12,1
148	M, G	Kalksinter	Steinbruch am Forstberg b. Röschenz, Berner Jura	- 7,5	- 7,8
144	M, G	Tropfstein	Triest, Italien	- 3,1	- 9,4
145	M, G	Kalkknollen in Lehm	Tongrube, Allschwil b. Basel	- 4,7	- 11,2
149	M, G	Kalk-Onyx	Pueblo, Mexiko	+ 1,6	+ 0,4
103	M, Gr	Kalktuff (Aragonit + Calcit)	Vallone bei Gravesano b. Lugano, Tessin	- 6,3	- 4,9
104	M, Gr (1376)	Tuff, Aragonit mit Zonen	Quellschacht der Therme Pfäfers	- 4,7	- 9,6
240	B	weiche Kalkausscheidung	Katwe-Krater, SW-Uganda, Afrika	- 19,8	- 18,5
158	Ho (C-7507)	Travertin		- 18,6	- 8,4

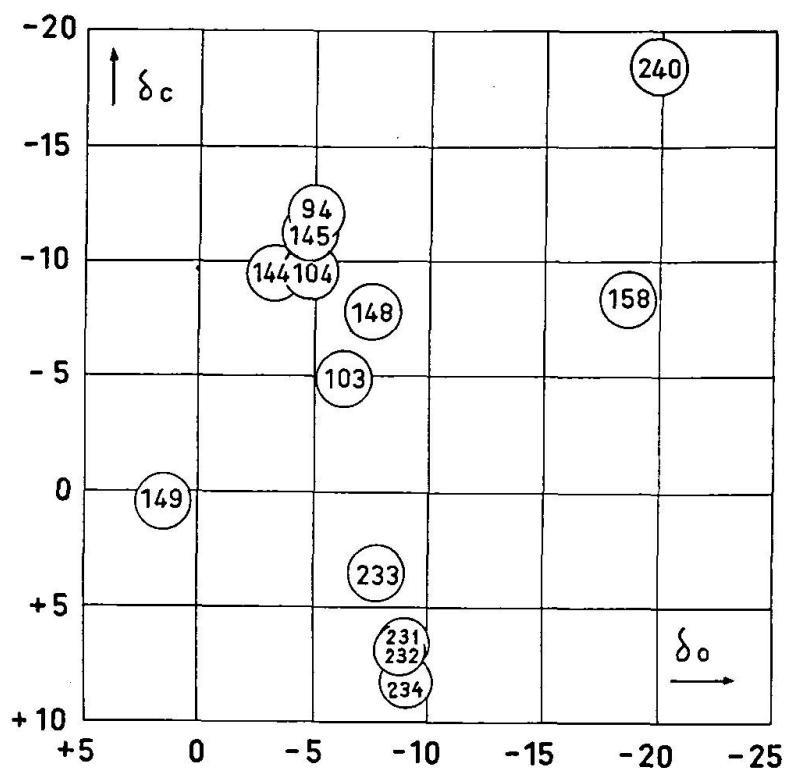


Fig. 5

Isotopenzusammensetzung  $\delta_O$  bzw.  $\delta_C$  von Süßwasserkalken gemäss Tab. 5

Die Herkunft des im Unterengadin durch Sauerquellen und Mofetten in riesigen Mengen zu Tage geförderten  $CO_2$  ist unsicher. Sehr wahrscheinlich entsteht es in grosser Tiefe durch Reaktion von Karbonaten mit Silikaten als letzte Äusserung vergangener vulkanischer Tätigkeit. Jedenfalls ist die Annahme einer Bildungsweise durch Oxydation organischen Materials auf Grund des relativ hohen  $C^{13}$ -Gehaltes vollständig auszuschliessen.

Bemerkenswert ist die Ähnlichkeit des  $C^{13}$ -Gehaltes ( $-4,9\text{‰}$ ) mit dem mittleren  $C^{13}$ -Gehalt des  $CO_2$  aus den heißen Quellen des Yellowstoneparks, der von CRAIG (1953) zu  $-5,4\text{‰}$  bestimmt wurde. Die Engadiner-Tuffe besitzen ferner praktisch denselben  $C^{13}$ -Gehalt wie ein ebenfalls von CRAIG gemessener, kalt ausgeschiedener Travertin von Tivoli ( $+7,1\text{‰}$ ). Diese Übereinstimmung deutet unter Berücksichtigung der durchwegs viel niedrigeren  $\delta_C$ -Werte aller andern Süßwasserkalke auf eine gleichartige Entstehungsweise des im Tivola-Fluss gelösten  $CO_2$  und des dem Boden im Yellowstonepark und Unterengadin entströmenden  $CO_2$ .

Weitere Kalt-Ausscheidungen sind der Kalksinter Nr. 148 und die

Tropfsteine Nr. 98 und 144, die, aus ihrem O<sup>18</sup>-Gehalt zu schliessen, aus normalem, z. T. durch Verdunstung etwas angereichertem Frischwasser abgeschieden wurden. Der C<sup>13</sup>-Gehalt ist durchwegs niedriger als auf Grund gelöster normaler Luftkohlensäure zu erwarten wäre, die nach den Ergebnissen von CRAIG (1953) zu Karbonaten mit ungefähr  $\delta_C = 0\text{‰}$  führen müsste. Als Ursache dieses niedrigen C<sup>13</sup>-Gehaltes kommt nur die Anwesenheit von CO<sub>2</sub> in Frage, das durch Oxydation von organischer Substanz im Wasser und der angrenzenden Humusschicht entstand und dessen C<sup>13</sup>-Gehalt bei ungefähr  $-28\text{‰}$  liegt. Die Erniedrigung ist dementsprechend beim Tropfstein Nr. 98 aus dem mit üppiger Vegetation bestandenen Kaltbrunnental am deutlichsten. In analoger Weise ist auch der niedrige C<sup>13</sup>-Gehalt des im Lehm unter der Humuszone ausgeschiedenen Kalkknollens Nr. 145 zu interpretieren.

Über die Ausscheidungsbedingungen des Kalk-Onyx Nr. 149 konnte nichts Näheres gefunden werden. Seine Isotopenzusammensetzung entspricht ungefähr derjenigen eines unveränderten marinen Kalkes (vgl. Belemniten in Tabelle 2), was auf marinen Ursprung oder auf eine Bildung aus entsprechend eindunstendem Süßwasser hindeutet. Der C<sup>13</sup>-Gehalt entspricht dem Austauschgleichgewicht mit normalem Luft-CO<sub>2</sub> bei gewöhnlicher Temperatur.

Die beiden Calcit-Aragonit-Tuffe Nr. 103 und 104 sind von GRAETER (1951) als subrezente hydrothermale Bildungen auf der Caslano-Taverne-Störung (Malcantone, Tessin) charakterisiert worden. Das Vorhandensein von Aragonit liesse an sich eine höhere Ausscheidungstemperatur vermuten. Eine quantitative Bestimmung derselben aus dem O<sup>18</sup>-Gehalt der Tuffe ist unmöglich, da wir den H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>-Gehalt des Thermalwassers nicht kennen. Immerhin lässt sich auf Grund von Fig. 4 der überhaupt in Frage kommende Bereich für die Temperatur und den H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>-Gehalt des Wassers enger umgrenzen. Es zeigt sich z. B., dass die Tuffbildung nicht aus gewöhnlichem Niederslagswasser erfolgt sein kann, für welches sich auf Grund eigener Messungen (BAERTSCHI, 1953) ein H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>-Gehalt von  $\delta_{H_2O} = -11 \pm 2\text{‰}$  (bezogen auf Meerwasser) abschätzen lässt. Mit diesem Wert ergäben sich nach Figur 4 Temperaturen von 0° und darunter. Andererseits würde die Annahme von reinem magmatischen Wasser mit  $\delta_{H_2O} = +6\text{‰}$  zu hohe Ausscheidungstemperaturen im Bereich von 150° liefern. Dagegen resultieren vernünftige Temperaturen zwischen etwa 30° und 80°, wenn für den H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>-Gehalt des Thermalwassers  $\delta_{H_2O} = 0 \pm 2\text{‰}$  gesetzt wird, also ein H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>-Gehalt, der auf eine entsprechende Mischung von vadosem und magmatischem Wasser zurückgeführt werden könnte. Die relativ niedrigen C<sup>13</sup>-Gehalte der beiden Tuffe

sind, wie sich im folgenden noch zeigen wird, mit der angenommenen, hauptsächlich magmatischen Herkunft des  $\text{CO}_2$  verträglich.

Bemerkenswert ist der sehr niedrige Gehalt an schweren Isotopen bei der Kalkausscheidung Nr. 240 aus dem Quellschacht der Therme von Pfäfers. Das etwa  $39^\circ$  warme Thermenwasser besitzt nach Tabelle 4 einen  $\text{H}_2\text{O}^{18}$ -Gehalt von  $-14,2\text{‰}$  und der darüber befindliche Dampf einen solchen von etwa  $-21\text{‰}$ . An den Wänden des Quellschachtes, an denen diese Kalkausscheidung gefunden wurde, konnte eine ständige Kondensation des Thermendampfes beobachtet werden. Es lässt sich leicht einsehen, dass dieses Kondensat einen  $\text{H}_2\text{O}^{18}$ -Gehalt aufweisen muss, der zwischen demjenigen des Thermenwassers und demjenigen des Thermendampfes liegt und der um so niedriger ist, je rascher und vollständiger die Kondensation erfolgt. Tatsächlich liefert die Berechnung von  $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$  nach (7) mit  $t = 39^\circ$  und  $\delta_{\text{O}} = -19,8\text{‰}$  einen Wert von  $-16,5\text{‰}$ , der somit im erwarteten Bereich liegt. Der ebenfalls extrem niedrige  $\text{C}^{13}$ -Gehalt des Karbonates ist wohl auf die Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  organischen Ursprungs zurückzuführen.

Der  $\text{O}^{18}$ -Gehalt des Travertins Nr. 158 aus dem Katwe-Krater liesse sich gemäss Fig. 4 als eine Ausscheidung aus Süßwasser ( $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = -10\text{‰}$ ) bei etwa  $100^\circ$  deuten. Die Übereinstimmung mit dem  $\text{O}^{18}$ -Gehalt der intrusiven Karbonate (vgl. Kap. VIII, Tabelle 7) ist wahrscheinlich eher als Zufall zu werten.

Abschliessend sei noch darauf hingewiesen, dass die Abtrennung der in Tabelle 5 zusammengestellten Süßwasserkarbonate von den in den folgenden Kapiteln behandelten Kluftkarbonaten und intrusiven Karbonaten insofern etwas willkürlich ist, als wir zunächst nicht wissen, ob und in welchem Ausmass Niederschlagswasser an der Ausscheidung der letztgenannten Kalke beteiligt war. Nach dem in Kapitel V Gesagten können auch die in Tabelle 3 zusammengestellten sekundären Kalkabscheidungen zu den Süßwasserkarbonaten gezählt werden.

## VII. Kluft-Karbonate

### 1. Entstehung der Kluft-Karbonate

Bei der folgenden Besprechung über die Entstehungsweise der alpinen Mineralklüfte, denen die meisten der in Tabelle 6 und Figur 6 aufgeführten Karbonatkristalle entstammen, halten wir uns im wesentlichen an die von NIGGLI und KÖNIGSBERGER (1940) geäusserten Anschauungen.

Danach entstanden die alpinen Klüfte in der letzten Phase der Alpenbildung (Pliozän) im bereits relativ starren Gestein unter der Wirkung starker Reisskräfte, die durch den Emperstau und die gleichzeitige, tektonisch und erosiv bedingte Druckentlastung im Gestein auftraten. Bei diesem Prozess drangen besonders in steilstehenden Gesteinsschichten heisse, CO<sub>2</sub>-haltige Lösungen von unten in die aufreissenden Klüfte, und zwar, entsprechend einer Gebirgsüberlagerung von mehreren Kilometern, bei Temperaturen von vielleicht 300—400° und Drucken von einigen tausend Atmosphären. Die Ausscheidung von Kristallen erfolgte im Zuge einer allmählichen Druckentlastung durch Abgabe von CO<sub>2</sub> und durch Abkühlung.

Eine Angabe des Temperaturintervalls, in welchem die Ausscheidung bestimmter Kluftkristalle erfolgte, ist höchstens durch grobe Schätzung möglich. KÖNIGSBERGER (1940) gibt hierfür folgende Richtwerte:

Calcit-Kristalle: Basis-Tafeln	270—340° C
Rhomboeder	180—250° C
Skalenoeder	80—170° C
Dolomit (CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	120—250° C
Siderit (FeCO <sub>3</sub> )	200—380° C
Quarz (SiO <sub>2</sub> ) als häufiger Begleiter	150—320° C

Von den untersuchten Kluft-Karbonaten stammen, wie Tabelle 6 zeigt, die meisten aus den vom Simplon-Tunnel zwischen Progressive 4,5 km und 9 km (ab Nord-Portal) durchfahrenen Gneisschichten (vgl. Fig. 12). Für diesen relativ eng umgrenzten Bezirk ist anzunehmen, dass zur Zeit der Kluftmineralbildung eine nahezu gleichmässige Druck- und Temperaturverteilung herrschte. Dagegen konnte die Durchströmung der Klüfte und die Zusammensetzung der Lösungen beträchtliche örtliche und zeitliche Variationen aufgewiesen haben. Zufolge der fortschreitenden Abkühlung ist ferner anzunehmen, dass die zuerst gebildeten Kluftmineralien in der Regel bei höherer Temperatur abgeschieden wurden als die später entstandenen Kristalle.

## 2. Isotopenzusammensetzung der Kluft-Karbonate

Die Isotopenanalyse der Kluft-Karbonate ist vor allem deshalb interessant, weil sie auf Grund der allerdings nur roh abschätzbaren Ausscheidungstemperaturen gewisse Rückschlüsse auf die Isotopenzusammensetzung des bei der Bildung anwesenden Wassers und Kohlendioxyds zulässt. Die an 25 Kluft-Karbonaten verschiedenster Herkunft erhaltenen

Tabelle 6. Isotopenzusammensetzung  $\delta_O$  bzw.  $\delta_C$  von 25 Kluftkarbonaten

Kat.Nr.	Sammlung	Bezeichnung des Minerals	Fundort		$\delta_O$	$\delta_C$
			ST	NP		
134	M, G	Calcit, Aggregat isometrischer Kristalle	Simplantunnel, km 7210—32 ab NP		-27,0	- 6,0
128	M, G	Calcit, rhomb., graue Oberfläche	ST km 5528	NP	-25,6	-12,6
136	M, G	Calcit, skalenoedr. (ca. 3 cm lang)	ST km 8812—26	NP	-24,4	- 7,8
127	M, G	Calcit, mit Quarzkrist.	ST km 4622—31	NP	-23,7	-10,9
137	M, G	Siderit-Kristall, ca. 2 cm $\varnothing$	ST km 9294—326	NP	-23,4	- 7,2
126	M, G	Calcit, tafelig, 2—3 cm $\varnothing$	ST km 4586—89	NP	-23,2	- 8,0
129	M, G	Calcit, grosse, rhomboedr. Kristalle	ST km 5298—304	NP	-20,2	- 9,1
130	M, G	Calcit, mit Quarz	ST km 5342	NP	-20,2	- 9,6
132	M, G	Calcit, skalenoedr., auf Anhydrit	ST km 5730—38	NP	-19,5	- 4,6
138	M, G	Dolomit, Kristalle ca. 0,6 cm $\varnothing$	ST km ?		-19,0	-18,0
131	M, G	Calcit, kleine, isometrische Kriställchen	ST km 5640—52	NP	-18,8	- 6,1
133	M, G	Calcitausbüllung (blumenkohlähnlich)	ST km 6268—74	NP	-18,3	- 7,9
243	M, G	Calcit, Kristallaggregat	ST km ?		-18,0	- 6,4
135	M, G	Calcit, grosser, rhomboedr. Kristall	ST km 7392—98	NP	-17,7	-11,2
242	M, G	Calcit mit Quarz	ST km ?		-17,5	- 5,7
241	M, G	Calcit mit Quarz	ST km ?		-16,8	- 4,6
230	M, G	Calcit, tafelig	Kemmleten b. Hospenthal, Gotthard		-20,6	- 8,2
244	M, Hr 766	Calcit + Quarz in Bündnerschiefer	Lago Tremorgio, Tessin		- 9,0	- 5,3
236	M, Hr 739	Calcit + Quarz (Linse in Bündnerschief.)	Weg Lago Tremorgio—Alpe Campo Lungo		- 7,3	- 5,1
139	M, G	Calcitkristalle auf Kalk (1—2 cm lang)	Strasse Vermes—Evelier, Jura		- 7,0	- 1,4
140	M, G	Calcit, strahliges Aggregat	Gellivara, Schweden		- 9,5	-18,0
141	M, G	Eisenblüte auf Erz	Erzberg, Steiermark		- 5,2	- 4,6
146	M, G	Aragonit-Überzug auf Basalt	Kaiserstuhl, Deutschland		- 3,0	- 6,8
249a	Gr (KF 569)	Calcit mit Fluorit und Quarz	Vildt-Tal, Kaiser-Franz-Joseph-Fjord		-14,5	- 5,3
109	M, Gr	Calcit-Druse	Kaiser-Franz-Joseph-Fjord, Ostgrönland		- 7,7	- 3,3

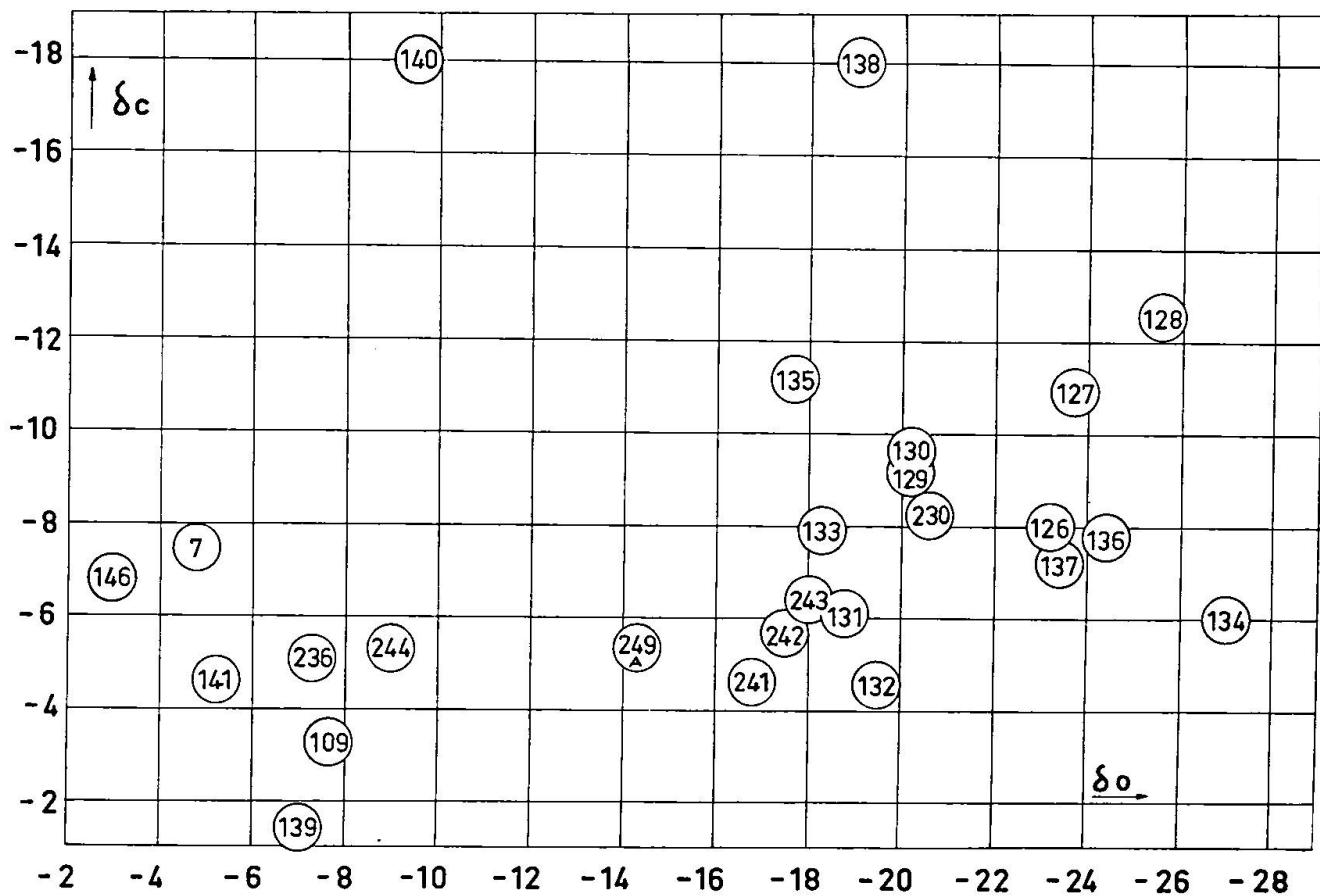


Fig. 6. Isotopenzusammensetzung  $\delta_O$  und  $\delta_C$  von Kluftkarbonaten gemäss Tab. 6.

Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt und in Figur 6 im  $\delta_O$ - $\delta_C$ -Koordinatensystem wiedergegeben.

Den niedrigsten Gehalt an schweren Isotopen (vor allem an O<sup>18</sup>) zeigen die 17 zu Beginn der Tabelle aufgeführten alpinen Kluft-Karbonate, wie sie in den sonst fast karbonatfreien Gneisen des Simplon-Tunnels und des Gotthardmassivs auftreten. Ihr O<sup>18</sup>-Gehalt schwankt zwischen  $-16,8\text{‰} > \delta_O > -27\text{‰}$  bei einem Mittelwert von  $\bar{\delta}_O = -20,8\text{‰}$ ; der C<sup>13</sup>-Gehalt variiert zwischen  $-4,6 > \delta_C > -18$  bei einem Mittel von  $\bar{\delta}_C = -8,5\text{‰}$ .

Wir können nun zunächst annehmen, dass die mitgeteilte Variationsbreite des O<sup>18</sup>-Gehaltes ausschliesslich durch Unterschiede in der Ausscheidungstemperatur zustande gekommen sei, dass also das beteiligte Wasser stets denselben H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>-Gehalt besessen habe. Aus Figur 4 ergeben sich entsprechend den Grenzwerten  $-16,8$  bzw.  $-27\text{‰}$  für  $\delta_O$  die ungefähr zu erwartenden Grenzen der Ausscheidungstemperatur von  $100^\circ$  bzw.  $350^\circ$  für den Fall, dass das Wasser den H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>-Gehalt von

normalem Süsswasser, d. h.  $\delta_{\text{H}_2\text{O}} \approx -8^{\text{o}}/\text{oo}$  besessen hatte. Dem Mittelwert von  $-20,8^{\text{o}}/\text{oo}$  entspräche dann eine Bildungstemperatur von rund  $150^{\circ}$ .

Wählen wir als andern Extremfall eine konstante Ausscheidungstemperatur, so müsste die Variationsbreite des  $\text{H}_2\text{O}^{18}$ -Gehaltes des die Klüfte erfüllenden Wassers rund  $10^{\text{o}}/\text{oo}$  betragen haben. Beispielsweise müsste bei einer konstanten Ausscheidungstemperatur von  $150^{\circ}$  der  $\text{H}_2\text{O}^{18}$ -Gehalt zwischen  $-5^{\text{o}}/\text{oo}$  und  $-15^{\text{o}}/\text{oo}$  (bezogen auf Meerwasser als Standard) variiert haben.

In Wirklichkeit werden sowohl Unterschiede in der Temperatur als auch im  $\text{H}_2\text{O}^{18}$ -Gehalt der heissen Lösungen vorgelegen haben. Jedenfalls ist aber das von KÖNIGSBERGER angegebene Bildungsintervall von  $80-340^{\circ}$  mit den  $\delta_{\text{O}}$ -Werten der Kluft-Karbonate sehr gut verträglich und liefert das bemerkenswerte Ergebnis, dass das an der Ausscheidung beteiligte Wasser ungefähr den  $\text{H}_2\text{O}^{18}$ -Gehalt von normalem Süsswasser, nämlich etwa  $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = -8 \pm 3^{\text{o}}/\text{oo}$  aufgewiesen haben musste. Ganz auszuschliessen ist entsprechend die Einwirkung von magmatischem Wasser mit  $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = +6^{\text{o}}/\text{oo}$ .

*Anmerkung:* Interessant in diesem Zusammenhang ist die Tatsache, dass rezente Karbonatausscheidungen im Simplontunnel ungefähr denselben  $\text{O}^{18}$ -Gehalt aufweisen müssen wie die Kluft-Karbonate. Der  $\text{H}_2\text{O}^{18}$ -Gehalt des von oben eindringenden Niederschlagswassers ist extrem klein und beträgt nach den in Tab. 4 wiedergegebenen eigenen Messungen im Mittel etwa  $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 15^{\text{o}}/\text{oo}$ . Damit ergäben sich bei einer Maximaltemperatur von  $55^{\circ}$  im Tunnel nach Fig. 4 Süsswasserkarbonate mit  $\delta_{\text{O}} \approx -19^{\text{o}}/\text{oo}$ .

Bei Annahme einer allmählichen Abkühlung des Gesteins ergibt sich eine durch die Reihenfolge in Tabelle 6 gegebene Ausscheidungsfolge für die 16 Kluft-Karbonate aus dem Simplontunnel, sofern wir von Verschiebungen, wie sie durch den wechselnden  $\text{H}_2\text{O}^{18}$ -Gehalt des beteiligten Wassers entstehen können, absehen. Ein Zusammenhang zwischen  $\text{O}^{18}$ -Gehalt und Kristallhabitus ist dabei allerdings nicht festzustellen.

