

Zur Methodik der Paläotemperatur-Ermittlung in Obertrias und Lias der Alpen und benachbarter Mediterran-Gebiete

Von F. FABRICIUS, H. FRIEDRICHSEN und V. JACOBSSHAGEN *)

Mit 5 Abbildungen

Abstract

After a brief review on geologic thermometry, especially on the oxygen isotope methods, the $\text{CaCO}_3/\text{H}_2\text{O}$ thermometer is explained. By this method paleotemperatures have been determined for about 200 specimens of fossils and oolites from the Alps, Hungary, and Central Italy (FABRICIUS, FRIEDRICHSEN & JACOBSSHAGEN, 1970). All data are plotted in fig. 1. In the marine shallow-water basin of the Upper Triassic (Plattenkalk, Dachsteinkalk) the mean temperature was about 25°C . During the Rhetian (Kössen Beds, Choristoceras Beds, Zlambach Marl) the sea water probably has been a little cooler. The Rhetoliasic coral reefs grew at $22,5\text{--}25^\circ\text{C}$, whereas the main facies of the Lower and Middle Liassic (Fleckenmergel, Adnet Limestone, Ammonitico rosso inferiore) have been sedimentated at $20\text{--}22,5^\circ\text{C}$. From the Lower to the Middle Lias the water temperature did not change.

The fundamental difficulties of oxygen isotopic thermometry of sediments are

1. to determinate salinities of ancient seas, which have ruled the $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ ratios of the water and of the precipitated minerals.

In our case, however, facies analysis confirms that all specimens which have been investigated came from environments of normal marine salinity.

2. to get specimens with the original $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ ratio of sedimentation within the Alpine orogenic belt of Europe.

The original aragonitic material has been calcitized in nearly every case. Nevertheless the $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ ratios did not change during this process. For the Rhetian the mean $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ -ratio of the calcitic samples were the same as of the aragonitic. If any isotopic shift did occur during diagenesis, differences should have been observed in the $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ -ratio of the various areas with a different diagenetic history. The mean temperature of the Rhetoliasic reef facies are even lower than the minimum temperature at which coral reefs can grow nowadays.

*) Anschriften der Verfasser: Dr. F. FABRICIUS, Institut für Geologie der Technischen Universität, D-8000 München 2, Arcis-Straße 21; Dr. H. FRIEDRICHSEN, Mineralogisches Institut der Universität, D-3550 Marburg/Lahn, Deutschhausstraße 10; Prof. Dr. JACOBSSHAGEN, Geologisch-paläontologisches Institut der Freien Universität, D-1000 Berlin-33, Altensteinstraße 34 a.

A general trend of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -ratios with geologic time, as it has been described by KEITH and WEBER was not observed.

UREY (1947) konnte in einer theoretischen Arbeit über die thermodynamischen Eigenschaften der Isotope leichter Elemente zeigen, daß — insbesondere bei tiefen Temperaturen — Fraktionierungen bei Gleichgewichtseinstellungen erfolgen. Nachdem NIER (1947) ein empfindliches Meßverfahren zur Bestimmung des $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisses an Gasen entwickelt hatte und McCREA (1950) und EPSTEIN et al. (1953) Isotopenfraktionierungen an marinen Kalken nachweisen konnten, hat die Sauerstoffisotopenchemie ein weites Anwendungsgebiet in den Geowissenschaften gefunden.

Aus der Verteilung der Sauerstoffisotope ^{16}O und ^{18}O zwischen kongenetischen Phasen kann man Bildungstemperaturen — oder besser die Temperaturen der letzten Gleichgewichtseinstellung — berechnen. Es ist auf diese Weise gelungen, Bildungstemperaturen verschiedener Gesteine über den gesamten für die Geologen und Mineralogen wichtigen Temperaturbereich von $+1300^\circ\text{C}$ bis 0°C zu bestimmen, mit einer theoretischen Genauigkeit von $\pm 0,3^\circ\text{C}$ bei $\sim 25^\circ\text{C}$ über $\pm 10^\circ\text{C}$ bei $\sim 700^\circ\text{C}$ bis $\pm 50^\circ\text{C}$ bei $\sim 1200^\circ\text{C}$.

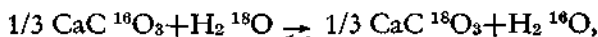
Bevor nun das Thermometer, das für unsere Messungen angewandt wurde, genauer erläutert wird, soll zunächst allgemein etwas über geologische Thermometrie gesagt werden. Hat man im Gestein zwei Phasen A und B (zwei Minerale) vorliegen, die irgendwann einmal miteinander im Gleichgewicht gestanden haben, etwa dadurch, daß sie gemeinsam (kogenetisch) aus einer Schmelze oder Lösung auskristallisiert sind, so haben sich sowohl die einzelnen Elemente als auch die Isotope der Elemente zwischen diesen Phasen in charakteristischer Weise verteilt. Die Verteilung ist abhängig von den äußeren Zustandsvariablen Druck, Chemismus und Temperatur. Anders herum: Bestimmt man durch eine Analyse die Zusammensetzung der Phasen A und B, so kann man aus der Analyse das Drucktemperatur-Paar berechnen, bei der diese Phasen zuletzt miteinander im Gleichgewicht gestanden haben.