Der relative  $\text{C}^{13}$ -Gehalt dieser Kluft-Karbonate liegt mit Ausnahme von Nr. 138 innerhalb von  $\pm 4^{\text{o}}/\text{oo}$  um den Mittelwert von  $\delta_{\text{C}} = -8,5^{\text{o}}/\text{oo}$ . Das bei Temperaturen von  $150-200^{\circ}$  mit den sich bildenden Karbonatkristallen im Austauschgleichgewicht stehende  $\text{CO}_2$  war gemäss Kurve II in Figur 1 um etwa  $4^{\text{o}}/\text{oo}$  ärmer an  $\text{C}^{13}$  als das Karbonat und musste dementsprechend im Mittel einen  $\text{C}^{13}$ -Gehalt von rund  $-12^{\text{o}}/\text{oo}$  aufgewiesen haben. Im übrigen deutet das fast vollständige Fehlen einer gleichsinnigen Variation des  $\text{O}^{18}$ - und  $\text{C}^{13}$ -Gehaltes (vgl. Fig. 6) darauf hin, dass die relativ grosse Variationsbreite für den  $\text{C}^{13}$ -Gehalt in erster Linie auf ent-

sprechend grosse Unterschiede im C<sup>13</sup>-Gehalt des aus der Tiefe aufsteigenden CO<sub>2</sub> zurückzuführen ist. Für den extrem niedrigen C<sup>13</sup>-Gehalt des Dolomitkristalls Nr. 138 lässt sich noch keine befriedigende Erklärung geben. Das Ergebnis zeigt aber vorläufig, dass Dolomite nicht allgemein durch einen besonders hohen C<sup>13</sup>-Gehalt mit kleiner Variationsbreite ausgezeichnet sind, wie dies WICKMAN et al. (1951) auf Grund weniger Messungen annahmen.

Bei den beiden folgenden Kluft-Calciten Nr. 236 und 244 aus Bündnerschiefern handelt es sich nach HASLER (1949) ebenfalls um hydrothermale Bildungen, die — weit entfernt von einem Magmaherd — während einer späten Phase der alpinen Orogenese aus zirkulierenden Lösungen kristallisierten. Diese Lösungen mussten offenbar im Verlaufe der vorangegangenen Metamorphose der Bündnerschiefer in diesen selbst gebildet worden sein. Die gute Durchlässigkeit des Gesteins und sein hoher Karbonatgehalt waren günstige Voraussetzungen für die Bildung von sekundärem Karbonat in den Klüften. Nach dem Befund von HASLER wurde in diesen der Quarz erst nach dem Calcit ausgeschieden, was unter Berücksichtigung des übrigen Mineralbestandes der Klüfte auf ähnliche Ausscheidungstemperaturen führt, wie sie für die Bildung der Kluft-Karbonate aus dem Simplon angenommen wurden.

Während der C<sup>13</sup>-Gehalt der Proben Nr. 236 und 244 keine Besonderheiten zeigt, ist der O<sup>18</sup>-Gehalt im Mittel um etwa 13<sup>0/00</sup> höher als derjenige der Kluft-Karbonate aus dem Simplon. Ein entsprechender Unterschied muss, unter der Voraussetzung ähnlicher Ausscheidungstemperaturen für den H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>-Gehalt der Wässer, aus denen die Abscheidung erfolgte, vorgelegen haben. Das im Bündnerschiefer zu jener Zeit zirkulierende Wasser hatte demnach einen H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>-Gehalt von etwa +5<sup>0/00</sup> im Gegensatz zu demjenigen von rund -8<sup>0/00</sup>, der sich im Mittel für das Kluftwasser im Simplon abschätzen liess. Bei den relativ hohen Temperaturen ist es besonders wahrscheinlich, dass der H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>-Gehalt der in den Gesteinen zirkulierenden Wässer über das O-Isotopen-Austauschgleichgewicht mit dem O<sup>18</sup>-Gehalt der durchdrungenen Gesteine (vor allem Silikate) verbunden ist. Die in Frage stehenden Bündnerschiefer müssten demnach reicher an O<sup>18</sup> sein als die Paragneise im Simplon, was bis jetzt jedoch noch nicht experimentell verifiziert wurde. Der O<sup>18</sup>-Gehalt des Calcites Nr. 236 (-7,8<sup>0/00</sup>) stimmt mit demjenigen des ihn umgebenden Bündnerschiefers (Karbonatkomponente  $\delta_O = -7,3^{0/00}$ ) nahezu überein, was darauf hindeutet, dass der Bündnerschiefer sehr gleichmässig von den Lösungen durchsetzt wurde, die zur Abscheidung von Kluftmineralien führten.

Der hier angedeutete Sauerstoffaustausch zwischen Wasser und Gesteinen spielt besonders für den  $O^{18}$ -Gehalt der metamorphen Karbonate eine massgebende Rolle und soll dementsprechend in Kap. IX eingehender behandelt werden.

Kluft-Karbonate aus dem Jura, wie Nr. 139, sind offenbar bei wesentlich niedriger Temperatur entstanden als die besprochenen Karbonate aus den hochmetamorphen Gneisen und Bündnerschiefern der Alpen. Die während der Jurafaltung entwickelten höchsten Temperaturen genügten nicht, um in dem aus praktisch reinen Sedimenten (wie Kalk, Ton und Mergel) bestehenden Gestein eine nennenswerte Umkristallisation und Mineral-Neubildung hervorzubringen. Die Isotopenzusammensetzung von Nr. 139 entspricht ziemlich genau derjenigen der Calcitadern von Nr. 112 (vgl. Tab. 3) und deutet entsprechend auf eine analoge Bildungsweise aus Süßwasser von schätzungsweise 20—70° C. Natürlich könnten auch die übrigen, in Tabelle 3 erwähnten, sekundären Calcitablagerungen aus dem Jura und den Kalkalpen als Kluft-Karbonate aus nicht metamorphen Kalken in Tabelle 6 aufgenommen werden.

Bei den übrigen, in Tabelle 6 aufgeführten Karbonaten lassen sich hinsichtlich Ausscheidungstemperatur und  $H_2O^{18}$ -Gehalt der Lösungen auf Grund von Figur 4 zumeist nur noch vage Mutmassungen anstellen. Bei der Calcitdruse Nr. 109 und der calcithaltigen Ader Nr. 249 A handelt es sich um Karbonate, die in der Endphase magmatischer Tätigkeit wohl bei relativ hohen Temperaturen ausgeschieden wurden. Der  $H_2O^{18}$ -Gehalt der ins Gestein eingedrungenen Lösungen dürfte besonders im Falle von Nr. 109 zufolge Austausch mit den Silikaten gegenüber Süßwasser erheblich erhöht gewesen sein. Ähnliche Bildungsbedingungen sind für den Aragonit Nr. 146 aus dem vulkanischen Gebiet des Kaiserstuhls als wahrscheinlich anzunehmen.

### 3. Variationen der Isotopenzusammensetzung eines Kluftcalcit-Kristalls im Verlaufe des Wachstums

Für die Frage nach der Entstehung der Kluftmineralien wäre es von grösstem Interesse, etwas über die während ihrer Ausscheidung eingetretenen Änderungen der äusseren Bedingungen zu erfahren. Einige diesbezügliche Anhaltspunkte lassen sich in günstigen Fällen aus dem Charakter der Kluft-Paragenese (Art der in einer Kluft ausgeschiedenen Mineralien, deren Kristallformen und -grössen sowie deren Verwachslungen) gewinnen. Unsere Kenntnisse über den Zusammenhang zwischen Chemismus und Geometrie einer Kluftparagenese einerseits und den

Ausscheidungsbedingungen andererseits sind bei der grossen Anzahl möglicher Variablen (Temperatur, Druck, Lösungsgenossen, Keimbildungsgeschwindigkeit etc.) recht mangelhaft und lassen keine quantitativen Schlüsse zu. Dagegen hängt die Isotopenzusammensetzung eines Kristalls, z. B. von Calcit, praktisch nur von zwei unabhängig variablen Grössen, nämlich von der Ausscheidungstemperatur und der Isotopenzusammensetzung der Lösung ab. Die vor allem interessierende Bestimmung der Ausscheidungstemperatur und ihres zeitlichen Verlaufs aus dem O<sup>18</sup>-Gehalt verschieden alter Zonen eines Calcitkristalls wäre grundsätzlich nur möglich, wenn sich über den H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>-Gehalt des Kluftwassers und dessen zeitliche Veränderungen entsprechende Aussagen machen liessen, was leider zur Zeit noch kaum möglich ist.

Trotz dieser Einschränkung war es interessant, zunächst einmal festzustellen, ob und in welchem Ausmass Variationen der Isotopenzusammensetzung in verschiedenen Wachstumszonen eines Karbonatkristalls auftreten würden. Entsprechende Untersuchungen wurden an einem möglichst grossen Kluftcalcit aus dem Schweizer Jura (genauer Fundort unbekannt) durchgeführt.

Der skalenoedrische Kristall, auf gelbem, mergeligem Untergrund aufgewachsen, besass eine grösste Ausdehnung von 56 mm (Basis-Skalenoederspitze) und eine Dicke von rund 40 mm an der Basis. Schnitte gleichen Alters würden dementsprechend in unmittelbarer Umgebung und senkrecht zur genannten Achse grösster Wachstumsgeschwindigkeit erhalten. Je grösser die Querausdehnung solcher Schnitte, desto stärker wird die Vermischung von Gebieten ungleichen Alters. Im vorliegenden Fall wurde um die Achse Basis-Spitze ein quadratischer Stab von 8 mm Dicke herausgeschnitten, von dem gemäss Fig. 7 26 Zonen von ungefähr gleicher Dicke abgeschliffen wurden. Die so gewonnenen Proben von Calcitpulver wurden in der gewohnten Weise in CO<sub>2</sub> übergeführt und anschliessend massenspektrometrisch analysiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Fig. 7 graphisch dargestellt. Die Messpunkte sind dabei auf den Mittellinien der entsprechenden Zonen eingetragen.

Die Isotopenzusammensetzung der Karbonatkomponente des mergeligen Untergrundes ergab sich zu  $\delta_O = -7,70\text{\textperthousand}$  und  $\delta_C = -14,80\text{\textperthousand}$ , was etwa einem kalt ausgeschiedenen Süsswassertuff bei Anwesenheit von relativ viel CO<sub>2</sub> organischen Ursprungs entspricht (vgl. Nr. 94 und 145, Tab. 5). Dagegen besitzt der Calcitkristall gemäss Fig. 7 eine ganz andere Isotopenzusammensetzung: Zwischen der Basis (0 mm) und etwa 27 mm waren Ausscheidungstemperatur und O<sup>18</sup>- bzw. C<sup>13</sup>-Gehalt der in der Kluft vorhandenen Lösung offenbar ziemlich konstant. Die mitt-

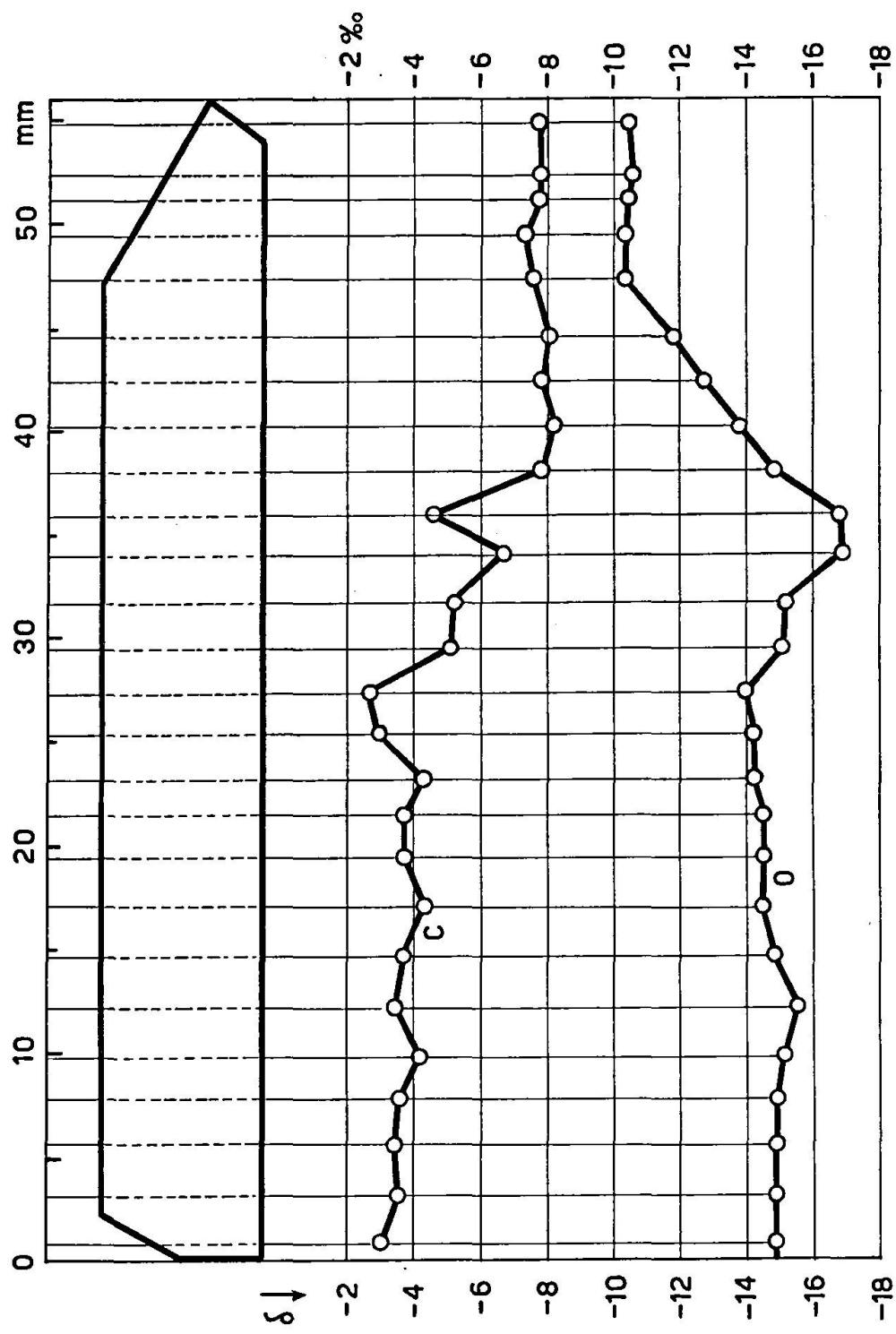


Fig. 7. Isotopenzusammensetzung  $\delta\text{O}$  bzw.  $\delta\text{C}$  von 26 verschiedenen alten Zonen eines skalenoedrischen Kluftcalcits aus dem Jura. Älteste Zone: Basis (links), jüngste Zone: Spitzo (rechts).

lere Isotopenzusammensetzung kommt mit  $\delta_O = -15^{\text{o}}/\text{oo}$  und  $\delta_C = -4^{\text{o}}/\text{oo}$  bereits recht nahe an diejenige des Simplon-Calcits Nr. 241 heran und liesse auf Abscheidungstemperaturen von der Grössenordnung 100° schliessen. Leider stand hiezu keine Probe des die Kluft umgebenden Karbonatgesteins zur Verfügung, dessen O<sup>18</sup>-Gehalt einen gewissen Anhaltspunkt über den zwischen Kluftwasser und benachbartem Kalk stattgefundenen O-Austausch hätte geben können. Zwischen 27 und 35 mm musste, unter Voraussetzung einer konstanten Isotopenzusammensetzung der in der Kluft vorhandenen Lösung, gemäss Figur 4 eine Erwärmung um etwa 25° stattgefunden haben, gefolgt von einer, zwischen 36 und 47 mm anzunehmenden Abkühlung um etwa 70°. Schliesslich blieben die Bedingungen von 47 mm bis zum Ende des Kristallwachstums wieder praktisch konstant und lassen eine Abscheidungstemperatur in der Gegend von 50° vermuten. Die wirkliche Folge der Ausscheidungstemperaturen war wahrscheinlich eine etwas andere, da kaum anzunehmen ist, dass die Isotopenzusammensetzung der Lösung über die ganze Wachstumsperiode des Kristalls konstant war. Die mit sinkender Temperatur eintretende Verschiebung des O-Isotopen-Austauschgleichgewichts und die gleichzeitige Abnahme der Austauschgeschwindigkeit zwischen Wasser und Kalk sprechen für eine allmähliche Abnahme des Gehaltes an schweren Isotopen in der Lösung. In diesem Falle könnten auch die beiden Wachstumszonen von nahezu konstanter Isotopenzusammensetzung einer langsam Abkühlung entsprechen.

Zusammenfassend zeigt die Isotopenanalyse des untersuchten Kluftcalcits, dass während dessen Wachstum tatsächlich beträchtliche Änderungen, entweder der Ausscheidungstemperatur oder des H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>-Gehaltes des Kluftwassers oder beider Grössen zusammen stattgefunden haben mussten. Um eindeutige Ergebnisse hinsichtlich der Ausscheidungstemperatur zu erhalten, wäre es notwendig, den Effekt eventueller Schwankungen des H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>-Gehaltes im Kluftwasser zu eliminieren. Eine Möglichkeit hiezu könnte sich in günstigen Fällen, besonders bei alpinen Kluftkarbonaten, durch die O<sup>18</sup>-Analyse von gleichzeitig ausgeschiedenen andern Mineralien derselben Kluft, wie etwa Quarz bieten. Eine Änderung des H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>-Gehaltes der Lösung hat eine entsprechende, für den Calcit und den Quarz genau gleich starke Veränderung des O<sup>18</sup>-Gehalts zur Folge, während eine Temperaturänderung einer für jedes Mineral verschiedenen Verschiebung des O<sup>18</sup>-Gehaltes entsprechen würde, und zwar nach Massgabe der verschieden grossen Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstanten für den O-Isotopenaustausch. Diese Daten sind für das System Karbonat-Wasser gemäss Figur 1 einigermassen,

für das System Quarz-Wasser dagegen noch kaum bekannt und müssten im letztgenannten Fall, da eine statistische Berechnung des Austauschgleichgewichts praktisch unmöglich ist, experimentell ermittelt werden.

Weitere Anhaltspunkte für die Isotopenzusammensetzung der in den Kristallklüften zirkulierenden Lösungen könnte die Isotopenanalyse der oft beobachteten Flüssigkeitseinschlüsse in Quarz- und andern Kristallen liefern. Diese Einschlüsse bestehen meistens aus Wasser mit einigen Prozenten Kohlendioxyd.

## VIII. Intrusive Karbonate

### 1. Erscheinungsformen und Bildungsweise

Als intrusive Karbonate bezeichnen wir Karbonatbildung, die offensichtlich im Verlaufe magmatischer Tätigkeit entstanden, ohne dass ein Zusammenhang mit eventuell vorhandenen, benachbarten Kalksedimenten erkennbar wäre. Die mächtigsten Vorkommen intrusiver Karbonatgesteine bilden die Karbonatite, calcitische oder dolomitische, marmorähnliche Gesteine, die sich im Bereich alkalischer Intrusionen über Gebiete von mehreren  $\text{km}^2$  erstrecken können. Bekannte Fundorte sind unter anderen Alnö (Schweden), Iron Hill (Colorado, USA.) Lake Chilwa (Nyassaland, Afrika), Sukulu (S. E. Uganda) und Spitzkop (Transvaal). Bei diesen und andern Karbonatitvorkommen handelt es sich fast durchwegs um einen oder mehrere zentrale Karbonatkoplexe (von etwa 1—5 km Durchmesser) und ein System von Karbonatgängen, die von jenen ausstrahlen.

Die Karbonatite werden im allgemeinen als Kristallisierungsprodukt aus der Tiefe stammender, äusserst karbonatreicher flüssiger Phasen, die teilweise in das umgebende Gestein injiziert wurden, gedeutet. Dies entspricht einer als pneumatolytisch bis pegmatitisch bezeichneten Zwischenstufe zwischen der Erstarrung magmatischer Schmelzflüsse ( $< 800^\circ$ ) und der Kristallisation aus heißen Lösungen (hydrothermale Bildungen  $> 400^\circ$ ). So nimmt z. B. von ECKERMAN (1948) für das von ihm untersuchte und z. Z. wohl am besten bekannte Karbonatitvorkommen von Alnö Bildungstemperaturen von  $400^\circ$  bis  $600^\circ \text{ C}$  an. Auf weitere, in bezug auf die Entstehungsweise der verschiedenen Karbonatitkomplexe geäußerte Vorstellungen werden wir bei der Diskussion der Ergebnisse zurückkommen.

Neben den Karbonatiten existieren verschiedene andere Karbonatbildung, die auf magmatischen Ursprung zurückgeführt werden können, die aber offensichtlich in einer späteren, hydrothermalen Phase magmatischer Tätigkeit entstanden sind. Durch Imprägnierung von intrudierten oder extrudierten Silikatmagmen mit CO<sub>2</sub>-haltigen Dämpfen entstanden so bei einigen hundert Grad karbonatisierte Gesteine verschiedener Art, von denen einige am Schlusse von Tabelle 7 aufgeführt sind. Die Karbonatisierung konnte dabei relativ gleichmäßig erfolgen, wie etwa bei der Lava Nr. 159 und den karbonatisierten Peridotiten und Serpentinen Nr. 256, 262 und 15, oder sie konnte sich als Calcitausscheidung in bestehenden Hohlräumen äussern wie im Falle der Rhyolith-Sphärolite Nr. 108, 247 und 248.

Eine weitere, bereits in Kapitel VI erwähnte Möglichkeit zur Bildung von magmatischen Karbonaten ist schliesslich die Kalk-Tuff-Abscheidung aus CO<sub>2</sub>-haltigem Wasser magmatischen Ursprungs.

## 2. Isotopenzusammensetzung der intrusiven Karbonate

Tabelle 7 enthält die Isotopenanalysen von 27 Karbonaten, für die ein magmatischer Ursprung im Sinne der soeben besprochenen Bildungsweisen wahrscheinlich ist. Die Ergebnisse sind ferner, um den Gesamtüberblick zu erleichtern, im δ<sub>O</sub>-δ<sub>C</sub>-Koordinatensystem von Fig. 8 dargestellt.

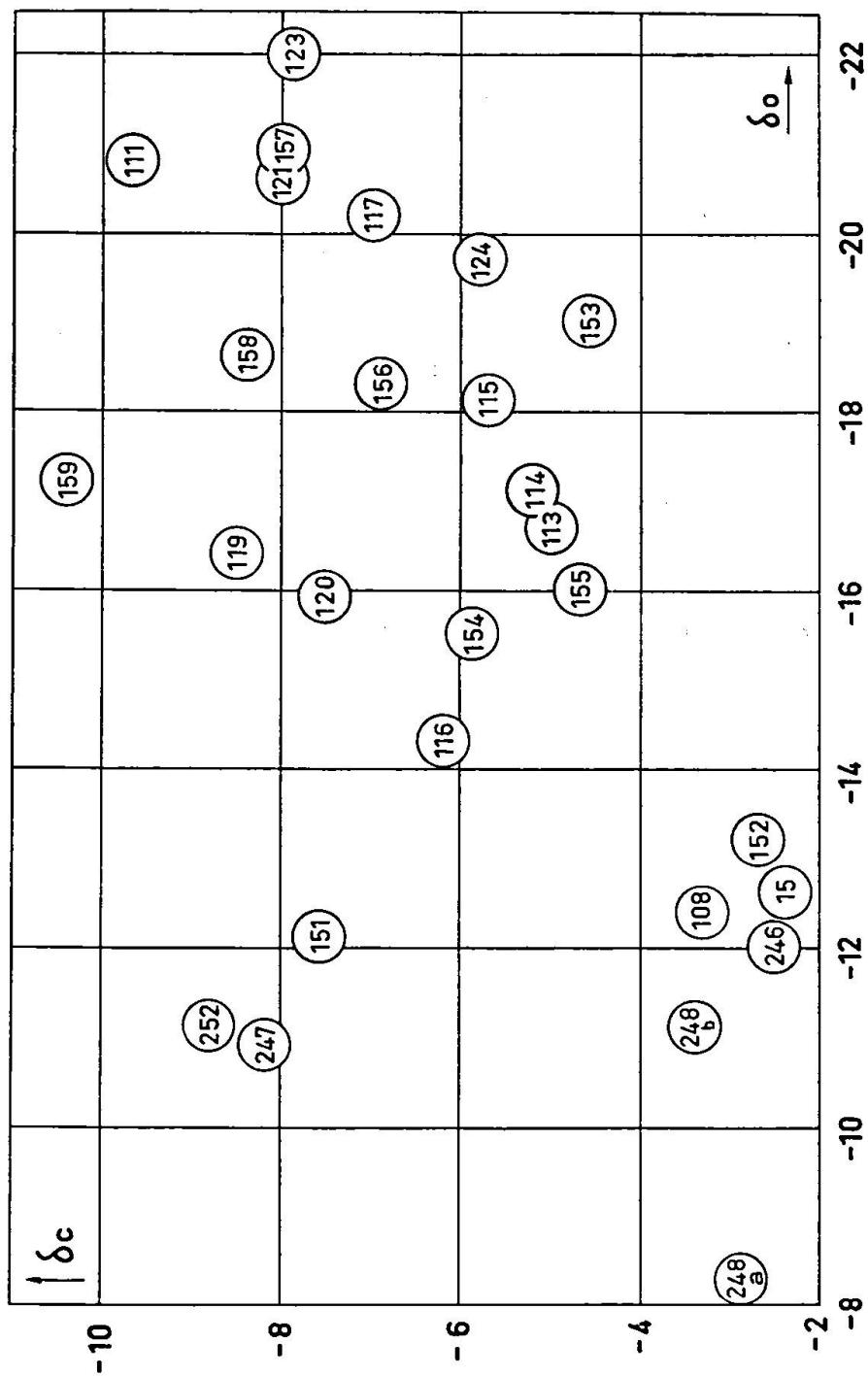
Die in Tabelle 7 an erster Stelle aufgeführten Karbonatite zeigen einen ähnlich niedrigen Gehalt an schweren Isotopen wie die aus alpinen Gneisklüften stammenden Karbonate (Tabelle 6). Für die Karbonatite liegt der relative Gehalt an O<sup>18</sup> bzw. C<sup>13</sup> im Mittel bei

$$\begin{aligned}\delta_O &= -17,2 \text{ } (-20,8) \\ \delta_C &= -6,6 \text{ } (-8,5)\end{aligned}$$

und ist somit nur um wenige Promille höher als der für die alpinen Kluft-Karbonate festgestellte mittlere Gehalt (eingeklammerte Werte). Bei der höhern Bildungstemperatur der Karbonatite kann dies nur bedeuten, dass der O<sup>18</sup>- bzw. C<sup>13</sup>-Gehalt des „Karbonatmagmas“, aus dem sie entstanden, im Mittel entsprechend höher gewesen sein musste als der H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>- bzw. C<sup>13</sup>-Gehalt der die alpinen Gneisklüfte erfüllenden Lösungen, für die wir ungefähr den H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>-Gehalt von normalem Süßwasser einsetzen mussten. Dieser Befund entspricht zunächst qualitativ der Tatsache, dass magmatisches Wasser mehr H<sub>2</sub>O<sup>18</sup> enthält als Süßwasser

*Tabelle 7  
Isotopenzusammensetzung  $\delta_O$  bzw.  $\delta_C$  von 27 „intrusiven Karbonaten“ (Karbonatite und spätmagmatische Bildungen)*

Kat.Nr.	Sammlung	Bezeichnung	Fundort	$\delta_O$ ‰	$\delta_C$ ‰
111	M, W (Sch 35)	Kalkpegmatit (Alvikit)	Alnö, Schweden	- 20,8	9,7
123	Ho (Al-900)	Sövit	Hartung, Alnö	- 22,0	7,9
151	Ho (Al-960)	Sövit aus zentr. Kern	Bohrloch bei Hörningsholm, 60 m tief	- 12,1	7,6
154	Ho (Al-964)	Beforsit	West-Pkt. Tjuvholmen b. Alnö	- 15,5	5,9
124	Ho (Al-286)	Apattit-Beforsit	Hofvid, Alnö	- 19,7	5,8
155	Ho (Al-169)	Alkorthosit-Beforsit	roadcutting Skönvik-Sundsbelkst.	- 16,0	4,7
153	Ho (Al-501)	Serpentin-Beforsit	Fläschön b. Alnö	- 19,0	4,6
122	Ho (Al-205)	Karbonatit-Gang	Skönvik roadcutting westl. Alnö	- 13,2	2,7
156	Ho (IH-19)	Karbonatit	Iron Hill, Gunnison County, Colorado, USA	- 18,3	6,9
157	Ho (IH-1228)	Karbonatit	Iron Hill	- 20,9	8,0
113	Ho (N 1279)	Karbonatit	Kotamu, Chilwa-Island, Nyasaland, Afrika	- 16,7	5,0
114	Ho (N 1290)	Karbonatit	Marongwe-Hill, Chilwa Island	- 17,1	5,2
115	Ho (N 1377)	Karbonatit	Chigwakwalu-Hill, Tundulu, Nyasaland	- 18,1	5,7
116	Ho (N 1380)	Karbonatit mit Orthoklas	Chigwakwalu-Hill	- 14,3	6,2
117	Ho (D 2259)	Karbonatit	Sukulu-Hill, Südost-Uganda, Afrika	- 20,2	7,0
121	Ho (78)	Karbonatit	Sekukuniland, Spitzkop, Transvaal	- 20,6	8,0
119	Ho (3069)	Karbonatitgang 120 cm Ø	Premier Diamond Mine, Pretoria, Transvaal	- 16,4	8,5
120	Ho (3126)	Karbonatitgang 30 cm Ø	do. wie Nr. 119 in Kimberlit	- 15,9	7,5
158	Ho (C-7507)	Travertin	Katwe-Krater, Südwest-Uganda	- 18,6	8,4
159	Ho (C-5509)	Carbonated lava	Kolyano Volcano, westl. Ruwenzori SW-Ug.	- 17,2	10,4
190	Ho (C-5614)	do.	Mbuga Krater, NW-rim SW-Ug.	- 12,7	9,8
15	M, W (Tp 53)	Ophicalcit, mesozoisch	Val Tasma, Graubünden	- 12,6	2,3
246	Bl	Carbonated peridotite	S-Ayrshire (Ballantrae ign. complex)	- 12,0	2,5
252	Bl	Carb. serpentinite	S-Ayrshire, Scotland	- 11,1	8,8
108	M, Gr (KF 212a)	Calcit in Rhyolith-Sphärolit	4 km westl. Kap Franklin, Ost-Grönland	- 12,4	3,3
247	M, Gr (KF 132)	do., skalenoedr. Calcit	Küste zwischen Margarethen- u. Knudental	- 10,9	8,2
248a	M, Gr (KF 132)	do., 40 mm grosser Calcit	- 8,3	2,9	
248b	M, Gr (KF 132)	do., faseriger Calcit	- 11,1	- 3,4	



(vgl. Fig. 4). Auf Grund der von BAERTSCHI (1950) und SILVERMAN (1951) durchgeföhrten Messungen über den relativen  $O^{18}$ -Gehalt in magmatischen Silikaten ergibt sich, bezogen auf unsren Karbonat-Standard, ein Wert von  $\delta_O = -15 \pm 2\text{‰}$  für den  $O^{18}$ -Gehalt des Magmas. Etwa die Hälfte der in Tabelle 7 aufgeföhrten Karbonatite fällt tatsächlich in diesen Bereich, während die übrigen, mit Ausnahme von Nr. 151, niedrigere  $O^{18}$ -Gehalte aufweisen. Daneben ergibt sich aus Tabelle 7 und Figur 8, dass eine über den Zufall hinausgehende Gruppierung der Isotopenzusammensetzung von Karbonatiten nach Fundorten nicht vorliegt. Damit scheiden grössere örtliche Unterschiede im  $O^{18}$ -Gehalt der Karbonatmagmen als Grund für die grosse Variationsbreite des  $O^{18}$ -Gehalts der Karbonatite aus. Es ist dementsprechend anzunehmen, dass die wohl in allen Karbonatit-Komplexen festzustellende Isotopen-differenzierung durch örtliche Unterschiede in den Kristallisationsbedingungen zustandegekommen ist, wobei vor allem die in der letzten Phase, bei relativ tiefer Temperatur auftretenden hydrothermalen Umkristallisationen von entscheidender Bedeutung gewesen sein dürften.

#### *Angaben über die verschiedenen Karbonatitvorkommen*

##### **Alnö**

Nach den eingehenden Untersuchungen von von ECKERMAN (1948) sind die basischen Gesteine von Alnö das Ergebnis einer im Spät- oder Post-Jotnium erfolgten Intrusion sehr karbonatreicher, alkalischer Magmen in den dortigen archaischen Granit. Die umfangreichen Karbonatitvorkommen von Alnö bestehen im wesentlichen aus einem zentralen Kern von etwa 2 km Durchmesser, bestehend aus fast reinem Calcit (Sövit) und aus einem komplizierten System von Karbonatgängen, die in einem Umkreisradius von etwa 9 km beobachtet wurden und die entweder vorwiegend Calcit (Alvikit-Gänge) oder Dolomit (Beforsit-Gänge) föhren. Wie von ECKERMAN zeigte, lässt die Richtung dieser Karbonatitgänge auf 3 Intrusionszentren in etwa 1 km (Sövit), 2 km (Alvikit) und 7 km (Beforsit) Tiefe schliessen, von wo aus das Karbonatmagma strahlenartig in den überlagernden Granit gepresst wurde. Die Situation ist schematisch in Figur 9 dargestellt.

Da in einem Umkreis von mehreren hundert Kilometern keine archaischen Kalksedimente zu finden sind, die mit den Karbonatitvorkommen von Alnö in Zusammenhang gebracht werden könnten, muss für die letztgenannten magmatischer Ursprung angenommen werden. Allerdings besteht immer noch die Möglichkeit, dass archaische Kalke

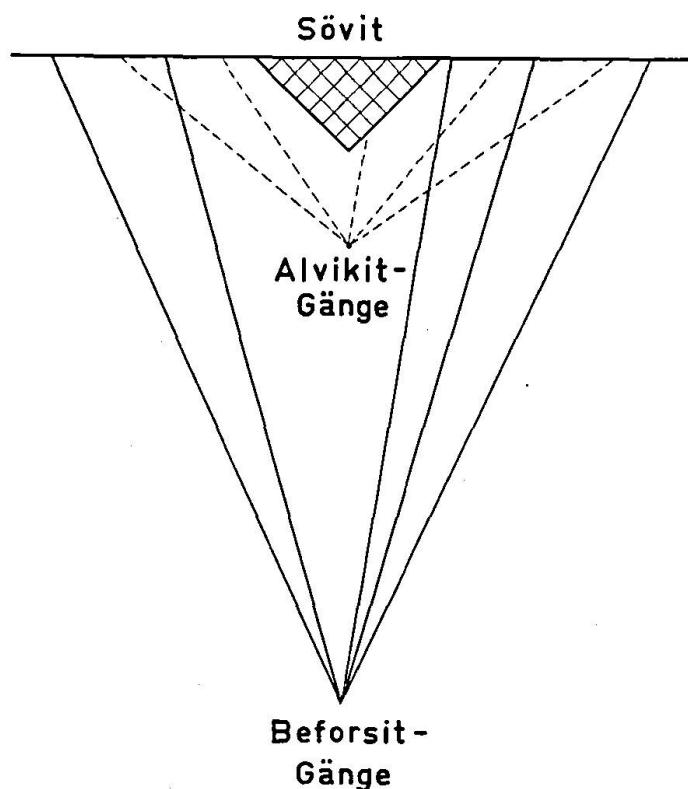


Fig. 9. Karbonatitvorkommen des alkalischen Gebietes von Alnö  
(nach v. ECKERMANN, 1948).

unbekannter Herkunft vom Urmagma assimiliert und über weit grössere Strecken verfrachtet wurden, um schliesslich als Karbonatmagma in Alnö in Erscheinung zu treten. Nach von ECKERMANN lag die Intrusions-temperatur zwischen 600° (Beforsit-Fokus) und 400° (Sövit-Fokus).

Die Fundorte der in Tabelle 11 aufgeführten Alnö-Karbonatite sind mit der entsprechenden Isotopenzusammensetzung in der Karten-Skizze von Figur 10 eingetragen. Um ein möglichst vollständiges Bild zu erhalten, wurden auch die von von ECKERMANN et al. (1952) an 12 Alnö-Karbonatiten gewonnenen C-Isotopenanalysen (umgerechnet auf unsern Standard) aufgenommen.

Auf Grund von Figur 10 ergibt sich zunächst, dass zwischen der Distanz eines Karbonatitganges vom Intrusionszentrum und seiner Isotopenzusammensetzung kein sichtbarer Zusammenhang existiert. So repräsentieren z. B. die beiden calcitischen Karbonatite Nr. 151 (aus dem zentralen Sövitkern) und Nr. 123 (Sövitgang), deren Fundorte nur etwa 1,5 km auseinanderliegen, den obern bzw. untern Extremwert des O<sup>18</sup>-Gehalts sämtlicher untersuchter Karbonatite. Ebenso besteht kein Unterschied zwischen dem O<sup>18</sup>-Gehalt calcitischer und demjenigen dolomi-

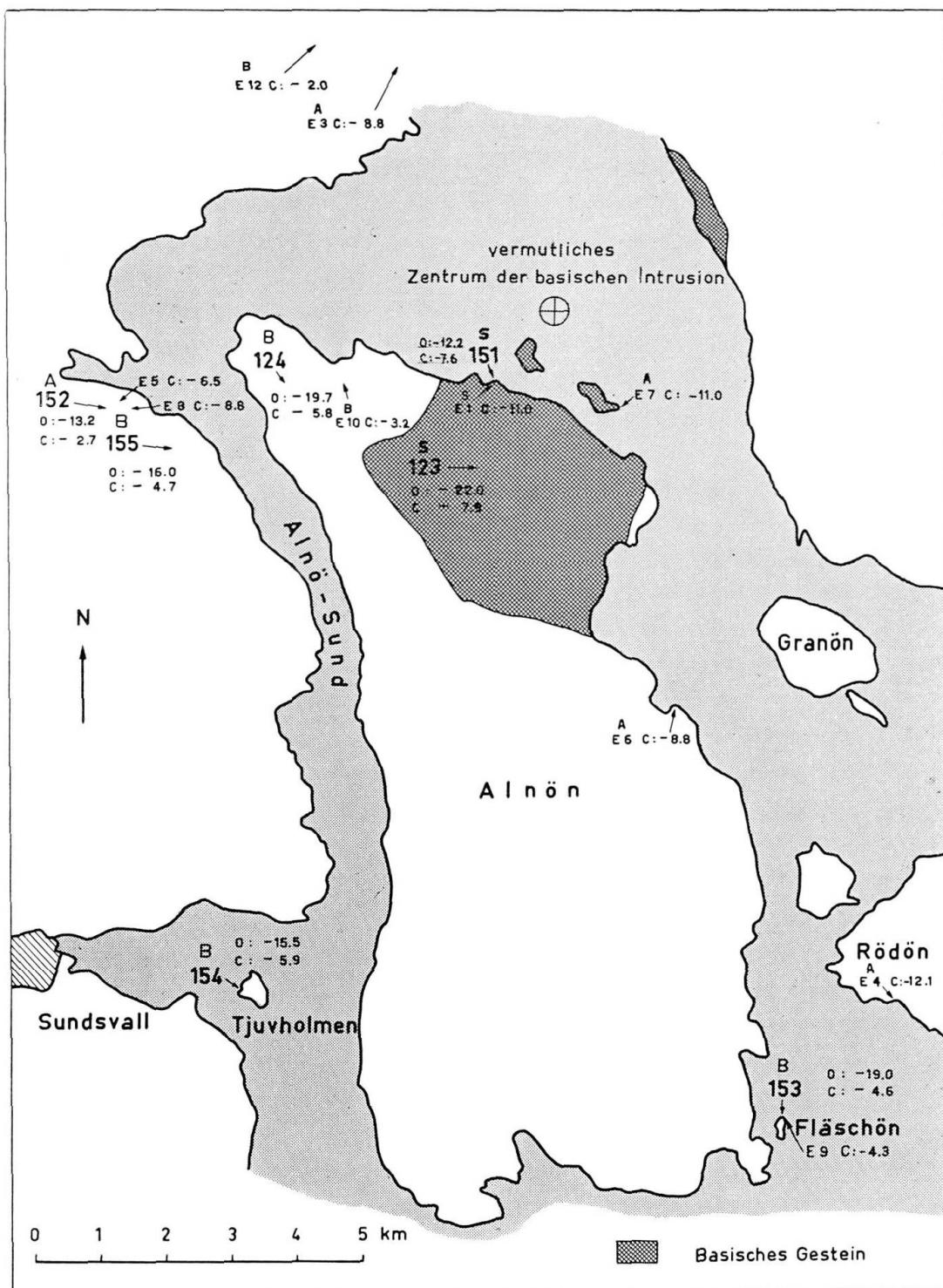


Fig. 10. Gebiet von Alnö (Schweden), Fundortkarte (nach v. ECKERMANN).

A Alvikit      } calcitisch, B Beforsit dolomitisch  
 S Sövit      }  
 E Karbonatite, untersucht von v. ECKERMANN et al. (1952)

tischer Karbonatite. Eine korrekte Interpretation der relativ grossen, scheinbar erratischen Schwankungen des O<sup>18</sup>-Gehalts der Alnö-Karbonatite lässt sich auf Grund der wenigen Isotopenanalysen noch nicht geben, sondern würde eine systematische Durchmusterung des Vorkommens voraussetzen. Es ist immerhin zu erwarten, dass das Karbonat im Innern des zentralen Karbonatitkerns relativ wenig Gelegenheit zur Änderung seiner Isotopenzusammensetzung hatte und somit am sichersten Rückschlüsse auf den O<sup>18</sup>- bzw. C<sup>13</sup>-Gehalt des ursprünglichen Karbonatmagmas zuliesse.

von ECKERMANN et al. (1952) stellten fest, dass dolomitische Karbonatite (Beforsite) einen um 4—5‰ höheren C<sup>13</sup>-Gehalt aufweisen als die calcitischen Sövite und Alvikite. Diese Feststellung wird, allerdings in weniger ausgeprägtem Masse, durch die eigenen Isotopenanalysen gemäss Tabelle 7 bestätigt. Als wahrscheinlichen Grund für diese Erscheinung ist vor allem die Isotopenfraktionierung zu erwähnen, die als kinetischer Effekt bei der thermischen Zersetzung von Karbonaten auftritt<sup>5)</sup>. Anlässlich der vom Beforsit-Fokus (vgl. Fig. 9) ausgehenden Eruption trat eine plötzliche Druckentlastung ein, durch welche — nach von ECKERMANN — eine teilweise Zersetzung der Mg-Komponente des Dolomits stattfand, was beim raschen Ablauf des Reaktion zu einer Anreicherung des zurückbleibenden Karbonats an C<sup>13</sup> führen musste. Das frei gewordene CO<sub>2</sub> lässt sich heute noch in den Beforsitgängen nachweisen. Nach dem Gesagten ist also der C<sup>13</sup>-Gehalt der Beforsite im Mittel einige Promille höher als derjenige des ursprünglichen Karbonatmagmas.

#### Iron Hill (Gunnison County, Colorado, USA)

Die alkalischen Gesteine von Iron Hill sind von LARSEN (1942) beschrieben worden. Die Intrusion erfolgte in präkambrischen Granit, der von Jura-Sandstein überlagert ist. Die Situation ist derjenigen von Alnö bezüglich der Karbonatitvorkommen recht ähnlich: Ein zentraler (dolomitischer) Karbonatitkern von etwa 2 km Durchmesser mit zahlreichen Karbonatitgängen in dessen Umgebung. Von den verschiedenen Bildungsmöglichkeiten, die LARSEN diskutiert, hält er die hydrothermale Abscheidung des Karbonats im Schlot eines alten Vulkans als am wahrscheinlichsten, schliesst jedoch auch die Intrusion eines Karbonatmagmas nicht aus.

<sup>5)</sup> Nach eigenen, unveröffentlichten Versuchen über die Isotopenfraktionierung bei der thermischen Zersetzung von Calcit hatte das zu Beginn entwickelte CO<sub>2</sub> einen um 4‰ niedrigeren C<sup>13</sup>-Gehalt als das gegen Ende der Reaktion austretende CO<sub>2</sub>.

Die Isotopenzusammensetzung der Karbonatite von Iron Hill, Nr. 156 und 157, liegt durchaus im Bereich derjenigen der Karbonatite von Alnö und lässt zumindest eine ähnliche Bildungsweise vermuten. Beim gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse ist es aber nicht möglich, auf Grund der Isotopenzusammensetzung die von LARSEN vorgeschlagene hydrothermale Bildung auszuschliessen.

#### S-Nyassaland (Ostafrika)

Die von DIXEY et al. (1937) untersuchten basischen Gesteine der Chilwa-Serie umfassen verschiedene Karbonatitvorkommen mit Ausdehnungen von einigen Metern bis zu etwa 4 km. Das Alter der basischen Intrusionen liegt zwischen Karoo und Kreide. Die Karbonatitvorkommen sind kürzlich von SMITH (1953) ausführlich beschrieben worden und zeigen eine weitgehende Ähnlichkeit mit dem Vorkommen von Alnö.

Die Probe Nr. 113 stammt vom Nordrand eines über etwa 4 km ausgedehnten Karbonatitkomplexes, der sich mit dem zentralen Sövitkern von Alnö vergleichen lässt. Der Karbonatitgang, dem Nr. 114 entnommen wurde, liegt etwa 1 km nordwestlich vom zentralen Komplex entfernt und besitzt eine Ausdehnung von einigen hundert Metern. Die Proben Nr. 115 und 116 entstammen einem 3—4 m weiten Karbonatitgang südlich vom Chilwa-See. Die Isotopenzusammensetzung der 4 calcitischen Karbonatite zeigt keine Besonderheiten und unterscheidet sich deutlich von derjenigen der Kalklinsen, die vereinzelt im umgebenden Gestein (Basement-Complex) auftreten. Die Analyse einer Probe (Nr. 118, N 1444) aus einer ca. 50 m dicken Kalklinse (Kakolo-Hill, ca. 60 km südlich vom Chilwa-See) lieferte  $\delta_O = -11,9$ ,  $\delta_C = -2,1$ . DIXEY et al. halten einen Zusammenhang zwischen den Karbonatiten und den ursprünglich sedimentären Kalklinsen auf Grund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung und der Grösse der Karbonatitvorkommen ebenfalls für unwahrscheinlich und betrachten demzufolge die Karbonatite als magmatische Bildungen.

#### Südost-Uganda (Ostafrika)

Nach DAVIES (1947) entstanden durch magmatische Aktivität in einem Gürtel von Kenya-S-Uganda-S-Sudan zahlreiche Bildungen aus basischen Magmen. Von den alten Vulkanen (Entstehung zwischen Karoo und Tertiär) sind heute 5 zumeist mit Karbonatiten ausgefüllte Schloten bekannt, von denen derjenige von Sukulu (Probe Nr. 117) mit einem Durchmesser von etwa 4 km der grösste ist. Dieses Karbonatitvorkommen liegt zwischen Mt. Elgon und Viktoria-See.

### Spitzkop, Transvaal (Südafrika)

Die Probe Nr. 121 stammt aus dem Karbonatitkern (Calcit + wenig Dolomit + Apatit) von etwa 1,2 km Durchmesser des basischen Komplexes (Nephelin-Syenit-Ijolit) von Spitzkop, Sekukuniland. SHAND (1921) glaubt auf Grund der Ähnlichkeit des Karbonatits mit dem Kalk der Dolomitserien des Transvaalsystems, die jene Gegend in der Tiefe durchziehen, dass es sich beim Spitzkop-Karbonatit nur um einen grossen, durch das Magma heraufbeförderten Kalkblock der erwähnten Dolomitserie handle.

Die vergleichsweise durchgeführte Isotopenanalyse des sedimentären Kalkes der Dolomitserie ergab mit  $\delta_O = -4,0\text{\textperthousand}$ ,  $\delta_C = -2,3\text{\textperthousand}$  eine vom Karbonatit Nr. 121 gänzlich verschiedene Zusammensetzung, was gegen die erwähnte, von SHAND vertretene Ansicht spricht. Vielmehr muss es sich beim Karbonatit auf Grund der Isotopenzusammensetzung um eine bei hoher Temperatur erfolgte magmatische oder hydrothermale Bildung handeln. Eine Umwandlung des sedimentären Kalkes in den Karbonatit wäre höchstens über eine totale Umkristallisation unter Zufuhr grosser Mengen von Wasser und CO<sub>2</sub> aus dem Magma denkbar, wie sie etwa durch Assimilation des Kalkes durch das Magma und anschliessende Intrusion als Karbonatmagma zustandekommen könnte.

### Pretoria, Transvaal

Von DALY (1925) sind verschiedene im Kimberlit der Premier Diamond Mine verlaufende Karbonatitgänge beschrieben und untersucht worden. Bombenversuche von SMITH (Geophysical Laboratory, Washington) lieferten für die Bildungstemperatur dieser Karbonatite 750—1030°, wobei Umkristallisation bzw. vollständiges Schmelzen eintritt.

Die  $\delta_O$ -Werte der beiden Karbonatitproben Nr. 119 und 120 sind mit der Annahme einer magmatischen Bildung ( $\delta_O = -15 \pm 2\text{\textperthousand}$ ) sehr gut verträglich. Interessanterweise stimmten die  $\delta_C$ -Werte ( $-7,5$  bzw.  $-8,5\text{\textperthousand}$ ) der Karbonatite ungefähr mit denjenigen der von CRAIG (1953) untersuchten Diamanten ( $-5,0$  bis  $-7,3\text{\textperthousand}$ ) aus Transvaal überein, während der gewöhnliche, in Kimberlit (und andern Intrusivgesteinen) enthaltene Kohlenstoff  $\delta_C$ -Werte in der Gegend von  $-25\text{\textperthousand}$  (CRAIG) lieferte. Es wäre demnach durchaus möglich, dass der Kohlenstoff der Diamanten und derjenige der intrusiven Karbonatite denselben magmatischen Ursprung haben, während der niedrige C<sup>13</sup>-Gehalt des übrigen, in Intrusivgesteinen enthaltenen elementaren Kohlenstoffs eher auf organische Herkunft deutet.

### Südwest-Uganda (Ostafrika)

Bei Nr. 159 handelt es sich nicht mehr um einen Karbonatit, sondern um eine durch und durch von Calcit durchsetzte Lava (ursprünglich wahrscheinlich Melilit-Nephelin-Leucit)<sup>6)</sup>. Die Karbonatisierung fand in den umliegenden Lavafeldern nicht statt, ist also — ähnlich wie die Karbonatit-Intrusionen — eine lokal eng umgrenzte Erscheinung. Die mit den Karbonatiten ungefähr übereinstimmende Isotopenzusammensetzung deutet auf hohe Bildungstemperatur, liefert aber kaum weitere Einblicke in die Karbonatisierungsbedingungen.