Für die geologische Thermometrie haben sich die Sauerstoffisotopen-Thermometer als äußerst praktikabel erwiesen aus folgenden Gründen:

1. Sauerstoff ist in den meisten Mineralien enthalten, so daß praktisch jedes Mineral für die Isotopen-Thermometrie herangezogen werden kann.
2. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Thermometer sind unabhängig von den anderen Zustandsvariablen (Druck etc.).
3. Sauerstoffisotopen-Thermometer sind insbesondere unabhängig vom Gesamtchemismus, solange die Phasen, an denen gemessen wird, in ihrer chemischen Zusammensetzung bekannt sind.

Für Paläotemperatur-Messungen hat man versucht, drei Thermometer anzuwenden, das $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Thermometer, das $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2/\text{H}_2\text{O}$ -Thermometer und das $\text{CaCO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Thermometer. Wir haben bei unseren Messungen das Calciumcarbonat/Wasser-Thermometer angewandt, das im folgenden kurz erläutert werden soll.

Ausgehend von der Isotopen-Austauschreaktion, die in der folgenden Weise geschrieben werden kann.



gilt für die Reaktion die Gleichgewichtskonstante

$$k_1 = \frac{[\text{CaC } ^{18}\text{O}_3]^{1/3} [\text{H}_2 \text{ } ^{16}\text{O}]}{[\text{CaC } ^{16}\text{O}_3]^{1/3} [\text{H}_2 \text{ } ^{18}\text{O}]}$$

Wird pro Formel-Umsatz ein Sauerstoff ausgetauscht, so ist k_1 gleich α , dem Fraktionierungsfaktor

$$k_1 = \alpha = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) \text{ CaCO}_3}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}) \text{ H}_2\text{O}}$$

α ist nur abhängig von der Temperatur:

$$\ln \alpha = 2.78 \cdot 10^6 \cdot T^{-2} - 3.39$$

Kennt man das $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis des Calcits und des Wassers, so kann α berechnet werden und somit die Temperatur.

Bei fossilen Karbonat-Gesteinen ist aber das koexistierende Wasser nicht mehr fassbar. Man geht daher bei Paläotemperatur-Bestimmungen von der Voraussetzung aus, daß das Meerwasser im Laufe der Erdgeschichte immer dieselbe Isotopen-Zusammensetzung gehabt hat wie heute, was keineswegs bewiesen, aber sehr wahrscheinlich ist (CLAYTON & EPSTEIN, 1958; COMPTON, 1960; DEGENS, 1968). Eine entgegengesetzte Vorstellung hat aber z. B. PERRY (1967) zur Diskussion gestellt.