Probe Nr. 158 ist der bereits in Kapitel VI, Tabelle 5, als Süßwasserkarbonat aufgeführte Travertin, dessen O<sup>18</sup>-Gehalt bei Voraussetzung einer Abscheidungstemperatur von  $\sim 100^\circ \text{C}$  gemäss Figur 4 auf eine Bildung aus Niederschlagswasser ( $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = -10\text{‰}$ ) schliessen lässt und nur zufällig in den Bereich der Karbonatite fällt. Dagegen dürfte das beteiligte CO<sub>2</sub> magmatischen Ursprungs gewesen sein.

Ein in vulkanischen Tuff eingebetteter Kalkblock (Nr. 160, C 6044, Fundort: Mafuru-Krater, Bunyaruguru field, Alter: wahrscheinlich präkambrisch) zeigte mit  $\delta_{\text{O}} = -7,3\text{‰}$ ,  $\delta_{\text{C}} = -3,2\text{‰}$  eine gegenüber ursprünglichem Kalksediment nur wenig veränderte Isotopenzusammensetzung.

### Spätmagmatische Karbonatbildungen

Die in Tabelle 7 an letzter Stelle aufgeführten Karbonate sind wohl durchwegs als spätmagmatische, hydrothermale Bildungen aufzufassen. Ihr O<sup>18</sup>-Gehalt ist, wie Figur 8 zeigt, durchwegs höher als derjenige der Karbonatite, schliesst aber lückenlos an diesen an. Die mittlere Isotopenzusammensetzung liegt bei

$$\delta_{\text{O}} = -11,2\text{‰} \quad \delta_{\text{C}} = -4,5\text{‰}$$

Der höhere O<sup>18</sup>-Gehalt ist wohl z. T. durch die im Vergleich zu den Karbonatiten niedrigere Bildungstemperatur zu erklären. Unter der berechtigten Annahme, dass kein H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>-reicheres Wasser als magmatisches ( $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = +6\text{‰}$ ) zugegen gewesen sein konnte, ergibt sich eine maximale Temperatur von 250° für die Karbonatisierung der Serpentine Nr. 15 und 262 und des Peridotits Nr. 246. Die Durchsetzung der Gesteine mit karbonathaltigen Lösungen musste also unterhalb von 250° erfolgt sein.

Unter ähnlichen Bedingungen dürfte sich auch die Calcitabscheidung in den Rhyolith-Sphärolithen (Nr. 108, 247, 248) vollzogen haben.

<sup>6)</sup> Gemäss Mitteilung von Prof. A. HOLMES, Edinburgh.

Die Sphärolithe bildeten sich als blasenartige Erstarrungsprodukte hauptsächlich an der Randzone von Ergussdecken und wurden offenbar während und nach der Bildung von heißen karbonathaltigen Lösungen durchsetzt, aus welchen sich in den vorhandenen Hohlräumen Calcit abschied. Die etwas verschiedene Isotopenzusammensetzung der beiden Calcitproben Nr. 248a und 248b aus demselben, etwa 5 cm weiten, vollständig mit Calcit gefüllten Sphärolith-Hohlraum zeigt, dass auch hier die Abscheidungsbedingungen zeitlich variierten.

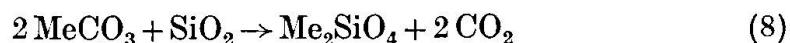
Die relativ grossen Unterschiede im C<sup>13</sup>-Gehalt der spätmagmatischen Karbonate müssen auf entsprechende Unterschiede im C<sup>13</sup>-Gehalt des bei der Bildung anwesenden CO<sub>2</sub> zurückgeführt werden.

## IX. Metamorphe Karbonatgesteine

### 1. Allgemeines

Unter metamorphen Karbonatgesteinen verstehen wir ursprüngliche Kalksteine oder kalkhaltige Sedimente, die unter der Wirkung hoher Drucke und Temperaturen umkristallisiert wurden und dadurch ihre ursprüngliche Struktur weitgehend verloren haben. Aus reinen Kalksteinen entstanden so reine Marmore; bei Anwesenheit von Silikaten ergaben sich je nach Druck und Temperatur verschiedene Möglichkeiten chemischer Reaktionen, die zu den mannigfaltigen Mineralbildungen in den karbonathaltigen metamorphen Gesteinen führten. Die intensive Metamorphose kalkhaltiger Tone und Sandsteine liefert im wesentlichen Kalksilikatgesteine mit keinem oder geringem Karbonatgehalt. Man findet dementsprechend alle Übergänge zwischen reinen Marmoren und reinen metamorphen Silikaten.

Die bei der Metamorphose von tonerde-, quarz- und silikathaltigen Kalken bei hoher Temperatur fast stets eintretende Reaktion ist die Verdrängung von CO<sub>2</sub> durch z. B. SiO<sub>2</sub>, also schematisch



wobei das durch Me<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> angedeutete Silikatmineral eine sehr mannigfaltige Zusammensetzung haben kann. Beim Dolomit (MgCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) greift die Reaktion (8) zunächst an der Mg-Komponente an und führt als Entdolomitisierungsreaktion zu Mg-silikathaltigen Marmoren. Der Bestand an Silikatmineralien in metamorphen Kalken erlaubt Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des ursprünglichen Sediments und

in gewissen Fällen auch auf die bei der Metamorphose herrschende Temperatur.

Nach den Angaben von BOWEN (1940) dürfte die obere Temperaturgrenze (bei einer Kontaktmetamorphose), bei welcher unter den etwa vorkommenden Drucken von mehreren tausend Atmosphären noch Karbonate auftreten können, bei etwa  $1000^{\circ}\text{C}$  liegen (Spurrit:  $\text{CaCO}_3 \cdot 2\text{CaSiO}_4$ ). Die ersten Reaktionsprodukte von Calcit und Quarz treten bei etwa  $600^{\circ}$  auf (Wollastonit  $\text{CaSiO}_3$ ), solche von Dolomit und Quarz bereits bei wesentlich tieferen Temperaturen.

Wie in Kapitel V festgestellt wurde, zeigen ursprüngliche marine Kalksedimente, von denen sich weitaus die meisten metamorphen Karbonate ableiten, einen relativ engen Variationsbereich der relativen  $\text{O}^{18}$ - und  $\text{C}^{13}$ -Häufigkeiten. Durch diese Tatsache wird die Untersuchung der interessanten Frage, ob und in welcher Weise sich die Isotopenzusammensetzung der Karbonate im Verlaufe der Metamorphose veränderte, wesentlich erleichtert. Für das Ausmass der Veränderung der Isotopenzusammensetzung können folgende Faktoren verantwortlich sein:

- Umkristallisation unter Zufuhr von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ . Dabei spielen die Mengenverhältnisse von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  einerseits und durchsetztem Karbonatgestein andererseits, die Isotopenzusammensetzung der 3 beteiligten Stoffe, der Austauschgrad und die bei der Metamorphose herrschende Temperatur eine für die schlussendliche Isotopenzusammensetzung des metamorphen Kalkes bestimmende Rolle.
- Kinetische Fraktionierungseffekte bei der partiellen Zersetzung der Karbonate durch Erhitzen oder durch Reaktion mit Silikaten gemäss (8).

Die oben genannten Faktoren führen zu einer Isotopenverteilung, wie sie durch Figur 11 als Gesamtüberblick über die  $\delta_{\text{O}}$ - bzw.  $\delta_{\text{C}}$ -Werte von 150 metamorphen Karbonatgesteinen verschiedenster Herkunft, Zusammensetzung und Beschaffenheit gefunden wurde. Die Isotopenanalysen und weitere Daten der einzelnen Karbonatproben sind in den folgenden Tabellen (Tab. 9—13) wiedergegeben.

Vergleichen wir die in Figur 11 dargestellte Isotopenverteilung der metamorphen Karbonatgesteine mit derjenigen der primären, marinen Kalksedimente (vgl. Fig. 3), so zeigt sich zunächst, dass der  $\text{O}^{18}$ - und der  $\text{C}^{13}$ -Gehalt durch die Metamorphose meist mehr oder weniger stark erniedrigt, nie aber erhöht wurde. Die Isotopenzusammensetzung der metamorphen Karbonatgesteine erstreckt sich gemäss Figur 11 von den unveränderten marinen Kalksedimenten (vgl. Fig. 3) bis zu den Kluft-

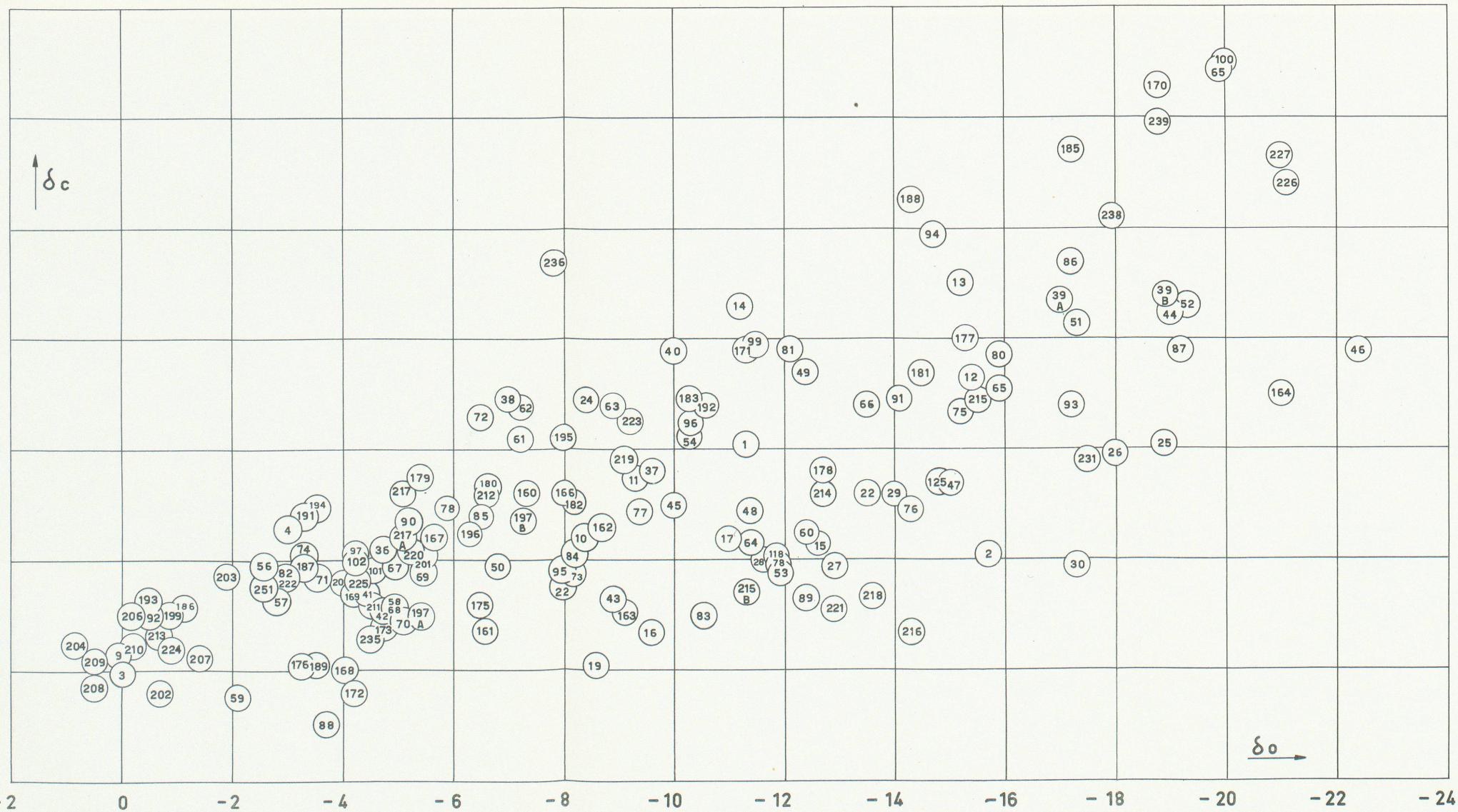


Fig. 11. Isotopenzusammensetzung von metamorphen Kalken  $\delta_C$  und  $\delta_O$   
gemäss Tab. 9—13.

Leere Seite  
Blank page  
Page vide

Tabelle 8. *Abnahme des O<sup>18</sup>- (bzw. C<sup>13</sup>)-Gehaltes in Marmoren gegen Kontaktzonen mit Silikaten*

Nr.	Beschreibung des Kontaktstückes	Analys. Proben	$\delta_O$	$\delta_C$
39 a	Kontakt Marmor-Gneis Schutt bei Campo S. Carlo, NW- Tessin	17 mm v. Kontakt	- 17,0	- 6,5
39 b		Kontakt	- 18,9	- 6,5
197 a	Kontakt Marmor-Kalksilikatgneis Marmorbruch b. Gheiba, Valle di	Marmor	- 5,4	- 1,1
197 b	Peccia (vgl. Fig. 15).	Kalksilikatgneis	- 7,3	- 2,7

karbonaten (vgl. Fig. 6) und den intrusiven Karbonatiten (vgl. Fig. 8). Die im Mittel gleichzeitig stattfindende Abnahme des O<sup>18</sup>- und C<sup>13</sup>-Gehalts deutet zunächst auf ein qualitativ analoges Verhalten dieser beiden Isotopen bei den durch die Metamorphose bewirkten Isotopenverschiebungen, wobei der Effekt für O<sup>18</sup> ungefähr doppelt so ausgeprägt ist wie für C<sup>13</sup>.

Ein allgemeiner Zusammenhang zwischen Isotopenzusammensetzung einerseits und Chemismus bzw. Beschaffenheit andererseits liess sich für die 150 untersuchten metamorphen Karbonatgesteine nicht feststellen. Ferner existiert kein Alterseffekt und kein allgemeiner Zusammenhang zwischen dem petrographisch definierten Grad der Metamorphose und der Isotopenzusammensetzung. Dagegen lässt sich in der Regel an Kontaktzonen zwischen Marmoren und Silikaten eine Abnahme des Gehaltes an schweren Isotopen im Karbonat gegen den Kontakt hin feststellen, wie etwa aus den in Tabelle 8 aufgeführten Beispielen hervorgeht.

Die Tatsache, dass metamorphe Karbonatgesteine aus Kontaktzonen gegen Silikate (meist Ortho- oder Paragneise) durch einen im Vergleich zu den entsprechenden kontaktfernen Karbonaten niedrigeren Gehalt an O<sup>18</sup> (bzw. C<sup>13</sup>) charakterisiert sind, werden wir im folgenden an zahlreichen Beispielen bestätigt finden. Wie schon aus Tabelle 8 hervorgeht, kann aber die Isotopenzusammensetzung verschiedener Kontaktzonen in weiten Grenzen variieren. Es zeigt sich, dass Kontaktkarbonate dann den kleinsten Gehalt an schweren Isotopen aufweisen, d. h. am weitesten von ihrer ursprünglichen sedimentären Isotopenzusammensetzung entfernt sind, wenn sie als Bestandteil relativ dünner Kalkschichten von mächtigen Silikatmassen umgeben sind (z. B. Marmorlinsen in Gneis).

In den folgenden Abschnitten werden die Isotopenanalysen von zahlreichen metamorphen Kalken aus geologisch gut untersuchten Gebieten (Simplontunnel, Simplongebiet und Tessin) wiedergegeben. Anhand dieser Ergebnisse soll versucht werden, zu näheren Aufschlüssen über die bereits erwähnten, für die Isotopendifferenzierung metamorpher Karbonatgesteine in Frage kommenden Prozesse zu gelangen.

## 2. Die metamorphen Karbonatgesteine des Simplontunnels

Der Simplontunnel durchsticht, wie Figur 12 zeigt, ein kompliziert verfaltetes und gepresstes System von altkristallinen schiefrigen Gesteinen (penninische Decken) und mesozoischen Sedimenten (Mulden) in ungefähr NW-SE-Richtung. Die meist karbonathaltigen Sedimente wurden im Verlaufe der alpinen Hauptfaltung im Tertiär einer intensiven Dislokationsmetamorphose unterworfen. Die Gebirgsüberlagerung über der heutigen Tunnelprogressive dürfte damals mehrere Kilometer (heute max. 2,3 km) erreicht haben, wobei in Anbetracht der stark erhöhten magmatischen Tätigkeit Gesteinstemperaturen von über 300°C anzunehmen sind. Die magmatische Tätigkeit in der Tiefe hat jedoch nirgends im Gebiete des heutigen Tunnels zu Intrusionen geführt, so dass nicht von eigentlichen Kontaktmetamorphosen gesprochen werden kann. Nach PREISWERK (1913) nimmt der Grad der Metamorphose nach SE gegen die Wurzelzone der penninischen Decken fortschreitend etwas zu, doch dürfte die entsprechende Temperaturerhöhung im Bereiche von über 300° zu keinen nennenswerten Verschiebungen von Isotopenaustauschgleichgewichten Anlass gegeben haben. Der Simplontunnel enthält demnach eine Folge verschiedenster Karbonatgesteine, die bei ungefähr gleicher, hoher Temperatur, aber in ganz unterschiedlicher Umgebung, umgewandelt wurden. Unterschiede in der Isotopenzusammensetzung der Simplonkarbonate werden dementsprechend kaum auf Temperaturunterschiede, sondern vor allem auf Unterschiede im Umsatz mit CO<sub>2</sub>-haltigen Lösungen (oder Dämpfen) und deren Isotopenzusammensetzung zurückzuführen sein.

Die Ergebnisse der Isotopenanalyse von 33 Karbonaten aus dem Simplontunnel sind in Tabelle 9 wiedergegeben und im Simplonprofil Figur 12 graphisch dargestellt.

Bemerkenswert ist zunächst, dass auf eine Länge von etwa 16 km, über welcher die Temperatur- und Druckbedingungen während der Metamorphose nicht stark verschieden gewesen sein konnten, die C<sup>13</sup>- und insbesondere die O<sup>18</sup>-Häufigkeit der Karbonatgesteine eine sehr

grosse Variationsbreite aufweist. Sie erstreckt sich von der Isotopenzusammensetzung der nicht metamorphen, marinen Kalksedimente (z. B. Nr. 59:  $\delta_O = -2,1^{\text{o}}/\text{oo}$ ,  $\delta_C = -0,5^{\text{o}}/\text{oo}$ ) bis zu derjenigen der Kluftkarbonate (z. B. Nr. 46:  $\delta_O = -22,4^{\text{o}}/\text{oo}$ ,  $\delta_C = -5,8^{\text{o}}/\text{oo}$ ) und umfasst somit bereits fast das ganze, gemäss Figur 11 von den metamorphen Karbonaten eingenommene Gebiet. Der qualitative Parallelismus zwischen  $\delta_O$ - und  $\delta_C$ -Werten ist hier, wie besonders deutlich aus Figur 12 hervorgeht, recht ausgeprägt.

Die der allgemeinen Verteilung in Figur 11 zugrunde liegenden Fraktionierungsprozesse werden also im wesentlichen offenbar bereits durch die Isotopendifferenzierung der Karbonatgesteine aus dem Simplontunnel repräsentiert, über deren Zustandekommen wir uns etwa folgende Vorstellungen machen können:

Zu Beginn der Alpenfaltung (Ende Kreide—Eozän) zeigten die Trias- und Jurasedimente als oberste, nicht metamorphe Sedimentschichten offenbar eine, den ursprünglichen marinen Kalksedimenten entsprechende Isotopenzusammensetzung von relativ geringer Variationsbreite. Im Verlaufe der Alpenfaltung trat, gemäss der zunehmenden Überdeckung der heutigen Progressive des Simplontunnels sowie möglicherweise durch benachbarte magmatische Tätigkeit eine Erhitzung auf mehrere hundert Grad ein. Die Trias-Kalke und -Dolomite wurden dabei zu meist silikathaltigen Marmoren, die jurassischen Kalk-Ton-sedimente vor allem zu Bündnerschiefern mit ihrem mannigfaltigen Mineralbestand umgewandelt.

Eine erste Möglichkeit zur Isotopenfraktionierung während der Metamorphose bestand nun bei der unter geeigneten Umständen stattfindenden partiellen Abspaltung von CO<sub>2</sub> durch Entdolomitierung. Dieser, durch (8) bereits schematisch dargestellte Prozess erfolgte wahrscheinlich relativ langsam und unter hohem CO<sub>2</sub>-Druck. Dementsprechend ist eine kinetisch bedingte Fraktionierung der O- und C-Isotopen, etwa analog zu derjenigen, wie sie bei der thermischen Zersetzung von Kalk beobachtet wurde (vgl. S. 78) nicht zu erwarten. Für das Zustandekommen der beobachteten, grossen Unterschiede im O<sup>18</sup>-Gehalt der Simplonkarbonate dürfte also die bei der Entdolomitierung auftretende CO<sub>2</sub>-Abspaltung nur eine sehr untergeordnete Rolle gespielt haben.

Tabelle 9 und Figur 12 zeigen, dass im Verlaufe der Metamorphose der O<sup>18</sup>- bzw. C<sup>13</sup>-Gehalt im Maximum um rund 20<sup>o</sup>/oo bzw. etwa 8<sup>o</sup>/oo abgenommen haben muss. Interessanterweise stimmt die Isotopenzusammensetzung der am stärksten an O<sup>18</sup> (bzw. C<sup>13</sup>) verarmten Simplonkarbonate recht gut mit der mittleren Isotopenzusammensetzung der

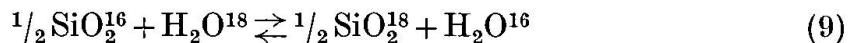
grösstenteils aus dem Gneis des Simplontunnels (zwischen km 4,5 und 8,2 ab N-Portal) stammenden Kluftkarbonate überein, für die wir die Mittelwerte  $\delta_O = -20,5^{\circ}/_{\text{oo}}$  und  $\delta_C = -8,5^{\circ}/_{\text{oo}}$  erhielten.

Diese Übereinstimmung legt die Vermutung nahe, dass die Erniedrigung des O<sup>18</sup>- und C<sup>13</sup>-Gehaltes während der Metamorphose durch Umkristallisation und Austausch mit CO<sub>2</sub>-haltigen Lösungen (oder Dämpfen) erfolgte, deren Isotopenzusammensetzung mit derjenigen der Kluftlösungen ungefähr übereinstimmte. Ein Karbonatgestein, das intensiv von grossen Mengen eines derartigen H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-Gemischs durchsetzt wurde, mußte schliesslich den gleichen O<sup>18</sup>- bzw. C<sup>13</sup>-Gehalt annehmen wie ein Karbonatkristall, der bei derselben Temperatur aus dieser Lösung ausgeschieden worden wäre. Erfolgte dagegen diese Zufuhr von CO<sub>2</sub>-haltigem Wasser in geringerem Ausmaße oder gar nicht, so fand eine entsprechend geringfügigere oder gar keine Erniedrigung des O<sup>18</sup>- bzw. C<sup>13</sup>-Gehaltes im metamorphen Karbonat statt. In dieser Weise lässt sich zunächst der beobachtete, zwischen ursprünglichem marinem Kalksediment und Kluftkarbonat liegende Variationsbereich des O<sup>18</sup>- und C<sup>13</sup>-Gehaltes metamorpher Karbonate allgemein deuten.

Über den genaueren zeitlichen Verlauf dieser Verarmung an O<sup>18</sup> bzw. C<sup>13</sup> während der Metamorphose lässt sich nichts aussagen. Die gegenwärtige Isotopenzusammensetzung der Karbonate kann uns höchstens gewisse Auskünfte über die Vorgänge geben, welche als letzte den O<sup>18</sup>- bzw. C<sup>13</sup>-Gehalt entscheidend beeinflussten. In diesem Sinne ist es durchaus möglich und sogar wahrscheinlich, dass sich die heutige Isotopenzusammensetzung der metamorphen Karbonate erst bei bereits fallenden Temperaturen in der Endphase der alpinen Orogenese einstellte, also etwa zu der Zeit, als aus den in den Gesteinen zirkulierenden Lösungen die Kluftminerale ausgeschieden wurden. Dieselben Lösungen, welche die Klüfte im Gneis erfüllten, konnten offenbar auch in die an den Gneis angrenzenden Karbonatschichten eindringen und durch vollständigen Austausch zu Isotopenzusammensetzungen führen, die mit denjenigen der Kluftkarbonate vergleichbar sind.

*Austauschgleichgewicht mit Silikaten:* Wie schon bei den Kluftkarbonaten erwähnt, ist anzunehmen, dass bei höhern Temperaturen (z. B. > 100°) dem in den Gesteinen zirkulierenden Wasser ein H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>-Gehalt aufgeprägt wird, der ihm gemäss der Lage des O-Isotopen-Austauschgleichgewichts mit dem Gestein bei der herrschenden Temperatur zu kommt. Voraussetzung hierfür ist natürlich ein genügend inniger Kontakt zwischen dem Gestein und dem durchtretenden Wasser. Durch Austauschversuche (BAERTSCHI, 1953b) zwischen Wasser von 100° einerseits und

verschiedenen Silikaten und Quarz (pulverisiert) andererseits konnten nach 1—3 Monaten Austauschgrade zwischen 4 und 25% festgestellt werden. Für das aus dem Magma entweichende oder in Silikatgesteinen auftretende Wasser kann z. B. folgendes Austauschgleichgewicht eine maßgebende Rolle spielen:



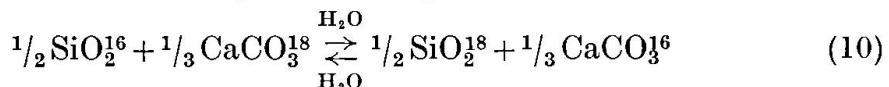
Die Gleichgewichtskonstante K dieser Reaktion ist bis jetzt nur für 2 Temperaturen approximativ ermittelt worden, und zwar für

$$\begin{array}{ll} 20^\circ & 1,030 \quad (\text{BAERTSCHI (1950)}) \\ 140^\circ & 1,014 \quad (\text{SILVERMAN (1951)}) \end{array}$$

Für die Temperaturen des flüssigen Magmas (> 1000°) dürfte die Fraktionierung praktisch verschwinden (K = 1,00). Austauschgleichgewichte mit andern Silikaten sind noch nicht untersucht, werden aber kaum wesentlich andere Gleichgewichtskonstanten aufweisen. Dementsprechend würde Wasser, das bei 140° z. B. einen Gneis durchsetzt, etwa 14‰ weniger O<sup>18</sup> enthalten als dieser.

Für die in Gneisklüften zirkulierenden Lösungen ergab sich als wahrscheinlichster H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>-Gehalt (bezogen auf Meerwasser als Standard) ein Wert von  $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = -8^\circ/\text{oo}$  (vgl. S. 102), woraus für den Gneis ein Wert  $\delta_{\text{O}}$  von etwa 6‰ resultieren würde, was gerade dem O<sup>18</sup>-Gehalt des Magmas entspricht und für den Gneis durchaus möglich wäre.

Tritt nun Wasser sowohl durch Silikate als auch durch Karbonate, so kann es das O-Austauschgleichgewicht zwischen den beiden Gesteinssorten vermitteln und zwar gemäss (Beispiel)



Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (10) lässt sich durch Kombination von (9) mit Kurve I in Fig. 1 für 15° bzw. 140° ermitteln und ergibt sich zu K = 1,007 bzw. 1,006. Die Silikate, insbesondere Quarz, wären demnach über ein weites Temperaturgebiet um einen praktisch konstanten Wert von etwa 6‰ reicher an O<sup>18</sup> als die mit ihnen im Austauschgleichgewicht stehenden Karbonate. So würde etwa ein Karbonat, das bei einer Temperatur unterhalb von 150° mit einem magmatischen Silikat ( $\delta_{\text{O}} = -15 \pm 2^\circ/\text{oo}$ ) im Austauschgleichgewicht stünde, einen O<sup>18</sup>-Gehalt von  $\delta_{\text{O}} = -21 \pm 2^\circ/\text{oo}$  aufweisen.

Eine ähnliche Rolle wie dem H<sub>2</sub>O als Vermittler des O-Isotopenaustausches zwischen verschiedenen Gesteinen könnte auch dem CO<sub>2</sub> zukommen.

Tabelle 9. Isotopenzusammensetzung  $\delta_O$  bzw.  $\delta_C$  von 35 metamorphen Karbonatgesteinen aus dem Simplontunnel.

Kat.Nr.	Sammlung	Bezeichnung des Gesteins	Bezeichnung der Sediment-Mulde	Progressive	$\delta_O^{\circ}/\text{‰}$	$\delta_C^{\circ}/\text{‰}$
182	N, ST 2	Clintonit-Schiefer	Bedretto-Mulde	km 0,040 NP	- 8,2	- 3,3
183	N, ST 9	Schiste lustré argiteux feillété	do.	km 0,450 NP	- 10,3	- 4,9
40	N, ST 15	Dolomit (Trias)	do.	km 0,677 NP	- 10,0	- 5,8
184	N, ST 19	Schiste lustré argiteux, festonné	do.	km 0,825 NP	- 10,3	- 8,5
185	N, ST 23	Schiste lustré avec miroirs	do.	km 1,200 NP	- 17,2	- 9,1
41	N, ST 36	Schiste lustré calcarifère nodulaire	do.	km 2,200 NP	- 4,3	- 1,4
186	N, ST 41	Schiste lustré calcarifère micacé gris	do.	km 2,700 NP	- 1,1	- 1,1
187	N, ST 44	Schiste lustré grenu micacé	do.	km 3,000 NP	- 3,3	- 1,9
42	N, ST 53	Schiste calcarifère micacé	do.	km 3,800 NP	- 4,7	- 1,1
43	N, ST 56	Dolomitmarmor (Trias)	Eisten-Mulde	km 3,902 NP	- 8,9	- 1,3
45	N, ST 57	Kalk, perlgrau, dolomitisch	do.	km 3,908 NP	- 10,0	- 3,0
46	N, ST 61	Schiste micacé anhyd. broyé	do.	km 4,033 NP	- 22,4	- 5,8
44	N, ST 62	Schiste calcaire avec miroirs	do.	km 4,048 NP	- 20,3	- 6,5
47	N, ST 63	Dolomitmarmor, weiss, zuckerkörnig	do.	km 4,077 NP	- 15,0	- 3,4
48	N, ST 69	Micaschiste gris, calcaire	Gantermulde I	km 4,412 NP	- 11,4	- 2,9
49	N, ST 71	Dolomit mit Glimmer	do.	km 4,426 NP	- 12,4	- 5,4
50	N, ST 159	Micaschiste calcarifère gris	Gantermulde II	km 7,251 NP	- 6,8	- 1,9
52	N, P	Kalkmarmor, weiss	Mte-Carnera-Mulde	km 8,145 NP	- 19,3	- 6,6
51	N, ST 182	Gneiss micaschisteux gris calcarifère	do.	km 8,160 NP	- 17,3	- 6,3
53	N, ST 212	Dolomitmarmor, zuckerkörnig (Trias)	Veglia-Mulde	km 9,420 NP	- 11,9	- 1,8
54	N, ST 218	Calcaire schisteux grenu micacé	do.	km 9,630 NP	- 10,3	- 4,2
56	N, ST 224	Calcaire schisteux grenu micacé	do.	km 10,100 NP	- 2,6	- 1,9
57	N, ST 230	Kalkmarmor, grau-weiss	do.	km 9,125 SP	- 2,8	- 1,3
188	N, ST 239	Micaschiste gneissique à mica blanc	do.	km 8,450 SP	- 14,3	- 8,5
58	N, ST 259	Kalkmarmor mit Muskovit	do.	km 7,110 SP	- 4,9	- 1,2
60	N, ST 263	Schiste calcarifère	do.	km 6,870 SP	- 12,4	- 2,5
59	N, ST 264	Kalkmarmor, weiss	Bank in Lebendungneis	km 6,830 SP	- 2,1	+ 0,4
61	N, ST 289	Calcaire gris	Teggio-Mulde	km 5,320 SP	- 7,2	- 4,2
62	N, ST 295	Bündnerschiefer-Kalk, grau	do.	km 5,000 SP	- 7,2	- 4,8
63	N, ST 296	Kalkmarmor, weiss	do.	km 4,940 SP	- 8,9	- 4,8
66	N, ST 306	Schiste micacé avec pyrite	do.	km 4,590 SP	- 13,5	- 4,8
65	N, ST 316	Micaschiste broyé	do.	km 4,445 SP	- 15,9	- 5,1
64	N, ST 323	Kalkmarmor, feinkörnig	do.	km 4,325 SP	- 11,4	- 2,3

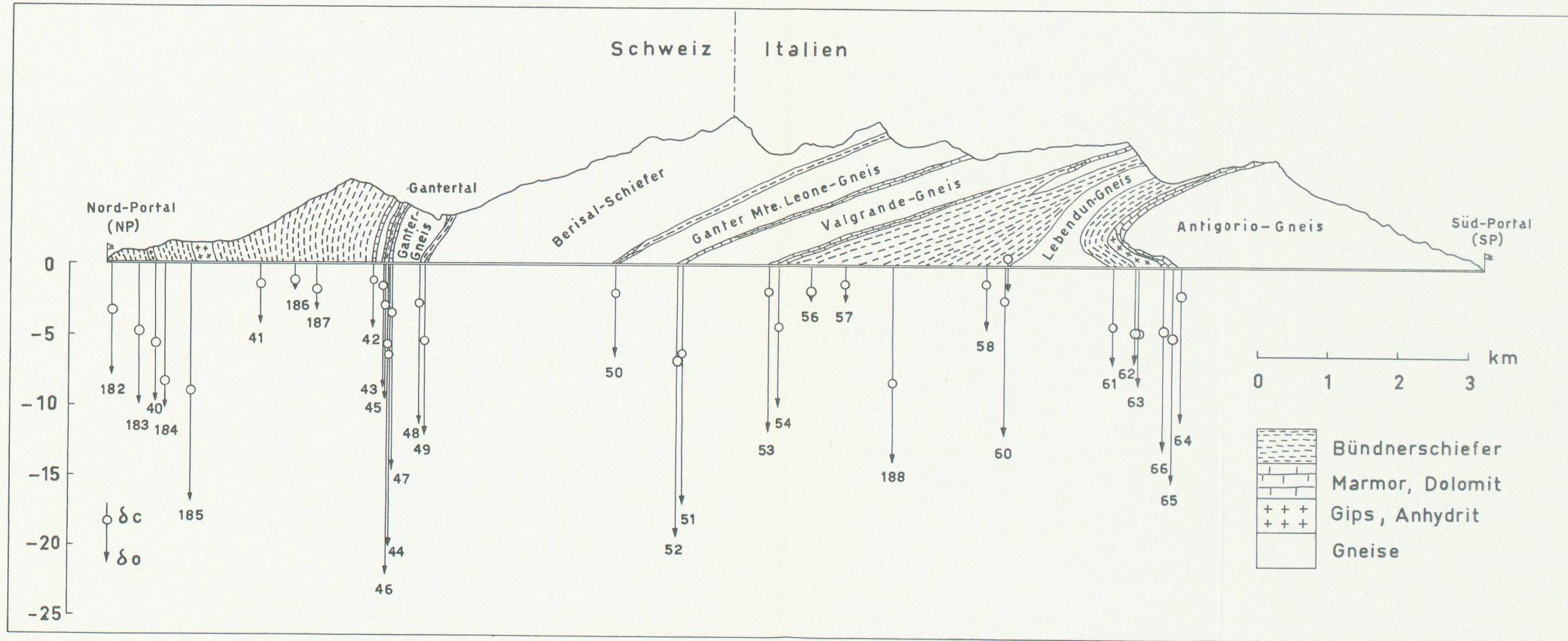


Fig. 12. Isotopenzusammensetzung der Karbonatgesteine im Simplontunnel.  
(Geologisches Profil nach C. SCHMIDT und H. PREISWERK [1905]).

Leere Seite  
Blank page  
Page vide

*Ursachen der Isotopenendifferenzierung im Simplontunnel:* Die Wirkung von heissen Lösungen, die aus Gneiszonen in angrenzende Karbonatschichten eindringen, lässt sich im Simplontunnel, wie Figur 12 zeigt, an verschiedenen Orten deutlich erkennen.

Eine sehr starke Erniedrigung des ursprünglichen O<sup>18</sup>-Gehaltes tritt vor allem in der schmalen, von Marmor flankierten und im Gantergneis eingequetschten Bündnerschieferschicht bei km 4 in Erscheinung, ferner bei der zwischen Ganter-Mte-Leone-Gneis und Valgrandegneis ausgewalzten Karbonatschicht bei km 8,2 (NP) und schliesslich bei den von Gneis flankierten Karbonaten bei km 9,4 (NP), km 6,9 (SP) und km 4,5 (SP). Ausser der Nachbarschaft von Gneis war natürlich auch die Durchlässigkeit der Gesteine für den erreichten Austauschgrad von Bedeutung. So ist es z. B. verständlich, dass die sehr porösen und weichen Schiefer Nr. 46 und Nr. 65 ärmer an O<sup>18</sup> sind als die anschliessenden und unmittelbar an den Gneis grenzenden Marmore Nr. 43 und Nr. 47, bzw. Nr. 64. Die z. T. sehr ausgeprägten lokalen Unterschiede im O<sup>18</sup>-Gehalt der relativ schmalen, an Gneis grenzenden Karbonatzüge lassen allgemein darauf schliessen, dass entsprechend grosse lokale Unterschiede im Lösungsdurchsatz zwischen Gneis und diesen Karbonaten vorgelegen haben mussten.

Bemerkenswert ist nun, dass auch die mächtigen Bündnerschieferkomplexe der Bedretto- und der Vegliamulde neben Karbonaten, die ihre ursprüngliche Isotopenzusammensetzung annähernd bewahrt haben, auch solehe enthalten, deren niedriger O<sup>18</sup>-Gehalt auf eine Durchsetzung mit heissen Lösungen deutet, die mit andern als den in den Bündnerschiefern enthaltenen Silikaten im Austausch gestanden haben mussten. Eine interne Zirkulation von Lösungen in den Bündnerschiefern liesse keine starke Erniedrigung des O<sup>18</sup>-Gehalts der Karbonate durch Austausch mit den vorhandenen Silikaten erwarten, da diese als Sedimente einen gegenüber magmatischen Silikaten wesentlich erhöhten O<sup>18</sup>-Gehalt aufweisen müssen (vgl. S. 103). Die wahrscheinlichste Erklärung für die auffällig niedrigen O<sup>18</sup>- und C<sup>13</sup>-Gehalte der Proben Nr. 185 und Nr. 188 ist die, dass an diesen Stellen eine Zufuhr von Wasser und CO<sub>2</sub> aus grossen Tiefen, möglicherweise aus dem Magma erfolgte. Derartige lokale kaminartige Wirkungen der z. T. sehr steil stehenden Gesteinsschichten wären durchaus denkbar. Eine gewisse Bestätigung dafür, dass die Bündnerschiefer Nr. 185 und Nr. 188 durch direkten, intensiven Austausch mit aufsteigenden Lösungen (oder Dämpfen) an O<sup>18</sup> und C<sup>13</sup> verarmten, ist der im Vergleich zu den andern Tunnel-Karbonaten extrem niedrige C<sup>13</sup>-Gehalt dieser beiden Proben. Wohl hatten wahrscheinlich auch die

in den Gneisdecken zirkulierenden Lösungen ihren Ursprung zur Hauptsache in der Tiefe, doch reichte deren  $\text{CO}_2$ -Gehalt offenbar nicht aus, um in den benachbarten Karbonatschichten einen vollständigen Austausch der C-Atome zu bewirken. Dabei konnte aber dieselbe Lösung durch wiederholten O-Austausch mit dem Gneis zu einer extrem starken Verarmung der gneisbenachbarten Karbonate an  $\text{O}^{18}$  führen. Auf diese Weise lässt sich der teilweise fehlende Parallelismus von  $\text{O}^{18}$ - und  $\text{C}^{13}$ -Gehalt, wie er z. B. beim Vergleich der Proben Nr. 46 und Nr. 185 auffällt, erklären. Letztenendes ist dies eine Folge der Tatsache, dass neben den Karbonaten kein austauschfähiges Reservoir an Kohlenstoff existiert wie es die Silikate für den Sauerstoff darstellen.

Ein Einfluss der petrologisch erkennbaren Zunahme des Metamorphosegrades gegen Süden auf die Isotopenzusammensetzung der Karbonate lässt sich nicht feststellen.

Im Hinblick auf eine sicherere und präzisere Deutung der im Simplontunnel vorhandenen Isotopendifferenzierung wären neben einer dichteren Folge der Messpunkte in den Karbonaten auch die Variationen des  $\text{O}^{18}$ -Gehaltes in den Silikaten von grösstem Interesse. Sofern die im Vorangehenden vertretene Ansicht über das Zustandekommen der Isotopendifferenzierung der Wirklichkeit entspricht, so müsste der  $\text{O}^{18}$ -Gehalt eines Gneises gegen einen Karbonatkontakt hin im allgemeinen zunehmen.

### 3. Metamorphe Karbonatgesteine des Simplongebiets

Die im Simplontunnel durchstossenen metamorphen mesozoischen Muldengesteine sind im Simplongebiet vielerorts auch als Oberflächenaufschlüsse zugänglich. Die diesbezüglichen tektonischen Zusammenhänge sind vor allem von SCHMIDT und PREISWERK (1908) aufgeklärt worden.

Die z. T. sehr ausgeprägten Unterschiede im  $\text{O}^{18}$ - und  $\text{C}^{13}$ -Gehalt innerhalb einzelner Sedimentmulden des Simplontunnels lassen entsprechend große Variationen auch in den Oberflächenaufschlüssen vermuten. Dabei kann im allgemeinen aber kaum erwartet werden, dass sich die im Tunnel festgestellte Isotopenverteilung innerhalb einer bestimmten Mulde über relativ lange Distanzen bis zu den entsprechenden Oberflächenaufschlüssen hin erstreckt. Wie aus dem Simplonprofil (Fig. 12) und der Fundortkarte des Simplongebiets (Fig. 13) hervorgeht, ändert die Mächtigkeit der Muldenzüge und der sie einschliessenden Gneisdecken oft beträchtlich, und dadurch können auch die Voraussetzungen für den Lösungsdurchsatz und den dadurch bedingten  $\text{O}^{18}$ - und

Tabelle 10. Isotopenzusammensetzung δ<sub>O</sub> bzw. δ<sub>C</sub> von 23 metamorphen Karbonatgesteinen aus dem Simplongebiet.

Kat.Nr.	Sammlung	Bezeichnung des Gesteins	Bezeichn. der Sed.-Mulde	Fundort	δ <sub>O</sub> ‰	δ <sub>C</sub> ‰
71	N, P O <sub>4</sub>	Kalkphyllit, grau	Bedretto-M.	Kapelle bei Stuckisegg	- 3,5	- 1,8
72	N, Sch 83a	Dolomit, zuckerkörnig, weich	do.	Mineraliengrube Binn	- 6,5	- 4,6
73	N, Bu	Calciz-Dolomit	do.	M'grube am Lengenbach, Binnatal	- 8,2	- 1,8
74	N, Sch 29	Bündnerschiefer, perlgrau	Ganter-M.	Saltina s. Grund	- 3,3	- 2,0
75	N, P 12	Bündnerschiefer	do.	Kaltwassergletscher Pt. 2582	- 15,2	- 4,7
76	N, Bu 15	Kalkphyllit	do.	Ostwand des e. Güschihorngrates	- 14,3	- 2,9
77	N, Sch 3	Kalkphyllit, weich, bröcklig	Eisten-M.	Eisten	- 9,4	- 2,9
78	N, Sch 99	Bündnerschiefer, grau	Veglia-M.	Veglio b. Crevola (It.)	- 5,9	- 3,0
79	N, Sch 66	Marmor, weiss, hart	do.	Alpe Grignasco ob Crodo (It.)	- 11,9	- 1,9
81	N, Sch 210a	Marmor, rötlich	do.	Pta. Maror (It.)	- 12,1	- 5,8
86	N, Sch 210	Bündnerschiefer, dunkelgrau	do.	nordwestlich Pta. Maror (It.)	- 17,3	- 7,4
82	N, Sch 247	Dolomitmarmor, zuckerkörnig	do.	Pta d'Orogna (It.)	- 3,0	- 1,7
83	N, P 19	Marmor, dolomit., gelblich	do.	Pizzo di Diei (It.)	- 10,6	- 1,0
84	N, Sch 55	Dolomitmarmor, grau	do.	Crevola (It.)	- 8,2	- 2,1
85	N, Sch 251	Bündnerschiefer, brüchig	do.	Crevola (It.)	- 6,5	- 2,8
88	N, Sch 172	Calcitmarmor, grobkörnig	Teggiolo-M.	Simplonstrasse, Alte Kaserne	- 3,7	+ 1,2
92	N, Sch 181	Marmor, dicht, hart	do.	Simplonstrasse, Alte Kaserne	- 0,5	- 1,0
89	N, Sch 15a	Marmor, brüchig, weiss	do.	Lavin, Cairascatal (It.)	- 12,4	- 1,3
97	N, Sch 95	Bündnerschiefer, grau	F. von Varzo	Gebbo bei Varzo (It.)	- 4,2	- 2,2
95	N, Sch 131	Bündnerschiefer, grau	do.	Bachufer, Cairascatal (It.)	- 8,0	- 1,8
96	N, Sch 33	Bündnerschiefer	do.	Weg nach Trasquera (It.)	- 10,3	- 4,4
94	N, P 54	Marmor, gelblich	F. v. Baceno	Maglioggio b. Crodo (It.)	- 14,7	- 7,9
93	N, Sch 25	Marmor, weiss	Teggiolo-M.	Zwischbergental	- 17,2	- 4,8

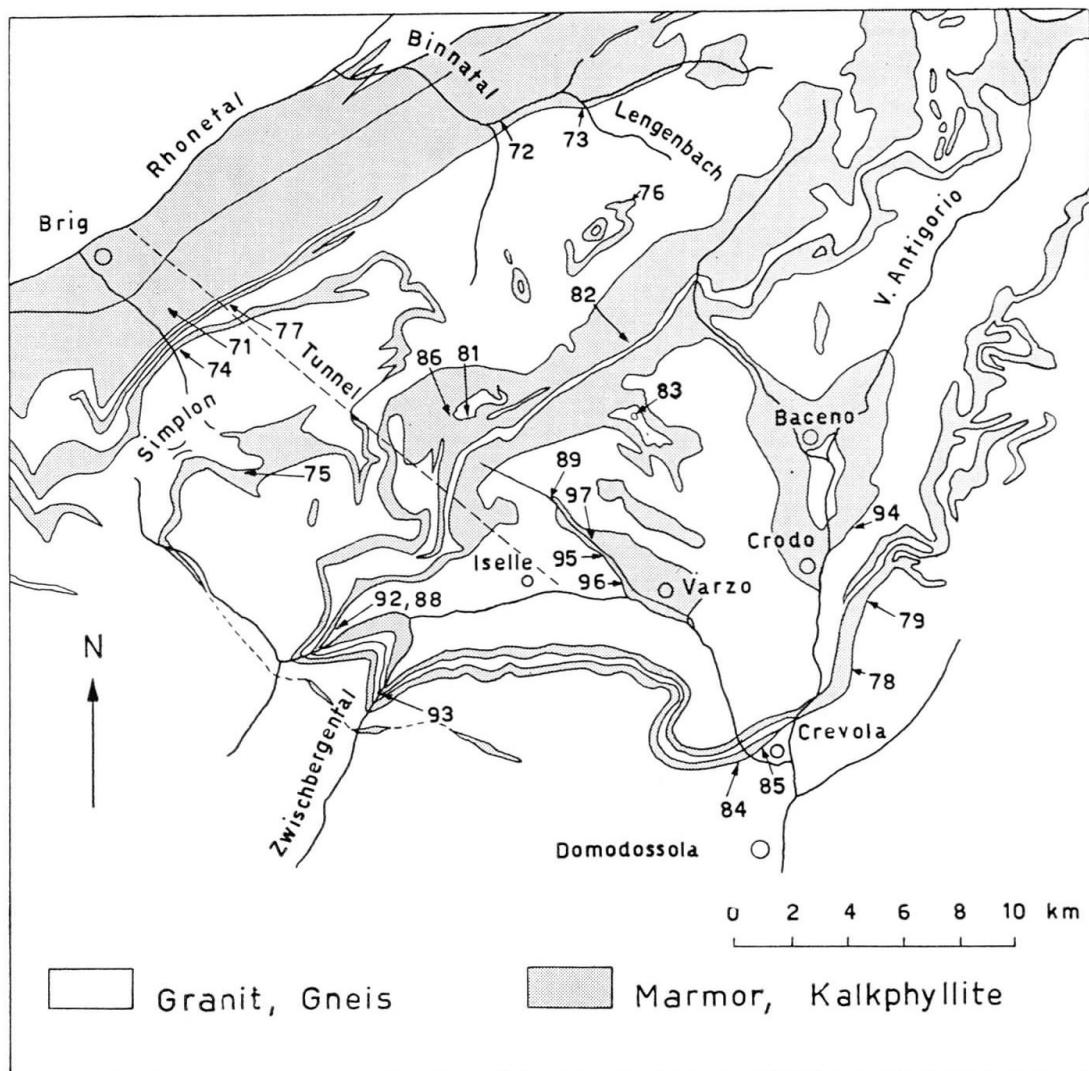


Fig. 13. Tektonische Skizze des Simplon-Gebietes mit den Fundorten der in Tab. 10 aufgeführten Karbonatgesteine.

$C^{13}$ -Austausch innerhalb einer Mulde örtlich sehr verschieden gewesen sein.

In Tabelle 10 sind die Daten und Isotopenzusammensetzungen  $\delta_O$  bzw.  $\delta_C$  von 23 metamorphen Karbonatgesteinen aus dem Simplon-Gebiet zusammengestellt. Die Fundorte sind in der tektonischen Skizze Figur 13 eingetragen.

Versucht man die Isotopenzusammensetzung der Karbonate mit der geologischen Situation ihres Fundortes (Fig. 13) in Beziehung zu bringen, so lässt sich im grossen und ganzen auch bei diesen Oberflächenproben feststellen, dass gneisbenachbarte Karbonatgesteine ärmer an  $O^{18}$  (und  $C^{13}$ ) sind als solche, die von einem Kontakt relativ weit entfernt sind.