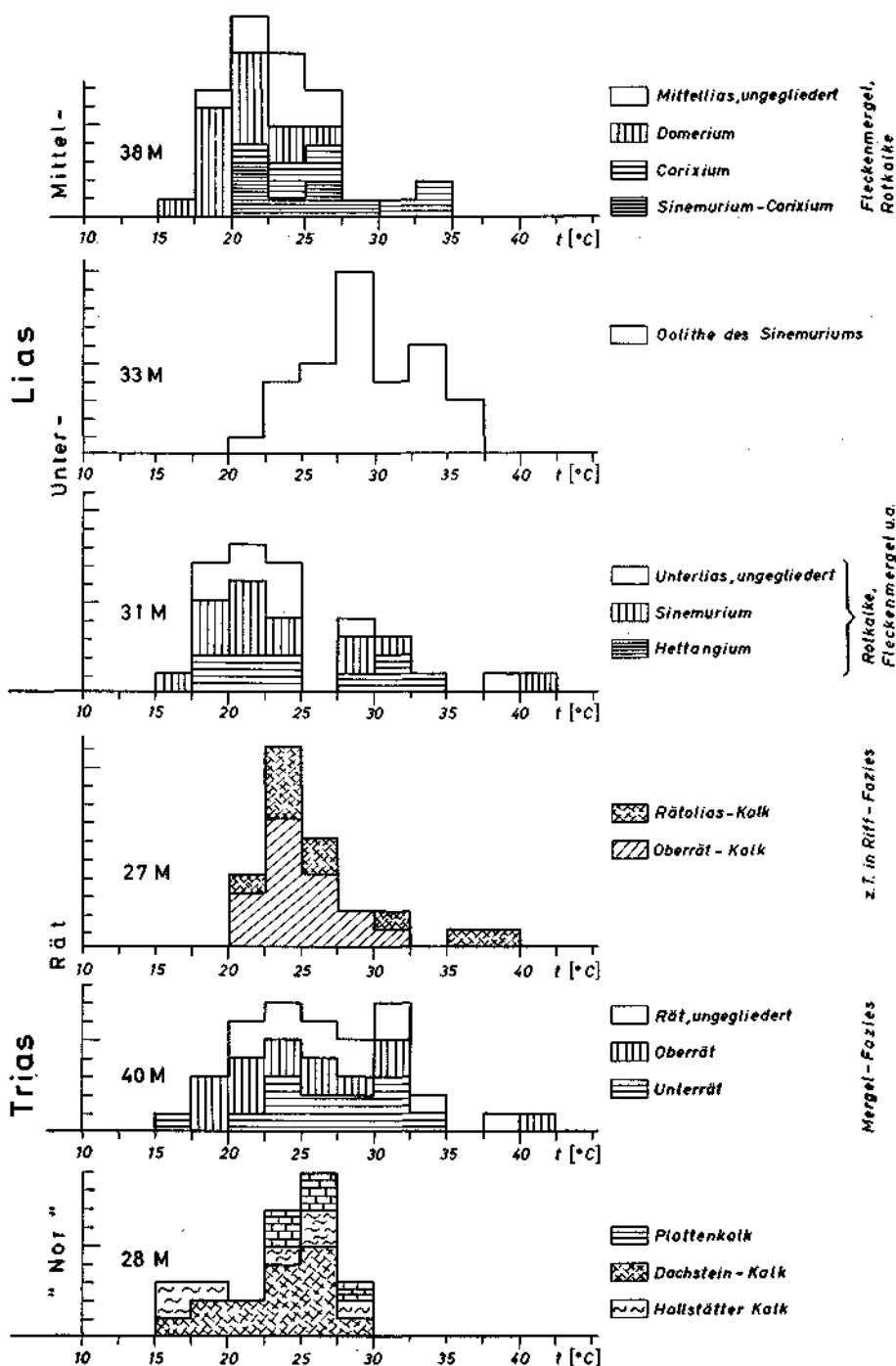
Eine weitere analytische Vereinfachung nehmen wir vor, indem wir nicht den gesamten Sauerstoff der Kalke messen, sondern nur den Teil, der sich als CO_2 mit 100%iger Phosphorsäure abtrennen läßt. Dadurch wird das analytische Verfahren einfach, und wir können in kurzer Zeit eine große Anzahl von Proben aufschließen.

Wendet man dieses Verfahren an und setzt man weiterhin voraus, daß sich das Meerwasser im $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis nicht geändert hat, so gilt nach EPSTEIN et al. (1953) folgende Beziehung zwischen dem $\delta \text{ } ^{18}\text{O}$ -Wert und der Temperatur:

$$t = 16.5 - 4.3 \delta + 0.14 \delta^2$$

Hier ist δ die Abweichung des $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Gehaltes von einem Standard (PDB 1), die folgendermaßen definiert ist:

Abb. 1. Paläotemperaturen aus Obertrias und Lias der Alpen und benachbarter alpidischer Orogen-Gebiete. Die Fläche eines Feldes der Legende repräsentiert jeweils einen Meßwert (M). Paleotemperatures of Upper Triassic and Liassic specimens from the Alps and surrounding areas of the Mediterranean belt. M = number of data.



$$\delta^{18}\text{O} = \frac{\frac{[^{18}\text{O}]}{[^{16}\text{O}]} \text{ Probe} - \frac{[^{18}\text{O}]}{[^{16}\text{O}]} \text{ Standard}}{\frac{[^{18}\text{O}]}{[^{16}\text{O}]} \text{ Standard}} [\%]$$