Kontaktnahe Karbonate sind Nr. 73, 75, 76, 77, 81, 83, 86 und 94; kontaktfern sind z. B. Nr. 71, 82 und 97. Bei den Proben aus den relativ schmalen Zügen der Veglia- und Teggiolomulde sowie bei Nr. 74 kann mangels genauerer Lokalisierung innerhalb der Mulden über die Distanz vom Gneiskontakt nichts sicheres ausgesagt werden. Die O<sup>18</sup>-Gehalte streuen bei diesen Proben zwischen  $\delta_{\text{O}} = -5^{\text{o}}/\text{oo}$  (Nr. 92) und  $\delta_{\text{O}} = -17,2^{\text{o}}/\text{oo}$  (Nr. 93), also in ähnlichem Ausmass wie etwa bei der analog schmalen Eistenmulde bei km 4 (NP) im Simplontunnel. Die Fenster von Varzo und Baceno liefern die tiefsten bekannten Aufschlüsse der unter dem Antigoriogneis liegenden Sedimente (vgl. Fig. 12). Die Isotopenzusammensetzung dieser höchst metamorphen Karbonate (Nr. 89, 97 und 94) liegt aber durchaus im Variationsbereich der übrigen Simplonkarbonate.

#### 4. Metamorphe Karbonatgesteine aus dem Tessin

Das nördliche Tessin zeigt als östliche Fortsetzung des Simplongebietes eine ganz ähnliche Deckenstruktur wie dieses. Für die von verschiedenen Forschern untersuchten tektonischen Zusammenhänge im Tessiner Penninikum sei auf die unlängst erschienene zusammenfassende Diskussion von WENK (1953) verwiesen.

Südlich etwa der Linie Bellinzona–Gordola–Val Onsernone (vgl. Fig. 14) erscheint, im Gegensatz zum Simplongebiet, die Wurzelzone der penninischen Decken mit ihren steilgestellten, hochmetamorphen Steinsschichten. Die west-östliche verlaufenden Marmorbänke der Wurzelzone gehören zu den höchstmetamorphen Karbonataufschlüssen der Alpen. In der nördlicher liegenden flachen Scheitelzone der penninischen Decken sind die deckenscheidenden Sedimentmulden meist nicht mehr festzustellen, doch treten auch hier zuweilen dünne Lagen und Linsen von Karbonaten auf. Gegen Norden werden die mesozoischen Sedimente wieder häufiger und sind gegen das Gotthardmassiv zu relativ grosser Mächtigkeit aufgestaut.

In Tabelle 11 sind Daten und Isotopenanalysen von 52 metamorphen Karbonaten aus dem Tessin wiedergegeben, und zwar im wesentlichen in der Reihenfolge der sich von Süden nach Norden folgenden Fundorte, entsprechend den in der tektonischen Skizze Figur 14 gemachten Angaben.

Die in Tabelle 11 zusammengestellten Ergebnisse bestätigen zunächst ganz allgemein das Vorhandensein der für die Verarmung an O<sup>18</sup> und C<sup>13</sup> bei der Metamorphose als massgebend erkannten Austauschprozesse.

Den niedrigsten O<sup>18</sup>- und C<sup>13</sup>-Gehalt zeigen, wie zu erwarten, die

Tabelle 11. Isotopenzusammensetzung  $\delta_O$  bzw.  $\delta_C$  von 52 metamorphen Karbonatgesteinen aus den Tessiner Alpen.

Kat. Nr.	Sammlung	Bezeichnung des Gesteins	Fundort	$\delta_O$ ‰	$\delta_C$ ‰
12	M, T 579	Marmor, präpermisch in Cenerigeis	Cima di Medeglia	-15,4	5,3
166	M (Wz 16a)	dunkelgrauer, metam. Kalk in Dioritzone	Ascona, nördl. San Michele	-8,0	3,2
171	M, G	metam. Kalk in Dioritzone	Ascona, Baustelle bei der Post	-11,3	5,8
167	M (Wz 15)	Marmor, silikathaltig	Ascona, westl. San Michele, Steinbruch	-5,6	2,4
4	M (Wz 109)	Marmor, Trias, hochmetam. einige 100 m v. Gneis	Castione, Steinbruch	-3,0	2,6
99	M, G	Marmor, tremolitführend, an Mischgneis grenz.	Castione, nördl. Steinbruch	-11,5	5,9
101	M, W	Marmor, 20—30 m mächtig in Injekt. zone	Scalate, Verzascatal	-4,5	b
102	M (Vz 250)	do.	Scalate-Gordola, Verzasca	-4,2	1,9
30	M, G 737	Kalksilikatmarmor, Zug in Orthogneis	Strasse Russo-Vergeletto	-17,3	b
29	M, G 727	Kalksilikatmarmor in Orthogneis	Alpe Casone, Vergleletto	-14,0	3,2
22	M, G	Marmorzug, ca. 4 m mächtig in Bombognogneis	Da l'ovi Bazzi, Rovinatal	-13,5	3,2
28	M, G 565	Marmorzug (phlogopithaltig) in Orthogneis	Alpe Cortino, Cerentino	-11,7	b
36	M, G 3	Marmorzug, einige m mächtig in Bombognogneis	westl. Cazzana, Rovinatal	-4,7	2,2
23	M, G 200	Marmor aus Bündnerschieferzug im Mischgneis	Ostgrat des Grosshorns	-8,0	1,6
24	M, G 322	Marmor aus Bündnerschieferzug	Grossalp nördl. Zingdschi	-8,4	b
25	M, G 327	Glimmerkalk in Bündnerschieferzug (einige m)	westl. Alpe Bobna, 1. Runse	-18,9	b
26	M, G 800	Marmorzug, ca. 2 cm dick in Gneis	Bosco-Gurin, schwarzer Brunnen	-18,0	3,9
27	M, G 809	Kalkmarmorlinse in Amphibolit	Bosco-Gurin, Lawinenrunse	-12,9	1,9
219	M, Gü 631	Marmor, Trias, Linsen bis einige m dick	Someo, Valle Maggia	-9,1	3,8
170	M (Vz 47)	Marmorlinse, einige cm dick in Mischgneis	Bach südwestl. Mte Bello, V. d'Ossola	-18,8	-10,6
13	M, W	Marmorlinse, ca. 1 m mächtig in Granitgneis	nordöstl. Frasco, Verzascatal	-15,2	7,0
100	M, W	Marmorlinse, 3—5 cm dick in Augengneis	Val d'Efra ob Muntada, Verzascatal	-20,0	-11,0
161	M, P 538	Bündnerschieferbank, mehrere m dick	Alpe Verzasca, Val Drosina	-6,6	0,7

163	M, G 724	Kalkmarmor in Bündnerschiefer	Orthogneis	Alpe Drosina, 1500 m, Val Drosina	- 8,0	- 3,2	b
164	M, G 721	Marmor in Bündnerschieferzug	in Orthogneis	200 m westl. Alpe Lai, Val Moleno	- 21,0	- 5,0	
162	M, P 438	Kalk aus Bündnerschieferzug	in Mischgneis	Cima di Gagnone, Ostwand	- 8,7	- 2,6	
165	M (Vz115)	Marmorlinse, einige em	dick in Granitgneis	Passo di Cognora, Verzasca	- 19,9	- 10,9	
16	M (Bur 62a)	paläozoischer Calcitmarmor	in Paragneis	Basodino	- 9,6	- 0,8	b
17	M (Bur 50)	paläozoischer Dolomitmarmor	in Paragneis	Basodino	- 11,0	- 2,9	b
125	M, G (280)	Kalk-Mylonit in Orthogneis		Wandfluhhorn, Westseite	- 14,8	- 3,4	
90	M, Sch 44	Marmor, grauweiss		Canza, Val Formazza (It.)	- 5,2	- 2,7	c
91	M, P	Dolomitmarmor, Kontakt gegen	Orthogneis	Antabbia-Bach	- 14,1	- 4,9	
87	M, P	Marmor mit Gneiseinschlüssen		Weg Campo-St. Carlo, Bavoratal	- 19,2	- 5,8	
221	M, Gü 519	Kalkmarmorzug, Kontakt mit	Antigoritgneis	Alpe Savinera, Bavoratal	- 12,9	- 1,4	
212	M, Gü 66	Tremolitmarmor mit Gneislamellen		Westwand Pizzo Castello, Bavoratal	- 6,6	- 3,2	
218	M, Gü 502	Marmorlage (ca. 10 cm) in Gneis		Pizzo Cristallina, 50 m westl. Gipfel	- 13,6	- 1,3	
67	M, Hr 72	Marmor in Bündnerschiefer, ca.	50 m von Gneis	Schlucht nordöstl. Cortino, V. Sambuco	- 4,9	- 1,9	c
69	M, Hr 142	Marmor in Bündnerschiefer		Weg Mogno-Fusio, V. Sambuco	- 5,4	- 1,8	c
222	M, Gü 140	Bündnerschiefer (mit Marmorlinsen)		ob Ossasco, V. Bedretto	- 3,5	- 1,9	c
220	M, Gü 120	Kalklimmerschiefer		Riale Fontana, V. Bedretto	- 5,2	- 2,2	c
223	M, Gü 171	Bündnerschiefer		Riale di V. Puozzolo, V. Bedretto	- 9,2	- 4,5	c
20	M, W	Marmor, weiss (Trias)		Südufer des Tessin bei Airolo	- 4,0	- 1,6	c
172	M, P 180	Marmor, weiss		Alpe di Ravina bei Airolo	- 4,2	+ 0,4	c
70	M, Hr 8	Marmor		Alpe Prato südsüdöstl. von Airolo	- 5,1	- 0,9	c
68	M, Hr 645	Marmor in Bündnerschiefer		E. Ponz. Tremorgio, Val Torta	- 4,9	- 1,2	c
174	M, P 219	Phlogopit-Dolomit		Campolungo-Pass, Schicht 3	- 3,5	- 0,9	c
236	M, Hr 739	Bündnerschiefer, grauschwarz		Weg L. Tremorgio-Alpe Campolungo	- 7,8	- 7,2	c
176	M, P 220	Tremolit-Dolomit		Cadonighino	- 3,3	- 0,1	c
175	M, P 266	Dolomitmarmor, feinkörnig mit Phlogopit		Kirchhügel v. Prato, Westseite	- 6,5	- 1,1	c
173	M, P 282	Dolomitmarmor, feinkörnig		Piumogna b. Dalpe	- 4,7	- 0,8	c
168	M (Ad 3)	Dolomitmarmor, weiss, ca. 50 m v. Kontakt		Val Soja, 1700 m	- 4,0	- 0,1	c
169	M (Ad 4)	Dolomitmarmor, grau		Val Soja, 1380 m (ob Monti Soja)	- 4,2	- 1,4	c

nur wenige cm dicken, in Gneis eingebetteten Marmorlinsen Nr. 26, 170, 100 und 165, deren mittlere Isotopenzusammensetzung

$$\delta_O = -19,2 \quad (-20,8)$$

$$\delta_C = -9,1 \quad (-8,5)$$

ziemlich gut mit derjenigen der Karbonatkristalle aus Gneisklüften (eingeklammerte Werte) übereinstimmt. Diese dünnen Marmorlinsen wurden demzufolge offenbar von relativ grossen Lösungsmengen aus dem Gneis durchsetzt, wobei ein totaler Austausch des Sauerstoffs und wahrscheinlich auch des Kohlenstoffs im Karbonat stattfand. Der niedrige O<sup>18</sup>-Gehalt dieser Marmore wurde wohl praktisch ausschliesslich durch das vom Wasser (und CO<sub>2</sub>) vermittelte O-Isotopen-Austauschgleichgewicht zwischen Silikat und Karbonat (vgl. S. 125) diktiert. Dagegen muss der niedrige C<sup>13</sup>-Gehalt auf magmatische Herkunft des in den Lösungen vorhandenen CO<sub>2</sub> zurückgeführt werden. Dabei ist auch eine indirekte magmatische Entstehungsweise denkbar, und zwar so, dass bereits in früheren Epochen magmatisches CO<sub>2</sub> durch Austausch in tief liegende Karbonatsedimente eingebaut wurde, aus welchen es im Verlaufe der alpinen Orogenese durch Reaktion mit Silikaten bei hohen Temperaturen wieder befreit wurde.

Im Vergleich zu den mit den Kluftkarbonaten nahe verwandten dünnen Marmorlinsen zeigen die zahlreichen, noch relativ engen, aber z. T. doch schon viele Meter Mächtigkeit erreichenden Karbonatzüge, wie sie besonders häufig in dem von GRÜTTER (1929) untersuchten Gebiet von Bosco, nördlich des Valle di Campo auftreten (vgl. Fig. 14), erwartungsgemäss einen im Mittel etwas höhern Gehalt an schweren Isotopen. Die mittlere Isotopenzusammensetzung von 16 Proben aus derartigen Karbonatbänken (in Tab. 11, Kolonne 7, mit b bezeichnet) ergibt sich zu

$$\delta_O = -12,0^{\text{o}}/\text{o}$$

$$\delta_C = -2,8^{\text{o}}/\text{o}$$

Ob die dabei beobachtete grosse Variationsbreite des O<sup>18</sup>- und C<sup>13</sup>-Gehalts mehr auf diesbezügliche Inhomogenitäten innerhalb der einzelnen Karbonatbänke oder eher auf entsprechende Unterschiede zwischen den verschiedenen Karbonatbänken zurückzuführen ist, lässt sich auf Grund der erhaltenen Ergebnisse nicht beurteilen, da die systematische Durchmusterung einzelner Karbonatbänke fehlt und auch die Fundorte der untersuchten Proben innerhalb der Karbonatbänke nicht mehr mit Sicherheit festgestellt werden konnten.

Die im Nordtessin aufgestauten Sedimente besitzen den höchsten

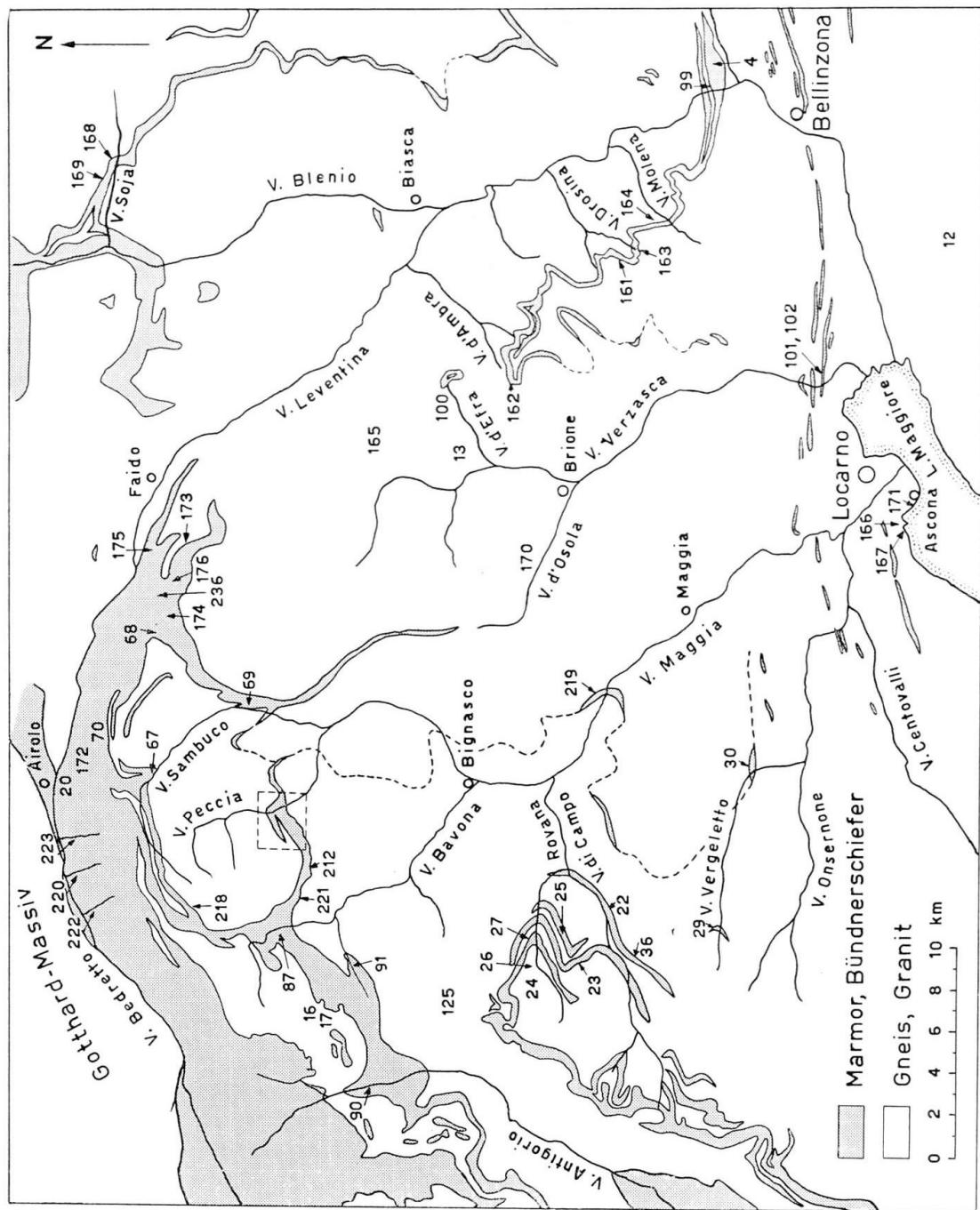


Fig. 14. Tektonische Skizze der Karbonatvorkommen im Tessiner Penninum (vgl. Fig. 13) mit Fundorten der in Tab. 11 aufgeführten Karbonatproben.

Gehalt an schweren Isotopen. Auch hier darf jedoch, mangels der notwendigen sehr genauen Kenntnis der Fundorte, noch nicht zu viel Gewicht auf die einzelnen Isotopenanalysen gelegt werden. Die aus 16 (in Tab. 11, Kolonne 7, mit c bezeichneten) Proben gewonnene, mittlere Isotopenzusammensetzung dürfte jedoch für die Kontaktferne dieser Sedimente und für das Fehlen einer Zufuhr von magmatischen Lösungen kennzeichnend sein. Es ergibt sich

$$\begin{aligned}\delta_O &= -5,0^{\text{o}}/\text{oo} \\ \delta_C &= -1,8^{\text{o}}/\text{oo}\end{aligned}$$

also eine gegenüber dem ursprünglichen, marin Kalksediment nur wenig veränderte Isotopenzusammensetzung.

Aus den steilstehenden, sehr stark metamorphen Karbonatbänken der Wurzelzone der penninischen Decken stammen nur 4 Proben, Nr. 4, 99, 101 und 102, von denen nur Nr. 4 mit Sicherheit als ausgesprochen kontaktfern gelten kann. Mit Ausnahme von Nr. 99 zeigen die untersuchten Marmorproben noch praktisch ihre ursprüngliche sedimentäre Isotopenzusammensetzung. Demnach fand offenbar auch bei dieser sehr intensiven Metamorphose kein genügend grosser Lösungsdurchsatz durch die 20—30 m mächtigen Karbonatbänke statt, der in diesen einen vollständigen Austausch von Sauerstoff und Kohlenstoff bewirkt hätte.

Auch die Lokalisierung der Kalke Nr. 166, 167 und 171 bei Ascona bezüglich des angrenzenden Diorits ist unsicher. Dagegen ist die Marmorbrekzie Nr. 12 im altkristallinen Cenerigneis nach Fundort und Isotopenzusammensetzung ein recht typisches Kontaktkarbonatgestein.

#### *Karbonate aus dem Gebiet zwischen Valle di Peccia und La Rossa*

Das auf der Fundortkarte Figur 14 gestrichelt umrahmte Gebiet zwischen Valle di Peccia und La Rossa ist durch recht ausgedehnte Marmorvorkommen gekennzeichnet, die im Rahmen eines geologischen Gutachtens von GÜNTHER (1946) ausführlich beschrieben wurden. Danach besteht die eine Fläche von etwa 7 km<sup>2</sup> bedeckende Marmorzone aus im Norden und Süden von Gneis eingeklemmten, steilgestellten Marmorschichten von insgesamt etwa 800 m Mächtigkeit, die den östlichen Ausläufer der Teggiolomulde (vgl. Simplongebiet) bilden. Dieses Marmorvorkommen wird, wie Figur 15 zeigt, von verschiedenen Gneislamellen durchsetzt. Insgesamt wurden 27 Karbonate aus diesem Gebiet untersucht und die Ergebnisse in Tabelle 12 zusammengestellt. Die meist recht genau bekannten Fundorte sind in der tektonischen Skizze Figur 15 eingetragen.

Kontaktbenachbarte Karbonatgesteine sind vom Standpunkt des Fundortes vor allem die Proben Nr. 216, 195, 196, 197a und 197b. Ihr Gehalt an schweren Isotopen, der in den Grenzen  $-5,4\text{‰} > \delta_{\text{O}} > -14,3\text{‰}$  bzw.  $-1,1 > \delta_{\text{C}} > -4,2$  liegt, ist im Mittel allerdings beträchtlich höher als derjenige der bis dahin betrachteten kontaktnahen Karbonatgesteine. Dies dürfte damit zusammenhängen, dass die erwähnten Proben von Kontakten zwischen ausgedehnten Karbonatkomplexen und relativ schmalen Gneiszügen stammen. In solchen Fällen ist natürlich, genügender Lösungsdurchsatz vorausgesetzt, vor allem eine O<sup>18</sup>-Anreicherung in den Gneislamellen zu erwarten. Eine diesbezügliche experimentelle Untersuchung wäre hier zur weiteren Abklärung des Sachverhalts sehr wünschbar. Die Proben Nr. 197a (Marmor) und 197b (Kalksilikatgneis) sind bereits in Tabelle 12 als Beispiel für die Abnahme des O<sup>18</sup>- (bzw. C<sup>13</sup>-)Gehalts gegen einen Gneiskontakt hin erwähnt worden. Typisch ist auch die Erniedrigung des O<sup>18</sup>- und C<sup>13</sup>-Gehalts, die durch Injektion einer heißen, CO<sub>2</sub>-haltigen Schwermetall-Lösung in den Marmor Nr. 215a zustandekam und in der dunklen Erzader Nr. 215b gut nachweisbar ist.

Die meisten der in Tabelle 12 aufgeführten Karbonatproben stammen aus kontaktfernen Zonen und zeigen dementsprechend eine gegenüber dem ursprünglichen Kalksediment nur wenig veränderte Isotopenzusammensetzung. Dies gilt insbesondere für die 9 Marmorproben aus verschiedenen Zonen des etwa  $20 \times 20 \text{ m}^2$  ausgedehnten Cristallina-Marmorbruchs (Fundort C), der nach Norden und Süden etwa 50—100 m weit von Gneistontakten entfernt ist. Die Isotopenzusammensetzung dieser qualitativ z. T. recht verschiedenen Marmore schwankt nur wenig um den mittleren O<sup>18</sup>- bzw. C<sup>13</sup>-Gehalt, und zwar ergibt sich

$$\delta_{\text{O}} = -0,41 \pm 1,5 \text{‰}$$

$$\delta_{\text{C}} = -0,45 \pm 1,0 \text{‰}$$

Bemerkenswert ist, dass der extrem hohe O<sup>18</sup>- und C<sup>13</sup>-Gehalt dieser Marmore demjenigen der vollkommen unveränderten, grobkristallinen Belemniten (vgl. Tab. 1) ähnlicher ist als demjenigen der gewöhnlichen, meist diagenetisch bereits etwas veränderten, marinen Kalksedimenten (vgl. Tab. 2, Fig. 3). Dies spricht für die Möglichkeit, dass diese Marmore zuletzt eine, wenn auch nur geringfügige Erhöhung ihres Gehaltes an schweren Isotopen erfahren haben. Ein derartiger Prozess wäre besonders für die Spätphase der Alpenbildung denkbar und könnte sich etwa in folgender Weise abgespielt haben:

In den tiefsten Zonen der steilstehenden Marmorbänke wurde auf-

Tabelle 12. Isotopenzusammensetzung  $\delta_0$  bzw.  $\delta_C$  von  $27$  metamorphen Karbonaten aus dem Gebiet zwischen Valle di Peccia und La Rossa.

Kat.Nr.	Sammlung	Bezeichnung des Gesteins	Fundort	$\delta_0 \text{ ‰}$	$\delta_C \text{ ‰}$
199	M (Gü 528)	Marmor, rosa	Schutt, Südwand La Rossa	- 0,9	- 1,0
216	M (Gü 526)	Marmor mit Pyrit und Hornblendebändern	Südwand La Rossa	- 14,3	- 0,7
214	M (Gü 32)	Marmor mit Biotit, Kontakt mit Gneislamelle	Ostgrat La Rossa	- 12,7	- 3,2
215 a	M (Gü 525)	Bündnerschiefermarmor	Ostwand La Rossa	- 11,3	- 1,6
215 b	M (Gü 525)	Erzader in Nr. 215 a	Ostwand La Rossa	- 15,5	- 5,0
201	M (Gü 12)	Bündnerschiefermarmor, grau	s. Corte Grande di Sarodano	- 5,4	- 2,1
193	M (Gü 4)	Marmor, weiss	Vorkommen A, Südseite	- 0,5	- 1,1
192	M (Gü 3)	Kalkglimmerschiefer, hellgrau	Vork. A, Süds. unter Nr. 193	- 10,6	- 4,8
191	M (Gü 2)	Kalkglimmerschiefer	Vork. A, 1280 m	- 3,3	- 2,7
194	M (Gü 6A)	Bündnerschiefermarmor, grau	Vork. A, Stirn, Ostseite	- 3,5	- 2,8
195	M (Gü 7)	Kalksilikatgneis, dunkelgrau	Wasserfall zw. Vork. A und B	- 8,0	- 4,2
196	M (Gü 8)	Marmor, Kontakt mit Alkalifeldspatgneis	Vork. B, Stirnseite	- 6,3	- 2,5
197 a	M (Gü 10)	Marmor, Kontakt mit Kalksilikatgneis	Vork. B	- 5,4	- 1,1
197 b	M (Gü 10)	Kalksilikatgneis (zu M. 197 a)	Vork. B	- 7,3	- 2,8
198	M (Gü 644)	Kobaltmarmor (violett), anstehend	Vork. C	- 0,2	- 0,6
200	M (Gü 11)	Kobaltmarmor (violett), Schutt	Vork. C	- 1,2	- 1,0
202	M (Gü 29)	Tremolitmarmor, weiss	Osthang La Rossa	- 0,7	+ 0,3
213	M (Gü 91)	Marmor	s. e. Gheiba	- 0,7	- 0,6
3	M, W	Phlogopitmarmor (Standard)	Vork. C, Cristallina-Steinbruch	0,0	0,0
209	M (Gü CR 1)	Marmor, weiss	do.	+ 0,5	- 0,2
208	M (Gü CR 3)	Marmor, grau	do.	+ 0,5	+ 0,3
207	M (Gü CR 4)	Marmor, grau	do.	- 1,4	- 0,2
206	M (Gü CR 5)	Marmor, gelblich	do.	- 1,9	- 1,4
205	M (Gü CR 6)	Marmor, weiss	do.	- 0,2	- 1,0
204	M (Gü CR 7)	Marmor, grünlich	do.	+ 0,9	- 0,4
203	M (Gü CR 8)	Kobaltmarmor, violett	do.	- 1,9	- 0,7
210	M (Gü CR 9)	Marmor, weiss	do.	- 0,2	- 0,4

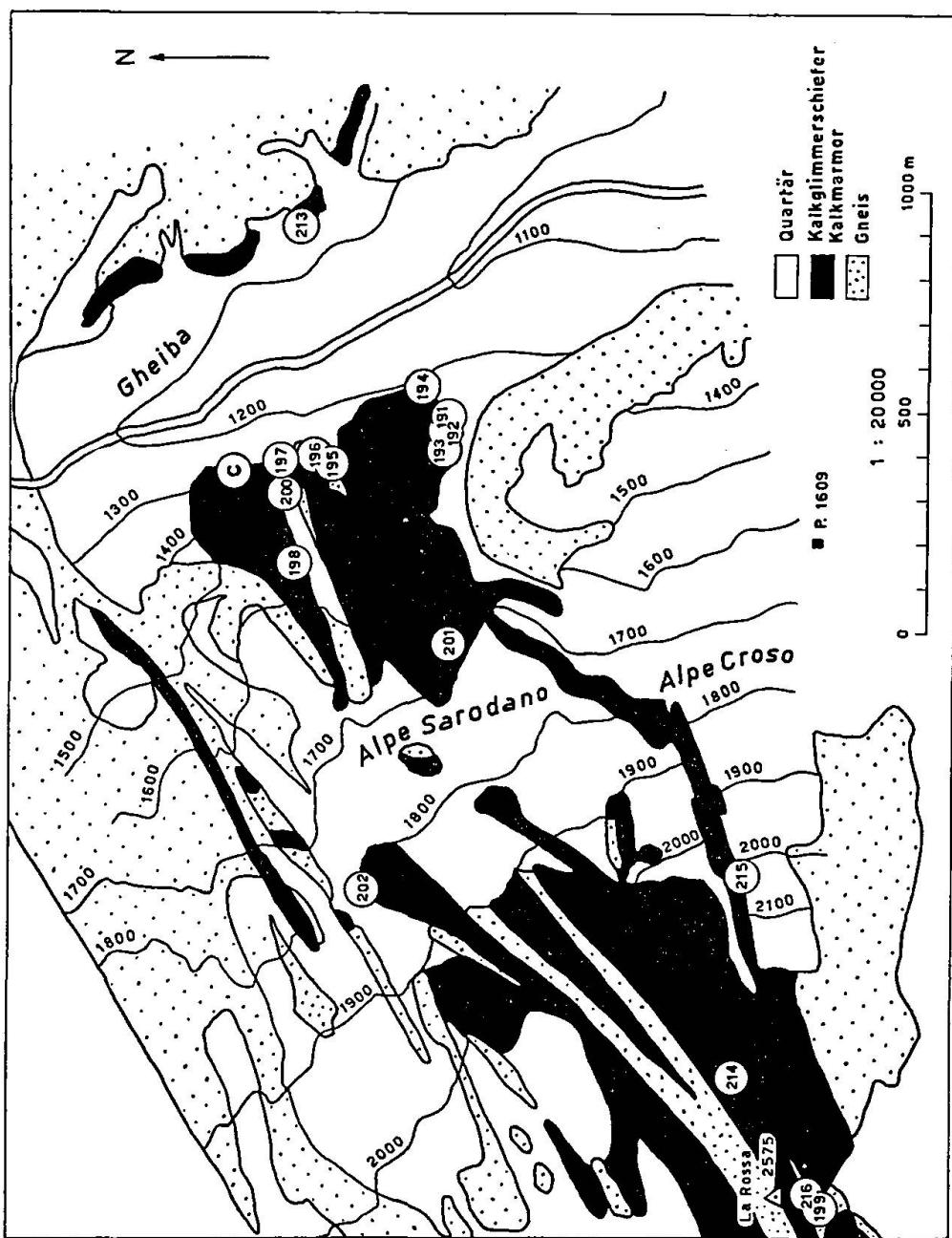


Fig. 15. Tektonische Skizze der Marmorzone zwischen Valle di Peccia und La Rossa mit Fundorten der in Tab. 12 aufgeführten Karbonaten (Vereinfachte Wiedergabe einer von GÜNTHER (1946) gez. Karte.)

steigendes Wasser und  $\text{CO}_2$  bei hohen Temperaturen von einigen hundert Grad mit dem Karbonat ins Austauschgleichgewicht gesetzt. Gemäss den Gleichgewichtskurven I und II von Figur 1 nahmen dadurch das Wasser und  $\text{CO}_2$ , sofern in relativ geringer Menge vorhanden, praktisch die Isotopenzusammensetzung des gegenüber dem ursprünglichen Kalksediment möglicherweise noch wenig veränderten Marmors an. In den bereits stark abgekühlten, viel höher gelegenen Zonen des heutigen Marmorbruches konnte das Austauschgleichgewicht mit den aufsteigenden  $\text{O}^{18}$ - und  $\text{C}^{13}$ -reichen Lösungen zu einer geringfügigen Anreicherung von  $\text{O}^{18}$  und  $\text{C}^{13}$  im Marmor führen.

Die Tatsache, dass bisher noch keine metamorphen Kalke mit noch höherem  $\text{O}^{18}$ -Gehalt gefunden wurden, deutet immerhin darauf, dass der erwähnte Prozess für die Isotopenunterschiede der metamorphen Karbonate höchstens von untergeordneter Bedeutung gewesen ist.

Wie die sehr reinen Marmore des Cristallina-Bruches besitzen auch die übrigen untersuchten Proben von hochprozentigen Calcitmarmoren, wie Nr. 199, 193, 198, 200, 202 und 213 einen hohen und wenig variierenden  $\text{O}^{18}$ - und  $\text{C}^{13}$ -Gehalt. Bei Nr. 213 macht sich der etwa 10—30 m weit entfernte ausgedehnte Gneiskomplex noch nicht bemerkbar.

Die Kalkglimmerschiefer Nr. 201, 192, 191 und 194 zeigen bei stärker wechselnder Isotopenzusammensetzung im Mittel einen niedrigeren  $\text{O}^{18}$ - und  $\text{C}^{13}$ -Gehalt als die reinen Marmore, was auf eine zumeist noch sehr geringfügige Durchsetzung mit  $\text{O}^{18}$ - und  $\text{C}^{13}$ -armen Lösungen aus der Tiefe hindeutet.

Zusammenfassend können wir feststellen, dass die sehr reinen Calcitmarmore des Valle di Peccia bis relativ nahe an die Gneiskontakte die Isotopenzusammensetzung unveränderter, mariner Kalksedimente aufweisen, und zwar in einem sonst bisher noch nirgends gefundenen Ausmaß. Die einfachste Erklärung dafür ist die, dass diese Triaskalke im Verlaufe der Metamorphose keinen von aussen eindringenden Lösungen mit niedrigem  $\text{O}^{18}$ - und  $\text{C}^{13}$ -Gehalt ausgesetzt waren. Falls ein Eindringen solcher Lösungen aus der Tiefe erfolgte, so nur in einem Ausmass, dass die tiefer liegenden, der Untersuchung nicht zugänglichen Marmorzonen diesen Lösungen durch Austausch bei hohen Temperaturen bereits die Isotopenzusammensetzung der ursprünglichen Kalksedimente aufprägen konnten.

##### 5. Metamorphe Karbonatgesteine verschiedener Herkunft

In Tabelle 13 sind die Isotopenanalysen einiger weiterer metamorpher Kalke aus verschiedenen Gegenden der Erde zusammengestellt. So-

weit es die Fundortangaben erlauben sind diese Proben geeignet, die an den alpin metamorphen Karbonaten gewonnenen Erkenntnisse zu ergänzen. Zunächst ergibt sich aus Tabelle 13, dass die Isotopenzusammensetzung der 21 untersuchten Karbonate durchwegs in den für die alpin-metamorphen Karbonate gefundenen Variationsbereich fällt. Die Verarmung an O<sup>18</sup> bzw. C<sup>13</sup> gegenüber den ursprünglichen Kalksedimenten dürfte dementsprechend auch in diesen Fällen im wesentlichen parallel laufen mit dem bei der Metamorphose jeweils stattgehabten Durchsatz an O<sup>18</sup>- bzw. C<sup>13</sup>-armen H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> aus der Tiefe oder aus angrenzenden Silikatgesteinen.

Die hinsichtlich des niedrigen O<sup>18</sup>- und C<sup>13</sup>-Gehaltes im Bereich der Kluftkarbonate und der „intrusiven“ Karbonatite liegenden, mit Granit in Kontakt stehenden Marmore Nr. 226 und 227 vom Kaiserstuhl lassen einen vollständigen Austausch mit dem, bei und nach der Intrusion (im Oligozän) offenbar reichlich entwickelten Wasser und CO<sub>2</sub> vermuten. Eine ähnliche, etwas weniger ausgeprägte Wirkung hatte die in Triaskalk erfolgte, postalpine Intrusion bei Canzocoli (Nr. 177—181). Die typischen Kontaktkarbonate Nr. 177 und 181 zeigen erwartungsgemäß den niedrigsten Gehalt an schweren Isotopen.

Über die alten Marmore Nr. 10 und 14 sowie über die präkambrischen Marmore aus Skandinavien Nr. 1, 2 und 11 und aus Kanada Nr. 9 und 19 lässt sich mangels genauer Fundortangaben und zahlreicherer Isotopenanalysen nichts Eindeutiges aussagen. Die Ergebnisse an den letztgenannten Marmoren der Grenville-Serie deuten auf einen relativ geringen Durchsatz an Wasser und insbesondere CO<sub>2</sub>. Ähnliche hohe C<sup>13</sup>-Gehalte in andern Grenville-Marmoren erhielten auch CRAIG (1953) sowie NIER und GULBRANSEN (1939).

Die Marmorproben aus Carrara, Nr. 224 und 225, zeigen die für grosse und kontaktferne Karbonatvorkommen typische, praktisch unveränderte sedimentäre Isotopenzusammensetzung.

Die im Bereich basischer Intrusionen auftretenden metamorphen Karbonate Nr. 118 und 160 sind bereits im Zusammenhang mit den Karbonatiten aus Nyassaland bzw. Südwest-Uganda erwähnt worden und unterscheiden sich von den letztgenannten hinsichtlich der Isotopenzusammensetzung deutlich.

Die 3 Karbonatproben Nr. 237, 238 und 239 aus den präkambrischen Sedimenten der Petermann-Serie (Ost-Grönland) stellen hinsichtlich des Zusammenhangs zwischen Isotopenzusammensetzung und tektonischer Situation einen bis jetzt einzigartigen Fall dar. Nach WENK und HALLER (1953) zeigen die etwa 6300 m mächtigen, meist tonigen Sedimente eine

Tabelle 13. Isotopenzusammensetzung  $\delta_O$  bzw.  $\delta_C$  von 21 metamorphen Karbonaten verschiedener Herkunft

Kat.Nr.	Sammlung	Bezeichnung des Gesteins	Fundort	$\delta_O^{0/00}$	$\delta_C^{0/00}$
10	M (Si 42)	Marmor, präperm. in Augengneis	Lavin, Nunagruppe, Silvretta, Grb.	- 8,4	- 2,4
14	M (V 91)	Marmor, prädevonisch	Bruch b. St. Philipp/Markirch, Vogesen	- 11,2	- 6,6
226	M, G	Marmor, grau, Kontakt mit Granit	Schelungen, Kaiserstuhl, Deutschland	- 21,1	- 8,8
227	M, G	Marmor, rotbraun	Badloch b. Vogtsburg, Kaiserstuhl	- 21,0	- 9,3
177	M (Pred 73)	Calcit in Vesuvian (Vesuvianfels)	Tovo di Vena, Canzocoli, Südtirol	- 15,3	- 6,0
178	M (Pred 75)	Marmor, riesenkörnig	Canzocoli, w. Predazzo, Südtirol, It.	- 12,7	- 3,6
181	M (Pred 82)	Kontaktfels	Canzocoli	- 14,5	- 5,4
180	M (Pred 78)	Marmor, bläulich, feinkörnig	Canzocoli	- 6,6	- 3,3
179	M (Pred 76)	Marmor, bruchtanhaltend	Canzocoli	- 5,4	- 3,5
1	M (F 97)	Marmor, präkambr. Svecofen	Lammala, Västanfjord, Kimito, Finn.	- 11,3	- 4,1
2	M (Sch 84)	Marmor, präkambr. Svecofen	Vattholma, b. Stockholm, Schweden	- 15,7	- 2,1
11	M (F 39 a)	Marmor, rosa, präkambr.	Kalkholmen/Mälalandet b. Helsinki	- 9,3	- 3,5
9	M, W	Marmor, präkambr. Grenville-Series	Bancroft/Ontario, Kanada	0,0	- 0,2
19	M (B 28)	Kalksilikatmarmor, Kontakt mit Urtitgneis	York-River, Bancroft/Ontario, Kanada	- 0,6	- 0,1
237	M (GW 55)	dol. Kalk, wenig metamorph, präkambr.	Trappebjerg, Petermannkette,	- 17,5	- 3,8
238	M (GW 23a)	dol. Kalk, weiss	e. Moräne Lejgletscher, Ostgrönland	- 17,9	- 8,2
239	M (GW 21d)	dol. Kalk, weiss, mit Sillikaten	Knaekdalen, ca. 1 km e. Nr. 238	- 18,8	- 9,9
224	M (Lig 28)	Marmor, weiss	Carrara, Italien	- 0,9	- 0,4
225	M (Lig 29)	Marmor, grau	do.	- 4,2	- 1,6
118	BM(N 1444)	dol. Kalk, 50 m dicke Linse in Gneis	Kakolo Hill, Mlanje, Nyasaland	- 11,9	- 2,0
160	Ho (D 6044)	krist. Kalk in vulkan. Tuff	Mafuru-Krater, SW-Uganda	- 7,3	- 3,2

gegen Osten zunehmende Metamorphose und gehen schliesslich in einen Migmatitkomplex mit granitischem Kern über. Die während der Faltung intrudierten Granitmassen werden im wesentlichen für die zunehmende Metamorphose der Petermann-Sedimente verantwortlich gemacht. Eine, mehrere km westlich von diesem Migmatitkomplex gelegene postorogene Granit-Intrusion führte nach den genannten Autoren zu keinen, weit über die Kontaktzonen reichenden Gesteinsumwandlungen. Die Distanzen der aus dem gleichen stratigraphischen Horizont stammenden untersuchten Karbonatproben vom Migmatit betragen etwa 25 km für Nr. 237 und rund 8 km für Nr. 238 und 239. Die postorogene Granit-Intrusion reicht wesentlich näher heran, nämlich auf etwa 5 km an Nr. 237 und einige hundert Meter an Nr. 238 und 239.

Die 3 untersuchten Proben zeigen eine sehr gleichmässige ausgeprägte Verarmung an O<sup>18</sup>, wie sie nur durch einen praktisch vollständigen O-Austausch mit Wasser aus O<sup>18</sup>-armen Silikaten zustande kommen kann. Ein Durchtritt von derartigem Wasser ist besonders bei dem ausgesprochen kontaktfernen, wenig metamorphen Dolomit Nr. 237 sehr bemerkenswert und kann vorläufig nur durch die Annahme einer sehr intensiven und weitreichenden metasomatischen Tätigkeit in den Petermann-Sedimenten während und nach den Intrusionen erklärt werden. Dabei dürften die Temperaturen unter Berücksichtigung einer etwa 3800 m mächtigen Überlagerung des Karbonathorizonts über 150° gelegen haben. Die Annahme eines mit den erwähnten Intrusionen zusammenhängenden intensiven und weiträumigen Wasserdurchsatzes durch die Petermann-Sedimente wird auch durch Messungen von SCHWANDER (1953) bestätigt, der für tonige Sedimente ebenfalls durchwegs bemerkenswert niedrige O<sup>18</sup>-Gehalte feststellte.

Während der O<sup>18</sup>-Gehalt der Karbonate gegen die im Osten gelegenen Intrusivmassen nur wenig abnimmt, zeigt der C<sup>13</sup>-Gehalt einen sehr ausgeprägten Abfall, der darauf schliessen lässt, dass am kontaktfernen Orte von Probe 237 praktisch kein magmatisches CO<sub>2</sub> mehr vorhanden war, während es bei den kontaktnahen Proben Nr. 238 und 239 noch zu einem vollständigen C-Austausch führte.

#### 6. Einige Folgerungen aus der Isotopendifferenzierung der metamorphen Karbonate

Zusammenfassend können wir die im vorangegangenen an zahlreichen Beispielen diskutierte und in Figur 11 als Gesamtüberblick wiedergegebene unterschiedliche Verarmung der Karbonate an O<sup>18</sup> bzw. C<sup>13</sup> im Verlaufe ihrer Metamorphose auf eine entsprechend intensive Durch-

dringung mit Wasser bzw.  $\text{CO}_2$  aus der Tiefe zurückführen. Dagegen sind allgemeine Zusammenhänge mit der Gesteinszusammensetzung und dem mit Temperatur- und Druckbedingungen eng verbundenen petrographisch feststellbaren Grad der Metamorphose nicht erkennbar. Sowohl schwach metamorphe als auch hochmetamorphe Karbonate sind über den ganzen, durch Figur 11 dargestellten Variationsbereich zu finden. Durch diese weitgehende Unabhängigkeit von der Art der metamorphen Karbonate dürfte deren Isotopenzusammensetzung eine bisher nicht bekannte Möglichkeit bieten, das Ausmass und die lokale Verteilung der bei orogenen und magmatischen Prozessen auftretenden Durchdringung vorhandener Karbonate mit endogenem Wasser und  $\text{CO}_2$  abzuschätzen und zu vergleichen.

*Einzelbeträge von Wasser und  $\text{CO}_2$  zur Isotopendifferenzierung:* Für die Verarmung eines ursprünglich sedimentären Karbonats an  $\text{C}^{13}$  ist im wesentlichen nur die Zufuhr von  $\text{C}^{13}$ -armem  $\text{CO}_2$  aus der Tiefe massgebend, das bei den in Frage kommenden Temperaturen von über  $100^\circ$  sehr leicht mit dem  $\text{CO}_3$ -Ion austauscht. Dagegen ist für den Verlust an  $\text{O}^{18}$  bei der Metamorphose sowohl das  $\text{CO}_2$  als auch vor allem das als Dampf oder Flüssigkeit auftretende Wasser verantwortlich.

Gewisse qualitative Schlüsse über die mengenmässige Beteiligung

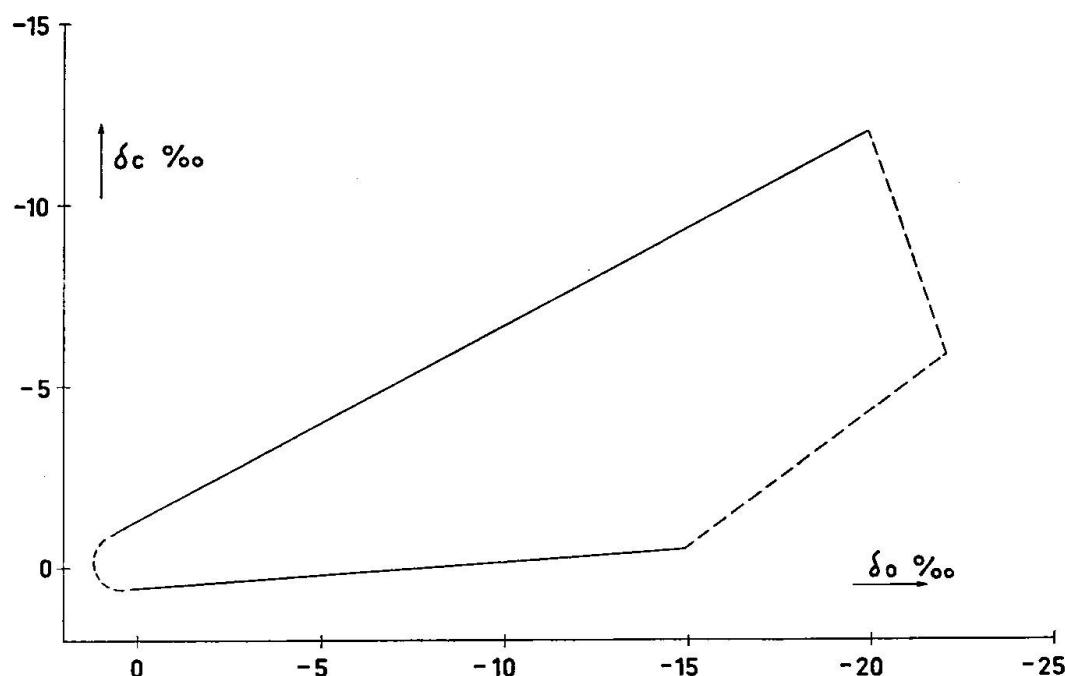


Fig. 16. Schematische Abgrenzung des Variationsbereiches von  $\delta_{\text{O}}$  und  $\delta_{\text{C}}$  bei metamorphen Karbonaten, gemäss Fig. 11.

von Wasser und CO<sub>2</sub> bei der Metamorphose lassen sich aus der Lage einer Karbonatprobe im  $\delta_{\text{O}}\text{-}\delta_{\text{C}}$ -Koordinatensystem von Figur 11 ziehen; zur besseren Veranschaulichung ist die ungefähre Abgrenzung des Variationsbereiches in Figur 16 wiedergegeben.

Die der untern, fast horizontalen Begrenzungslinie naheliegenden Karbonatproben erlitten praktisch keine Erniedrigung ihres C<sup>13</sup>-Gehaltes und kamen demnach offenbar nie in Kontakt mit grösseren Mengen an magmatischem CO<sub>2</sub>. Die in Figur 16 nach rechts fortschreitende Verarmung an O<sup>18</sup> erfolgte bei diesen Karbonaten wohl vor allem durch das mittels Wasser übertragene O-Isotopenaustauschgleichgewicht mit benachbarten Silikaten. Dagegen müssen die in der Gegend der oberen Begrenzungslinie gelegenen Karbonate beim Fortschreiten nach rechts einer zunehmenden Durchsetzung mit magmatischem CO<sub>2</sub> ausgesetzt gewesen sein, wobei sowohl C als auch O ausgetauscht wurde, ohne dass jedoch Wasser mitzuwirken brauchte. Ob und in welchem Ausmasse Wasser dabei in Wirklichkeit beteiligt war, lässt sich allerdings aus Figur 16 nicht ersehen. Jedenfalls aber bildet der bei Durchsetzung von Karbonaten mit CO<sub>2</sub> bei hohen Temperaturen stets gleichzeitig stattfindende Austausch von O und C eine Erklärung für die aus Figur 11 hervorgehende obere Begrenzung des Variationsbereiches, mit anderen Worten eine Erklärung für das Fehlen von metamorphen, marinen Kalksedimenten mit praktisch unverändert hohem ursprünglichen O<sup>18</sup>-Gehalt und gleichzeitig stark erniedrigtem C<sup>13</sup>-Gehalt.

*Bilanz der Isotopenhäufigkeiten:* Der Verlust an O<sup>18</sup> und C<sup>13</sup>, den die Kalksedimente im Verlaufe ihrer Metamorphose in der Regel erlitten, muss natürlich in irgend einer Form als entsprechende Zunahme an O<sup>18</sup> bzw. C<sup>13</sup> wieder zu finden sein. Da bisher nur sehr wenig Karbonate mit gegenüber ursprünglichen Kalksedimenten erhöhtem Gehalt an schweren Isotopen gefunden wurden, ist zu vermuten, dass die Hauptmenge des bei der Metamorphose freiwerdenden O<sup>18</sup>- bzw. C<sup>13</sup>-Überschusses in Form von Wasser und CO<sub>2</sub> an die Atmosphäre und Hydrosphäre abgegeben wurden. Dabei konnte sich der O<sup>18</sup>-Überschuss direkt oder durch Austausch sehr rasch im enorm grossen Sauerstoffreservoir der Ozeane ( $1,26 \cdot 10^{24}$  g O als H<sub>2</sub>O) dissipieren, wobei diese natürlich keine merkliche Erhöhung ihres H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>-Gehaltes erlitten.