Das Ziel unserer derzeitigen Untersuchungen besteht darin, die Klima-Entwicklung in Obertrias und Jura in einem stratigraphisch gut bekannten Ausschnitt der Tethys-Geosynklinale zu verfolgen. Erste Ergebnisse für die Zeit vom Nor bis zum Mittellias und ihre Deutung wurden bereits publiziert (FABRICIUS, FRIEDRICHSSEN & JACOBSHAGEN, 1970). Unsere Obertrias-Proben wurden in den nördlichen Ostalpen zwischen Rhein und Enns aufgesammelt, das Lias-Material im wesentlichen ebenfalls; es wurde aber durch 25 Proben aus den Westalpen, den Südalpen, den ungarischen Mittelgebirgen und dem Zentralapennin ergänzt. Alle bisher gewonnenen Paläotemperatur-Daten — insgesamt nunmehr 197 — sind in Abb. 1 nach Alter und Fazies unterschieden in Histogrammen dargestellt. Daraus wird gefolgert, daß in dem Flachmeer-Bereich des Nor (Plattenkalk, Dachsteinkalk) die Wassertemperaturen um 25° C gelegen haben dürften, für die Mergelfazies des Rät (Kössener Schichten, Choristoceras-Mergel, Zlambach-Schichten) lagen sie vermutlich etwas darunter, mit Sicherheit aber für die Korallenriff-Fazies des Rätolias (mit 22,5—25° C nahe der Untergrenze der Lebensmöglichkeiten heutiger Riff-Korallen!). Für die weitverbreiteten Fazies des Unter- und des Mittel-Lias, die Fleckenmergel und Rotkalk (Adneter, Hierlatz-Kalk, Ammonitico rosso) ergaben sich noch tiefere Wassertemperaturen (20—22,5° C). Eine Erwärmung vom Unterlias zum Mittellias, die von FABRICIUS, FRIEDRICHSSEN & JACOBSHAGEN (1970 : 822) angenommen worden war, ließ sich bei Vergrößerung der Probenzahl nicht bestätigen. Ob der Temperatur-Abfall vom Rätolias-Riffkalk zur Fleckenmergel- und Rotkalk-Entwicklung des Unteren und Mittleren Lias bathymetrisch oder im Sinne einer Klima-Verschlechterung zu deuten ist, bleibt vorläufig offen. Die Verfasser neigen zur zweiten Deutungsmöglichkeit. Die relativ hohen Paläotemperaturen der Unterlias-Oolithe (Häufung bei 27,5—30° C) wären dann lediglich als die Wassertemperaturen der wärmeren Jahreszeiten zu verstehen, in denen die Ooide wachsen konnten. Wenn sie als Jahresmittel angesehen würden, wäre schwerlich einzusehen, warum in den Oolith-Arealen des Sinemuriums keine Riffe mehr gewachsen sind.

Details der massenspektrometrischen Analyse, der erdgeschichtlichen Problematik und der paläoklimatologischen Interpretation unserer Daten sind unserer erwähnten Arbeit zu entnehmen. Hier sei vor allem der von uns beschrittene methodische Weg kritisch erläutert:

Wenn man $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auf das Paläoklima hin interpretieren will, so muß beachtet werden:

1. Bei marinen Proben muß der Salzgehalt des Meerwassers zur Ausscheidungszeit der Karbonate bekannt sein; denn nach EPSTEIN & MAYEDA (1953) ist der ^{18}O -Gehalt des Meerwassers der Salinität proportional, und zwar ergibt sich nach EPSTEIN (1959) aus einer Abweichung des Salzgehaltes um 1‰ eine

Temperatur-Differenz von 1°C . Bei unseren Proben ist Brackwasser-Milieu nach der Fossilführung der Fundschichten durchweg auszuschließen. An hypersaline Verhältnisse wäre zwar in einigen Fällen zu denken (Plattenkalk, Unterlias-Oolithe), doch sprechen in beiden Fällen die relativ hohen Paläotemperaturen nicht dafür.

2. Um den generellen Klimaverlauf einer Zeitspanne von einigen Zehner Millionen Jahren zu fassen, muß man sowohl die Resultate kurzzeitiger Klimaschwankungen als auch lokaler paläogeographischer Faktoren möglichst eliminieren; das kann nur bei relativ großen Probenzahlen aus einem nicht zu eng begrenzten Areal wenigstens in Annäherung erreicht werden. Um dennoch nur Vergleich-

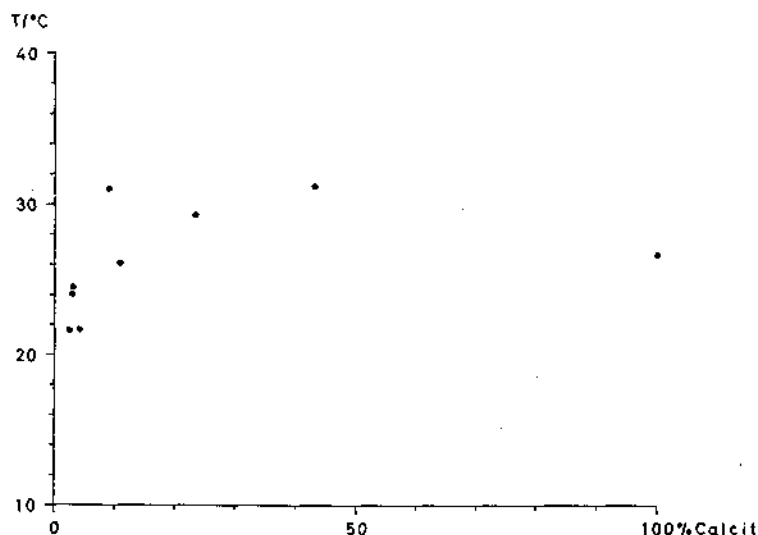


Abb. 2. Calcitisierung und Paläotemperaturen bei vorwiegend aragonitischen Fossil-Resten aus rätischen Zlambach-Mergeln (Werte von KALTENEGGER, 1967).

Calcitization versus paleotemperatures of mainly aragonitic fossils from Rhetian Zlambach Marls (data from KALTENEGGER, 1967).

bares zu kombinieren, muß die Probennahme auf bestimmte, gut auszudeutende Fazies konzentriert werden.

3. Es muß sichergestellt sein, daß das ursprüngliche $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis nicht durch diagenetische Prozesse verschoben wurde. Gerade mit solchen Veränderungen ist besonders zu rechnen, zumal in einem Orogen. Diagenetische Veränderungen werden in den meisten Fällen den $\delta^{18}\text{O}$ -Wert herabsetzen, d. h. die Paläotemperaturen gegenüber dem primären Wert erhöhen. Das geschieht einerseits bei Isotopen-Austausch mit ^{18}O -ärmeren festländischen Wässern, andererseits bei Sammelkristallisation unter erhöhten Temperaturen. Daher sind bei einer Probenreihe aus der gleichen Fundschicht und vom gleichen Fundort die niedrigsten Paläotemperaturen am wahrscheinlichsten.

Um diagenetischen Verfälschungen möglichst aus dem Wege zu gehen, wurden nur solche Proben analysiert, die auch bei starken Lupen-Vergrößerungen noch

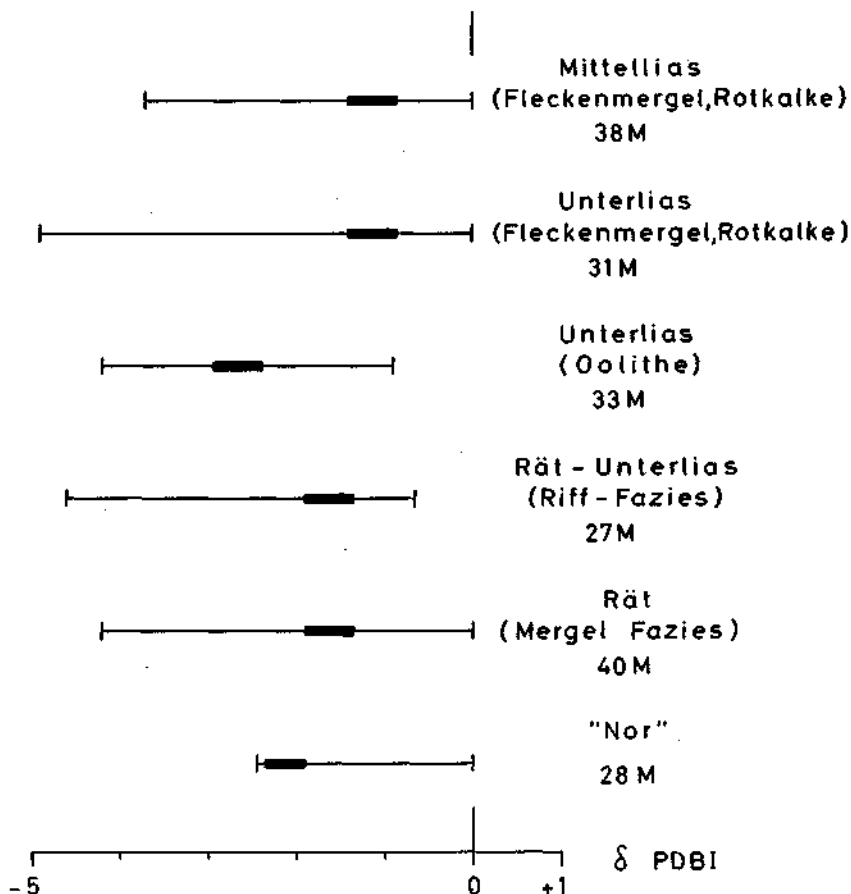


Abb. 3. Variation der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte unserer Proben.
Variation of $\delta^{18}\text{O}$ of our specimens.

keine Spuren von Sammelkristallisation erkennen ließen. Dennoch ergab die röntgenographische Phasen-Analyse für nahezu alle Proben, die ursprünglich aus dem metastabilen Aragonit bestanden haben müssen, ausschließlich Calcit; die Inversion in die stabile Phase hat also nicht zu auffälliger Kornvergrößerung geführt. Primär ausgeschiedenes Calciumcarbonat könnte sich demnach allenfalls in den ursprünglich calcitischen Fossilresten erhalten haben (z. B. Belemniten), denen deshalb eine größere Signifikanz zuzumessen wäre.