Demgegenüber läge eine feststellbare Erhöhung des C<sup>13</sup>-Gehaltes im atmosphärischen CO<sub>2</sub> eher im Bereich des Möglichen. Das als CO<sub>2</sub> vorliegende C-Reservoir der Atmosphäre beträgt nur  $6,2 \cdot 10^{17}$  g C oder etwa 0,04% des insgesamt vorhandenen Karbonatkohlenstoffs (ca.  $1,5 \cdot 10^{22}$  g, vgl. RANKAMA und SAHAMA, 1952). Der C<sup>13</sup>-Gehalt des atmosphärischen

$\text{CO}_2$  liegt nach Messungen von CRAIG (1953) in unserer Skala bei etwa  $-10\text{\textperthousand}$ , derjenige des magmatischen  $\text{CO}_2$  gemäss unsrern Feststellungen ebenfalls bei ungefähr  $-10\text{\textperthousand}$ . Die Exhalation von derartigem magmatischem  $\text{CO}_2$ , etwa als Folge vulkanischer Tätigkeit, würde also den derzeitigen  $\text{C}^{13}$ -Gehalt des atmosphärischen  $\text{CO}_2$  praktisch nicht beeinflussen. Es ist nun anzunehmen, dass im Verlaufe von Gebirgsbildungen grosse Mengen von  $\text{CO}_2$  in die Atmosphäre ausgestossen wurden. Darauf deuten, wie schon erwähnt, die Abnahme des  $\text{C}^{13}$ -Gehaltes der bei den Orogenesen umgewandelten Kalke sowie — nach ESKOLA — die auf Gebirgsbildungsphasen jeweils folgenden Kulminationsperioden der biologischen Entwicklung. Durch Austausch mit den Kalksedimenten bei hohen Temperaturen musste das an die Atmosphäre abgegebene  $\text{CO}_2$  im Mittel etwas an  $\text{C}^{13}$  angereichert werden. In Übereinstimmung hiemit zeigen auch die bisher untersuchten rezenten  $\text{CO}_2$ -Gasquellen (vgl. S. 94 u. 96) durchwegs  $\text{C}^{13}$ -Gehalte zwischen  $0\text{\textperthousand}$  und  $-10\text{\textperthousand}$ . Demnach wäre mit der Zunahme der  $\text{CO}_2$ -Konzentration in der Atmosphäre auch ein Anstieg des relativen  $\text{C}^{13}$ -Gehaltes, als Folge der Kalkmetamorphose, zu erwarten. Dieser Anstieg konnte, wie eine nähere Betrachtung zeigt, jeweils nur wenige Promille erreicht haben, wobei auch das marine Bikarbonat durch Austausch mit dem Luft- $\text{CO}_2$  eine entsprechende  $\text{C}^{13}$ -Anreicherung erfuhr. In Kohlenstoffablagerungen (marine Kalksteine, insbesondere Kohle) solcher postorogener Epochen sollte sich also grundsätzlich eine geringfügige  $\text{C}^{13}$ -Anreicherung feststellen lassen. Messungen von JEFFERY et al. (1955) deuten tatsächlich auf derartige periodische Schwankungen im  $\text{C}^{13}$ -Gehalt von marinen Kalksteinen und Kohle, doch wären Rückschlüsse auf entsprechende Variationen im atmosphärischen  $\text{CO}_2$  in Anbetracht der relativ kleinen Anzahl untersuchter Proben höchst unsicher. Nach WICKMAN (1952) und CRAIG (1953) zeigen nämlich rezenten Landpflanzen, je nach Art und Wachstumsbedingungen, Variationen im  $\text{C}^{13}$ -Gehalt von rund  $4\text{\textperthousand}$ , und eine ähnliche Variationsbreite existiert auch für marine Kalke. Zeitliche Variationen von wenigen Promille würden demzufolge weitgehend verwischt und könnten nur auf Grund sehr vieler Messungen statistisch sichergestellt werden.

## X. Zusammenfassende Feststellungen

In der vorliegenden Arbeit werden die Isotopenhäufigkeitsverhältnisse  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$  bzw.  $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$  von rund 250 Karbonatgesteinen und Mineralien gemessen und als relative Abweichungen  $\delta_{\text{O}}$  bzw.  $\delta_{\text{C}}$  (in  $\text{\textperthousand}$ ) von

den entsprechenden Häufigkeitsverhältnissen in einem willkürlich gewählten Standard-Kalk angegeben. Die Untersuchung umfasst 21 marine, nicht metamorphe Kalksedimente, 13 Süßwasserkalke, 25 Kluftkarbonate, 27 „intrusive“ Karbonate und 158 metamorphe Karbonatgesteine.

Die Arbeit bezweckt zunächst einen möglichst allgemeinen Überblick über die vorhandenen Häufigkeitsvariationen der seltenen Isotope O<sup>18</sup> und C<sup>13</sup> zu schaffen und diese in Beziehung zu den Entstehungsbedingungen der Karbonate zu bringen. Dabei interessiert besonders die Frage nach Ausmass und Deutung der Häufigkeitsverschiebungen, wie sie bei der Metamorphose der Kalke auftreten.

Zunächst werden die für die Karbonatbildung — und Umwandlung massgebenden Fraktionierungseffekte der O- und C-Isotopen behandelt und die bisherigen Untersuchungen kurz diskutiert. Anschliessend werden die angewandten Untersuchungsmethoden beschrieben und die damit zusammenhängenden Fragen, etwa nach der Genauigkeit der Messungen und deren Vergleichsmöglichkeit mit den Ergebnissen anderer Autoren erörtert.

Die weiteren Kapitel befassen sich mit den eigentlichen Ergebnissen und ihrer Deutung. Die für die verschiedenen Gruppen von genetisch verwandten Karbonaten gefundenen Variationsbereiche des relativen O<sup>18</sup>- bzw. C<sup>13</sup>-Gehaltes sind im δ<sub>O</sub>-δ<sub>C</sub>-Koordinatensystem von Figur 17 zusammenfassend dargestellt. Die Grösse und insbesondere die Gestalt der einzelnen Variationsbereiche ist durch die meist relativ kleine Anzahl untersuchter Proben noch stark zufallsbedingt und vermag dementsprechend nur ein rohes Bild der wirklichen Häufigkeitsverteilung zu vermitteln.

Für den gesamten Variationsbereich aller untersuchter Karbonate ergeben sich aus Figur 17 folgende Werte:

$$\begin{aligned} +1,7^{\text{o}}/\text{oo} > \delta_{\text{O}} > -27^{\text{o}}/\text{oo} \quad \Delta \delta_{\text{O}} &= 29^{\text{o}}/\text{oo} \\ +8,2^{\text{o}}/\text{oo} > \delta_{\text{C}} > -18,5^{\text{o}}/\text{oo} \quad \Delta \delta_{\text{C}} &= 27^{\text{o}}/\text{oo} \end{aligned}$$

Dieser relativ grosse Variationsbereich von rund 3% für den relativen O<sup>18</sup>- bzw. C<sup>13</sup>-Gehalt ist einerseits eine Folge der herkunftsbedingten Unterschiede in der Isotopenzusammensetzung des bei der Karbonatbildung wirksamen H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub>; andererseits eine Folge der zwischen Normaltemperatur und vielen hundert Grad variierenden Bildungstemperaturen.

Der als Standard verwendete Marmor (δ<sub>O</sub> = 0, δ<sub>C</sub> = 0) entspricht hinsichtlich seines O<sup>18</sup>-Gehalts einem aus Meerwasser mit mittlerem H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>-

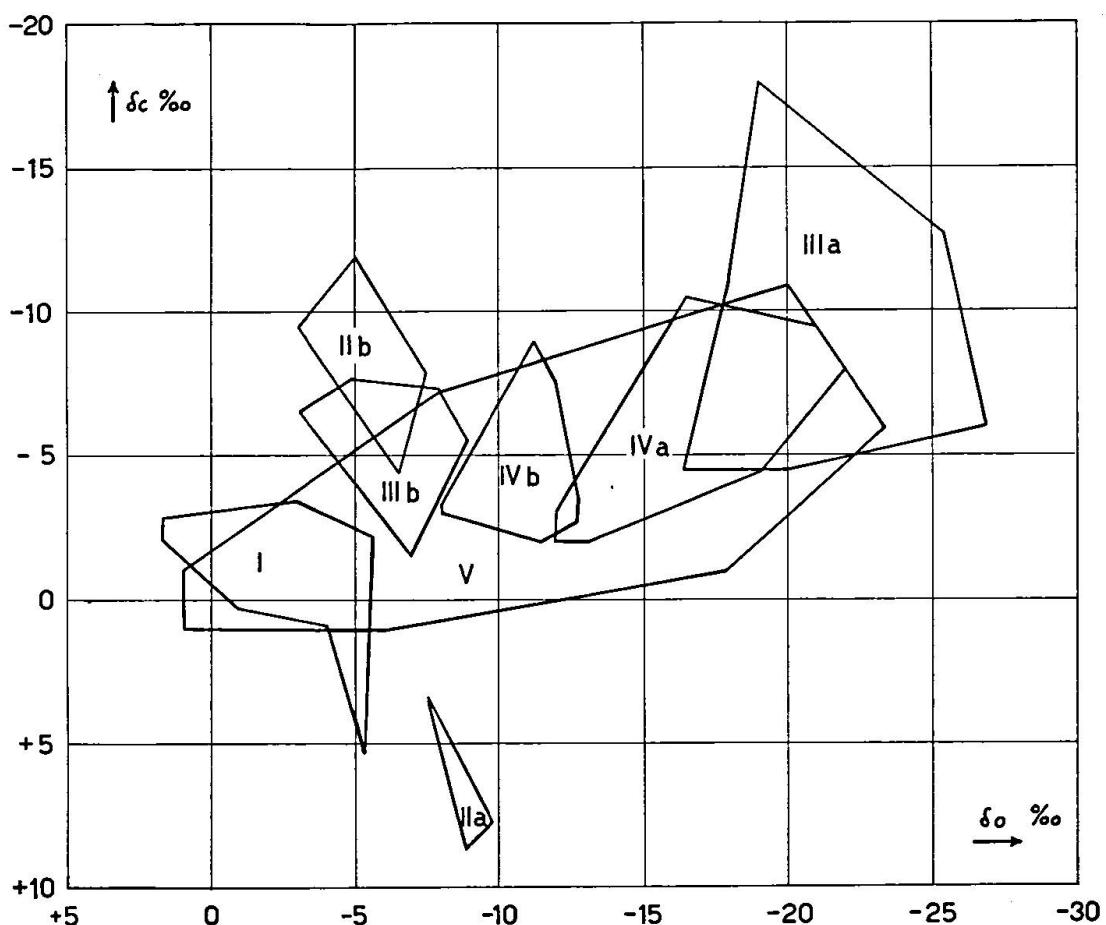


Fig. 17. Variationsbereiche der Isotopenzusammensetzung  $\delta_C$  bzw.  $\delta_O$  für die verschiedenen Gruppen genetisch verwandter Karbonate.

Gehalt ( $\delta_{H_2O} = 0$ ) bei  $23,9^\circ C$  ausgeschiedenen Karbonat. Im übrigen wird der Zusammenhang zwischen dem  $O^{18}$ -Gehalt  $\delta_O$  eines beliebigen Karbonates und seiner Ausscheidungstemperatur sowie dem  $H_2O^{18}$ -Gehalt  $\delta_{H_2O}$  des Wassers, aus dem die Ausscheidung erfolgte, durch Gleichung (7) und Figur 4 beschrieben. Der jeweilige  $C^{13}$ -Gehalt ist dem Einfluss der Ausscheidungstemperatur weniger unterworfen, dagegen können die herkunftsbedingten Unterschiede im  $C^{13}$ -Gehalt des an der Karbonatbildung beteiligten  $CO_2$  sehr ausgeprägt sein.

Marine, nicht metamorphe Kalksedimente (Fig. 17, Bereich I) zeigen, entsprechend der Ausscheidung aus dem relativ  $H_2O^{18}$ -reichen, kalten Meerwasser, im Mittel den höchsten  $O^{18}$ -Gehalt aller untersuchter Karbonate. Die beobachteten Häufigkeitsvariationen lassen sich als Folgen der zwischen etwa  $8^\circ$  und  $35^\circ$  variierenden Ausscheidungstemperatur und der lokalen Unterschiede im  $H_2O^{18}$ - bzw.  $C^{13}O_2$ -Gehalt des Meerwassers deuten. Zahlreiche verfestigte Kalke besitzen einen um

wenige Promille niedrigeren O<sup>18</sup>-Gehalt, was sich auf einen späteren teilweisen O-Austausch mit einsickerndem Niederschlagswasser zurückführen lässt. Die Wirksamkeit von derartigem Porenwasser wird auch durch den niedrigen O<sup>18</sup>-Gehalt sekundärer Kalkausscheidungen (verglichen mit der Kalkmatrix) bestätigt.

Die Süßwasser-Karbonate, als welche alle nicht marinen, oberflächlich ausgeschiedenen Kalke zusammengefasst wurden, belegen gemäss Figur 5 einen sehr grossen Variationsbereich, von welchem in Figur 17 nur die zwei augenfälligsten Teilbereiche (IIa bzw. IIb) wiedergegeben sind. Die grosse Mannigfaltigkeit in der Isotopenzusammensetzung erklärt sich durch einen entsprechend grossen Variationsbereich im H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>- bzw. C<sup>13</sup>O<sub>2</sub>-Gehalt der kalkabscheidenden Wässer sowie durch die möglichen grossen Unterschiede der Abscheidungstemperaturen. Die in der Kälte ausgeschiedenen Karbonate der Bereiche IIa und IIb unterscheiden sich gemäss Figur 17 vor allem durch ihren C<sup>13</sup>-Gehalt. Bei den Quelltuffen von IIa war relativ C<sup>13</sup>-reiches CO<sub>2</sub> aus dem Erdinnern zugegen, bei den Kalksintern von IIb dagegen hauptsächlich C<sup>13</sup>-armes CO<sub>2</sub> organischer Herkunft.

Kluftkarbonate sind in Gesteinshohlräumen, die hauptsächlich in der Spätphase orogenetischer Vorgänge entstanden, aus unterirdisch zirkulierenden Lösungen bei erhöhter Temperatur ausgeschieden worden. Die durchgeföhrten Isotopenanalysen liefern zwei deutlich getrennte Variationsbereiche IIIa bzw. IIIb in Figur 17. Die Kluftkarbonate aus karbonatarmen alpinen Gneisen (Bereich IIIa) zeigen im Mittel einen extrem niedrigen Gehalt an schweren Isotopen, der sich mit den bisher geschätzten Bildungstemperaturen von etwa 80—350° gut vereinbaren lässt. Für diesen Fall musste der H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>-Gehalt der Kluftlösungen ungefähr demjenigen von normalem Süßwasser entsprochen haben und wurde offenbar durch das O-Isotopenaustauschgleichgewicht mit dem umgebenden Gneis diktiert. Der niedrige C<sup>13</sup>-Gehalt wird durch die Zufuhr von magmatischem CO<sub>2</sub> interpretiert. Der höhere Gehalt an C<sup>13</sup> und insbesondere O<sup>18</sup> in den Kluftkarbonaten aus Bündnerschiefern und Kalken (Bereich IIIb) wird vor allem auf den höhern O<sup>18</sup>- (bzw. C<sup>13</sup>-) Gehalt des umgebenden Karbonatgesteins und damit der durchtretenden Lösungen, z. T. auch auf wesentlich tiefere Abscheidungstemperaturen zurückgeführt.

An einem grossen Kluftcalcit aus dem Jura wird gezeigt, dass die Isotopenanalyse von aufeinanderfolgenden Wachstumszonen Aufschlüsse über die stattgehabten zeitlichen Veränderungen der Ausscheidungsbedingungen liefern kann.

Die intrusiven Karbonate, die im Verlaufe oder in der Folge magmatischer Tätigkeit gebildet wurden, sind in Figur 17 ebenfalls in zwei Bereiche aufgeteilt und zwar in die bei der Intrusion basischer Magmen zuweilen entstehenden Karbonatite (IV a) und in die spätmagmatischen, meist hydrothermalen Bildungen (IV b). Die Isotopenzusammensetzung der Karbonatite lässt sich im allgemeinen mit dem postulierten magmatischen Ursprung vereinbaren, liefert aber keinen sicheren Anhaltspunkt für diesen. Die beobachteten Häufigkeitsvariationen werden für verschiedene Karbonatit-Vorkommen, insbesondere für dasjenige von Alnö diskutiert. Für die spätmagmatischen Karbonatbildung lässt die Isotopenzusammensetzung ebenfalls keine genaueren Rückschlüsse auf die Bildungsbedingungen zu.

Die metamorphen Karbonate belegen in Figur 17 einen ausgedehnten Variationsbereich (V), der sich von den nichtmetamorphen, marinen Kalksedimenten bis zu den Kluftkarbonaten (III a) erstreckt. Die Metamorphose ist also praktisch stets von einer mehr oder weniger ausgeprägten Abnahme des  $O^{18}$ - bzw.  $C^{13}$ -Gehaltes begleitet, für deren Grösse vor allem die Menge und Isotopenzusammensetzung des  $CO_2$ -haltigen Wassers massgebend war, welches die Karbonate während der Umkristallisation durchsetzte und mit ihnen austauschte. Im wesentlichen handelte es sich dabei um dieselben Lösungen, aus welchen auch die Abscheidung der Kluftkarbonate erfolgte. Dementsprechend besitzen dünne Marmorlagen und Kalklinsen in Gneis zufolge des vollständigen Austausches praktisch denselben niedrigen  $O^{18}$ - bzw.  $C^{13}$ -Gehalt wie die entsprechenden Kluftkarbonate. Dagegen zeigen kontaktferne Marmorproben aus mächtigen Kalkvorkommen fast immer die nahezu unveränderte Isotopenzusammensetzung der ursprünglichen, marinen Kalksedimente. Allgemeine Beziehungen zwischen Isotopenzusammensetzung einerseits, Chemismus, Metamorphosegrad und Alter andererseits sind nicht feststellbar. Für die Isotopenzusammensetzung eines metamorphen Karbonates erweist sich also vor allem die Isotopenzusammensetzung seiner Umgebung und die Wegsamkeit für die den Isotopenaustausch vermittelnden Lösungen (während der Metamorphose) als massgebend.

Diese Erkenntnisse werden auf Grund der Isotopenanalyse zahlreicher Karbonatproben aus geologisch gut untersuchten Gebieten wie Simplontunnel, Simplongebiet, Tessiner Penninikum u. a. gewonnen und bestätigt. Obschon die Ergebnisse dieser ersten Untersuchung noch keine quantitativen Rückschlüsse auf die Metamorphosebedingungen zulassen, vermittelt die Isotopenanalyse der metamorphen Karbonate doch bereits interessante, nach andern Methoden nicht erhältliche Einblicke in die

bei der Metamorphose wirksam gewesene, recht unterschiedliche Durchsetzung der Gesteine mit endogenem Wasser und CO<sub>2</sub>.

Ein Gesamtüberblick über die Ergebnisse dieser ersten allgemeinen Untersuchung zeigt, dass die Isotopenanalyse von natürlichen Karbonaten in vielen Fällen zu interessanten Aussagen über deren Entstehung führen kann. Die z. T. noch sehr mangelhafte Sicherheit und Genauigkeit dieser Aussagen liesse sich durch eine geeignete Fortführung der Untersuchungen wesentlich verbessern. Von grossem Wert wäre zunächst die experimentelle Sicherstellung der massgebenden Isotopen-Austauschgleichgewichte bis zu möglichst hohen Temperaturen unter Einbezug des O<sup>18</sup>-Austausches mit Silikaten; ferner beispielsweise die parallele Untersuchung des relativen O<sup>18</sup>-Gehaltes in Karbonaten und Silikaten aus geeigneten Kontaktzonen.

### Literaturverzeichnis

- BAERTSCHI, P. (1950): Nature 166, p. 112.  
 — (1951): Nature 168, p. 288.  
 — (1952): Helv. Chim. Acta 35, pp. 1030—1035.  
 — (1953a): Helv. Chim. Acta 36, pp. 773—781.  
 — (1953b): Helv. Chim. Acta 36, pp. 1352—1369.  
 BOWEN, N. L. (1940): J. of Geol. 48, p. 225.  
 CRAIG, H. (1953): Geoch. et Cosmochimica Acta 3, pp. 53—92.  
 — (1954): J. of Geol. 62, pp. 115—149.  
 DALY, R. A. (1925): J. of Geol. 33, pp. 659—684.  
 DANSGAARD, W. (1952): Geochim. et Cosmochim. Acta 3, pp. 253.  
 DAVIES, K. A. (1947): Econ. Geol. 42, p. 137.  
 DIXEY, F., SMITH, W. C. and BISSET, C. B. (1937): Bull. Geol. Surv. Nyassaland 5, p. 1.  
 DOLE, M. and SLOBOD, L. (1940): J. Am. Chem. Soc. 62, p. 471.  
 v. ECKERMANN, H. (1948): The alcaline district of Alnö, Sver. Geol. Undersökn. Ser. Ca 36, p. 1.  
 v. ECKERMANN, H., v. UBISCH, H. und WICKMAN, F. E. (1952): Geochim. et Cosmochim. Acta 2, pp. 207—210.  
 EMILIANI, C. and EPSTEIN, S. (1953): J. of Geol. 61, p. 171.  
 EPSTEIN, S., BUCHSBAUM, R., LOEWENSTAM, H. and UREY, H. C. (1951): Bull. Geol. Soc. Am. 62, p. 417.  
 — (1953): Bull. Geol. Soc. Am. 64, p. 1315.  
 EPSTEIN, S. and LOEWENSTAM, H. (1953): J. of Geol. 61, p. 424.  
 EPSTEIN, S. et MAYEDA, T. (1953): Geochim. et Cosmochim. Acta 4, p. 213.  
 ESKOLA, P.: zitiert nach RANKAMA and SAHAMA (1952).  
 GRAETER, P. (1951): Schweiz. Min. Petr. Mitt. 29, p. 361—483.  
 GRÜTTER, O. (1929): Verh. Natf. Ges. Basel 40, p. 79.  
 GÜNTHER, A. (1946): Geologisches Gutachten über die Marmore des Valle di Peccia, Basel 1946.

- (1954): Schweiz. Min. Petr. Mitt. 34, p. 1.
- HASLER, P. (1949): Schweiz. Min. Petr. Mitt. 29, p. 50.
- INGERSON, E. (1953): Bull. Geol. Soc. Am. 64, p. 301.
- JEFFERY, P. M., COMPTON, W., GREENHALGH, D. and DE LAETER, J. (1955): Geochim. et Cosmochim. Acta 7, p. 255.
- KOENIGSBERGER, J.: zitiert nach NIGGLI, P., KOENIGSBERGER, J. und PARKER, R. L.: Die Mineralien der Schweizer Alpen, Vol. 2, 4. Teil, B. Wepf, Basel 1940.
- LANDERGREN (1954): Deep-sea Research 1, p. 98.
- LARSEN, E. S. (1942): U. S. Geol. Surv., Prof. paper 197-A.
- LOEWENSTAM, H. A. and EPSTEIN, S. (1954): J. of Geol. 62, p. 207.
- MARS, K. E. (1951): J. of Geol. 59, p. 131.
- MCCREA, J. M. (1950): J. of Chemical Physics 18, p. 849.
- MURPHEY, B. F. and NIER, A. O. (1941): Phys. Rev. 59, p. 771.
- NIER, A. O. and GULBRANSEN, E. A. (1939): J. Am. Chem. Soc. 61, p. 697.
- PREISWERK, H. (1913): Verh. Natf. Ges. Basel, 24, p. 1.
- SCHMIDT, C. (1908): Die Geologie des Simplongebirges und des Simplontunnels, Rektoratsprogramm 1906/1907, Verl. Reinhard, Basel 1908.
- SCHMIDT, C., PREISWERK, H. und STELLA, A. (1908): Geol. Karte der Simplongruppe, Beitr. XXVI.
- SCHWANDER, H. (1953): Geochim. et Cosmochim. Acta 4, p. 261.
- RANKAMA, K. (1954): Isotope Geology. Pergamon Press, London.
- RANKAMA, K. and SAHAMA, TH. G. (1952): Geochemistry, The University of Chicago Press.
- SILVERMAN, S. R. (1951): Geochim. et Cosmochim. Acta 2, p. 26.
- SHAND, S. J. (1921): Trans. Geol. Soc. S-Africa 24, p. 111.
- SMITH, W. C. (1953): Bull. Brit. Mus. Mineralogy 1, p. 97.
- TEIS, R. V. (1950): Dokl. Akad. Nauk USSR 56, p. 391.
- THODE, H. G., WANLESS, R. K. and WALLOUCH, R. (1954): Geochim. et Cosmochim. Acta 5, p. 286.
- UREY, H. C. (1947): J. Chem. Soc., p. 562.
- UREY, H. C., LOEWENSTAM, H. A., EPSTEIN, S. and MCKINNEY, C. R. (1951): Bull. Geol. Soc. Am. 62, p. 399.
- VINOGRADOV, A. P. und DONTSOVA, E. I. (1947): Dokl. Akad. Nauk. USSR 56, p. 391.
- WENK, E. (1953): Eclogae geol. Helv. 46, p. 9.
- WENK, E. und HALLER, J. (1953): Medd. om Grönland 111, p. 5.
- WICKMAN, F. E., BLIX, R. and v. UBISCH, H. (1952): J. of Geol. 59, p. 142.
- WICKMAN, F. E. (1952): Geochim. et Cosmochim. Acta 2, p. 243.