Nach heutiger Kenntnis ist die Umwandlung von Aragonit in Calcit nur über eine Lösungsphase möglich (FÜCHTBAUER & MÜLLER, 1970 : 361). Dieser Prozeß muß aber nicht notwendigerweise bei erhöhten Temperaturen ablaufen und das lösende Wasser muß in seiner Isotopen-Zusammensetzung nicht unbedingt vom Meerwasser verschieden gewesen sein (in diesen beiden Fällen müßte sich das $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis neu einstellen). Schon aus den Messungen KALTENEGGERS (1967) an ursprünglich aragonitischen Fossilien aus derselben Fundschicht und

vom selben Fundort ergibt sich keine klare Relation zwischen den Paläotemperaturen und dem Anteil an diagenetisch neugebildeten Calcit (Abb. 2), wenn auch die Proben mit wenig Calcit meist niedrige Paläotemperaturen geliefert haben. Offenbar kann die Calcitisierung auch isochemisch in Bezug auf die Sauerstoff-Isotopen verlaufen, was bedeuten könnte: bald nach der Sedimentation noch unter dem Einfluß des Meerwassers bzw. eines demgegenüber isotopisch nicht veränderten Porenwassers. Bei unserem Material liegt der ^{18}O -Gehalt durchwegs nahe beim Standard und entspricht damit etwa heutigem Meerwasser (Abb. 3). Die auf relativ wenigen Messungen beruhenden Daten-Zusammenstellungen von CLAYTON & DEGENS (1959) und KERTH & WEBER (1964), aus denen eine ziemlich

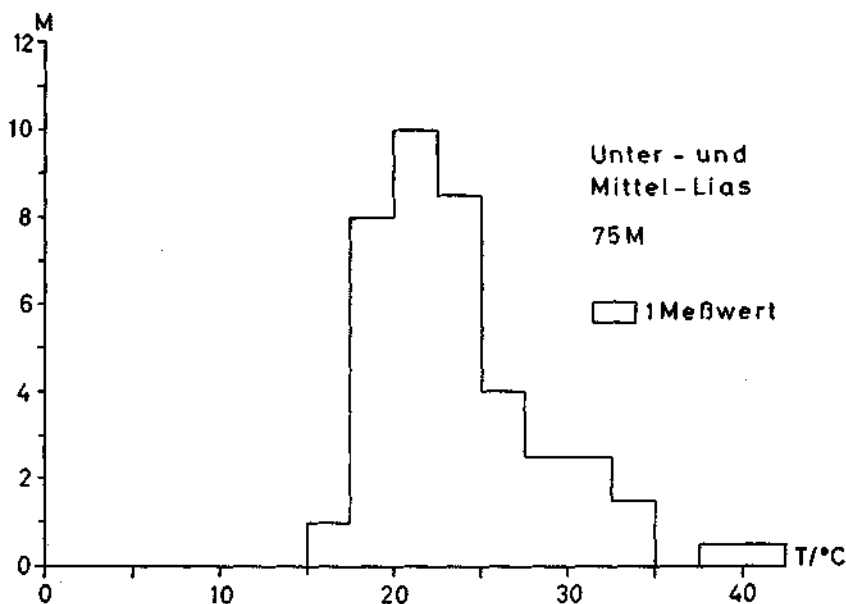


Abb. 4.
Paläotemperatur-Verteilung für die liassischen Fleckenmergel und Rotkalksteine (75 Meßwerte).
Paleotemperature distribution for the main facies of the alpine Lias (Fleckenmergel, red nodular limestones).

kontinuierliche Abnahme des ^{18}O -Gehalts in karbonatischem Material mit zunehmendem Alter der Proben zu entnehmen ist, sind also nicht generell gültig.

Trägt man unsere Daten nach Alter und Fazies getrennt in Histogrammen auf (Abb. 1), so ergeben sich durchweg ausgeprägte Häufungen in denjenigen Temperatur-Bereichen, wo schon nach der Fazies-Beurteilung mit großer Wahrscheinlichkeit die primären Bildungs-Temperaturen zu suchen sind. Diese Häufungen nehmen mit zunehmender Probenzahl eine charakteristische Gestalt an: Steiler Abfall zur kühleren, flacherer zur wärmeren Seite der Temperatur-Skala (Abb. 4). Es liegt nahe zu vermuten, daß eine ursprünglich symmetrische Temperatur-Verteilung durch diagenetische Verschiebungen zum Wärmeren verzerrt worden ist.

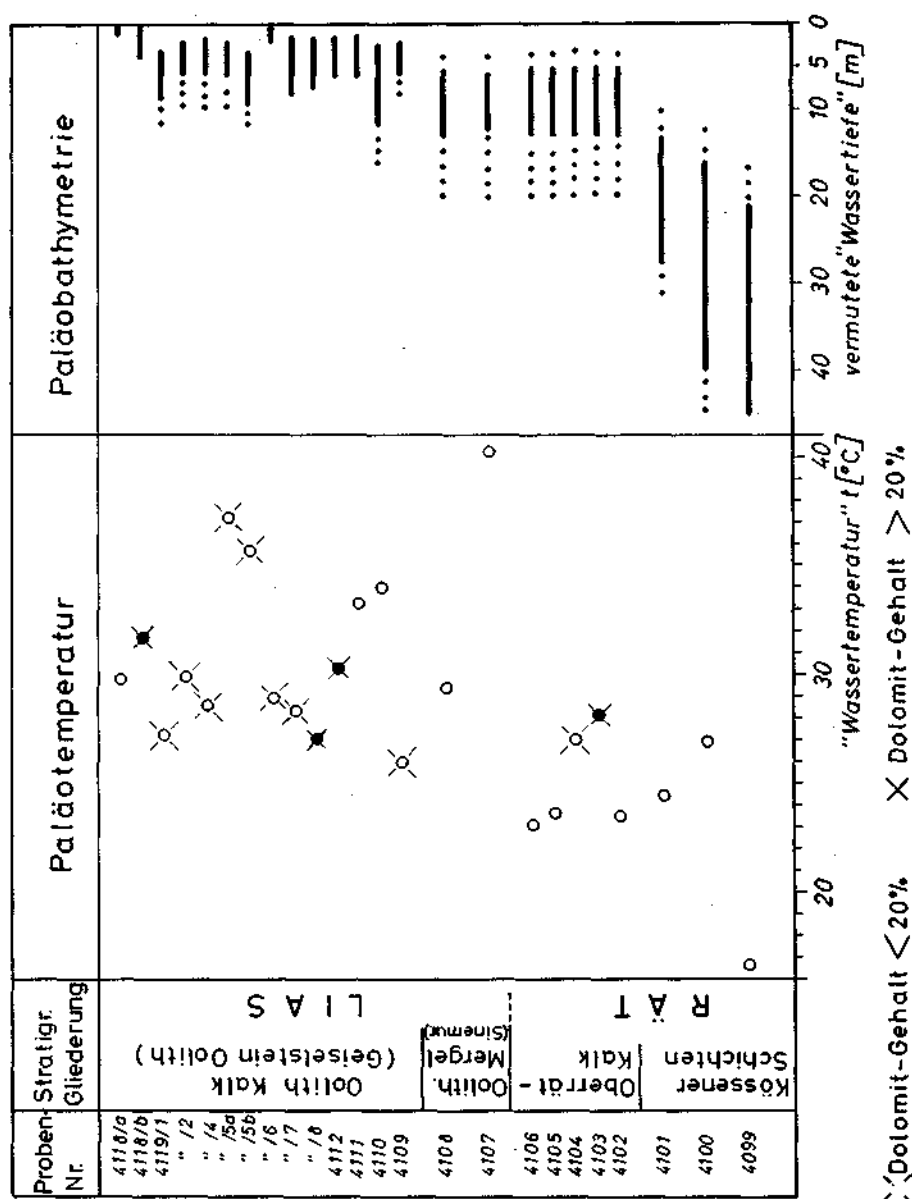


Abb. 5. Paläotemperaturen und -bathymetrie im Profil Kenzenkopf, Ammergauer Alpen. Vollkreise: Gesteine, Hohlkreise: Fossilien.

Paleotemperatures versus paleobathymetrical estimations of the facies in the Kenzenkopf section (Ammergau Alps, Bavaria). Black: rock specimens, white: fossils.

Diese Paläotemperatur-Maxima können nicht zufällig sein. Sie als Produkte der Diagenese zu werten, ist schon deshalb sehr unwahrscheinlich, weil in dem sehr großen und tektonisch unterschiedlich gebauten Areal, aus dem die Proben stammen, die Diagenese nicht überall genau gleich verlaufen sein kann. Dazu kommt weiter, daß z. B. das Maximum der Paläotemperaturen der rätischen Mergel genau in dem Bereich von KALTENEGGERS Proben mit hohem Aragonit-Gehalt liegt (vgl. FABRICIUS, FRIEDRICHSEN & JACOBSSHAGEN, 1970, Abb. 5), und die ausgeprägte Häufung der Daten aus den Rätolia-Riffkalken mit 22,5 bis 25° C gibt gerade einen Temperatur-Bereich an, der ohnedies tief — d. h. nur wenig über den minimalen Ansprüchen heutiger Riff-Korallen an die mittlere Jahrestemperatur im Meerwasser (Optimum bei 25—29° C) — liegt. Auch das Haupt-Maximum für die Unterlias-Oolithe bei 27,5—30° C muß von der Fazies her als wahrscheinlich angesehen werden. Dafür sprechen überdies die in Abb. 5 zusammengestellten Paläotemperaturen aus dem Profil Kenzenkopf (Ammergauer Alpen) im Vergleich mit den bathymetrischen Schätzungen, die sich aus der Fazies-Analyse des Proben-Materials ergaben (vgl. FABRICIUS, 1967, Abb. 3 a). Der allmählichen Verflachung des Meeres von den rätischen Kössener Schichten über oberrätischen Riffkalk zu den Oolithen des Unterlias entspricht eine Aufstiegtendenz der Paläotemperaturen bei gewissen Streuungen einzelner Proben.

Wir sind daher der Ansicht, daß die von uns ermittelten Paläotemperatur-Maxima die primären Wasser-Temperaturen zur Zeit der Karbonat-Sedimentation noch überliefert haben, obwohl fast alle ursprünglich aragonitischen Proben diagenetisch in Calcit umgewandelt worden sind. Die Diagenese ist aber offenbar isochemisch in Bezug auf die Sauerstoff-Isotope erfolgt. Wie das möglich ist, muß vorläufig offen bleiben.

Um dem Mechanismus der Umwandlung auf die Spur zu kommen, sind weitere Untersuchungen zur Diagenese an unseren Proben, z. B. Bestimmung der Sr-Gehalte, geplant.

Die kürzlich noch von STAHL & JORDAN (1969) betonte, sehr weit verbreitete Ansicht, daß Paläotemperatur-Bestimmungen mit dem $\text{CaCO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Thermometer nur bei aragonitischen Proben oder an primär calcitischem Material, welches zusammen mit Aragonit gefunden wurde, sinnvoll sei, gilt nach unserer Ansicht nicht prinzipiell, sondern nur dann, wenn aus wenigen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten sichere Schlüsse gezogen werden sollen.

Literatur

- CLAYTON, R. N., & DEGENS, E. T.: The use of carbon and oxygen isotope analyses for the differentiation of fresh-water and marine sediments. — Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 43; 890—897, Tulsa (Oklahoma) 1959.
- CLAYTON, R. N., & EPSTEIN, S.: The relationship between $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ ratios in coexisting quartz, carbonate, and iron oxides from various geological deposits. — J. Geol. 66; 352—373, Chicago 1958.
- COMPSTON, W.: The carbon isotopic compositions of certain marine invertebrates and coals from the Australian Permian. — Geochimica et cosmochimica Acta 18; 1—22, London 1960.
- DEGENS, E. T.: Geochemie der Sedimente, 282 S., Stuttgart (Enke) 1968.

- EPSTEIN, S.: The variation of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio in nature and some Geologic implications, in: ABELSON, P. H.: *Researches in Geochemistry*, N. Y. 1959.
- EPSTEIN, S., & MAYEDA, T.: The variations in ^{18}O content of water from natural sources, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 31, 181—214, London 1953.
- EPSTEIN, S., BUCHSBAUM, R., LOWENSTAM, H., & UREY, H. C.: Revised carbonate-water isotopic temperature scale. — *Bull. geol. Soc. Amer.*, 64; 1315—1326, Baltimore 1953.
- FABRICIUS, F., FRIEDRICHSEN, H., & JACOBSHAGEN, V.: Paläotemperaturen und Paläoklima in Obertrias und Lias der Alpen. — *Geol. Rdsch.* 59; 805—826, Stuttgart 1970.
- FÜCHTBAUER, H., & MÜLLER, G.: *Sedimente und Sedimentgesteine*. — 726 S. Stuttgart (Schweizerbart) 1970.
- KALTENEGGER, W.: Paläotemperatur-Bestimmungen an aragonitischen Dibranchiaten-Rostren der Trias. — *Naturwissenschaften*, 54 (19); 515, Heidelberg 1967.
- KEITH, M. L., & WEBER, J. N.: Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils. — *Geochimica et cosmochimica Acta*, 28; 1787—1802, London 1964.
- MCCREA, J. M.: On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. — *J. chem. Phys.* 18; 849—857, 1950.
- NIER, A. O.: A mass spectrometer for isotope and gas analysis. — *Rev. Sci. Instr.* 18; 398—411, 1947.
- PERRY, EUGENE P. jr.: The oxygen isotope chemistry of ancient cherts. — *Earth and planetary Sci. letters*, 3; 62—66, Amsterdam 1967.
- STAHL, W., & JORDAN, R.: General considerations on isotopic paleotemperature determinations and analyses on jurassic ammonites. — *Earth planet. Sci. letters* 6; 173—178, Amsterdam 1969.
- UREY, H. C.: The thermodynamic properties of isotopic substances. — *J. chem. Soc. London* 1947; 562—581, London 1947.