

Kritische Bemerkungen zur Verwendung von relativen Isotopenverhältnissen (δ - und ε -Werte)

Critical remarks on the use of relative
isotope ratios (δ - and ε -values)

U. KLÖTZLI

mit 4 Abbildungen und 2 Tabellen

Schlüsselwörter:

Isotopengeologie
Fehlerberechnung
rel. Isotopenverhältnisse

Keywords:

Isotope geology
rel. isotope ratios
error calculation

Adresse des Autors:
Address of the author:

Dr. Urs Klötzli
Institut für Geologie der Universität Wien
Labor für Geochronologie
Objekt 214, Franz Grill Straße 9
A-1030 Wien

Inhalt

Seite

Zusammenfassung, Abstract	123
1. Einleitung	123
2. Relative Meßwerte und deren Berechnung	123
3. Abhängigkeit von relativen Meßfehlern vom Meßfehler auf absoluten Isotopenverhältnissen	123
4. Schlußfolgerungen	128
5. Literatur	128

Contents

Zusammenfassung, Abstract	123
1. Introduction	123
2. The calculation of relative data values	123
3. Dependence off relative errors from the errors on absolute isotope ratios	123
4. Conclusions	128
5. References	128

Zusammenfassung

Anhand von Bor-, Sr- und Nd-Isotopendaten wird gezeigt, welchen großen Einfluß die Art und Weise der Berechnung von Fehlern auf relativen Isotopenverhältnissen (δ - und ε -Werte) auf die Interpretation von Isotopendaten haben kann.

Bei der Umrechnung von relativen Absolutfehlern (%-Fehler) wird der Fehler auf einem Relativwert in einem unzulässigen Maß verkleinert. Die Umrechnung über Minimal- und Maximalwert eines absoluten Isotopenverhältnisses ergibt demgegenüber den richtigen Fehler auf dem δ - oder ε -Wert. Zusätzlich muß eine gewisse Asymmetrie des Fehlers festgestellt werden.

Graphische Beispiele belegen die durch verschiedene Fehlerberechnungsweisen bedingten unterschiedlichen Interpretationsmöglichkeiten von Isotopendaten.

1. Einleitung

In den Geowissenschaften ist es allgemein üblich, die Meßwerte von Isotopenanalysen nicht absolut, sondern nur relativ zu einem Referenzwert als δ - oder ε -Werte anzugeben. Das Vorgehen hat den Vorteil, daß nicht vier- oder mehrstellige Isotopenverhältnisse verglichen werden müssen, sondern daß je nach Wahl einer entsprechenden Konstanten ein idealer und übersichtlicher Zahlenbereich ausgewählt werden kann. Zum Beispiel sind auch An- und Abreicherungen von einzelnen Isotopen im Vergleich zum Referenzwert sofort durch ihr Vorzeichen zu erkennen.

Diese Arbeit soll einen kurzen Überblick über die verschiedenen gebräuchlichen Isotopensysteme geben. Näher eingegangen wird auf die Problematik einer Fehlerberechnung und -angabe, die durch Umrechnen von absoluten auf relative Meßwerte notwendig werden. Der Rechenvorgang und die bei der Umrechnung entstehenden unterschiedlichen Interpretationsmöglichkeiten werden anhand von Bor-, Strontium- und Neodymium-Daten demonstriert.

2. Relative Meßwerte und deren Berechnung

Die Abweichung vom Referenzwert in einem Isotopensystem wird folgendermaßen definiert:

$$\delta_{Probe} = ((R_{Probe} / R_{Referenzwert}) - 1) * k$$

R = Isotopenverhältnis der Massen M_2/M_1 , wobei meistens $M_2 > M_1$.

k = Konstante, normalerweise 1000

Bei der Untersuchung von stabilen Isotopen (B, O, H, C, N, S) wird meist $k = 1000$ gesetzt, die Abweichung zum Referenzwert, als sogenannter δ -Wert,

in Promille (‰) angegeben. In Systemen mit radiogen entstandenen Isotopen (z.B. in der Geochronologie: Sr, Nd, Os) und mit geringeren absoluten Schwankungen in den Isotopenverhältnissen wird $k = 10000$ gesetzt. Die Abweichung zum Referenzwert, als ε bezeichnet, muß in diesem Fall zusätzlich auf einen bestimmten Zeitpunkt (Modellalter) hin berechnet werden (Sr, Nd, Hf, Os). Blei- oder Argon-Isotopenverhältnisse werden nicht oder nur sehr selten relativ dargestellt.

Wenn $M_2 > M_1$ ist, dann sind positive δ - oder ε -Werte im Vergleich zum Referenzwert am schwereren Isotop M_2 angereichert, negative Werte dementsprechend abgereichert. Wenn $M_2 < M_1$ ist, laufen die Vorzeichen folglich umgekehrt.

Tabelle 1 zeigt eine Zusammenstellung gebräuchlicher Referenzwerte für die verschiedenen Isotopensysteme. Wichtig ist, den Unterschied zwischen Referenzwert und einem Standardwert zu beachten. Der Standardwert wird zur internen und externen Normierung oder zur Bestimmung von Reproduzierbarkeiten verwendet. Allerdings kann es vorkommen, daß Referenzwert und Standardwert ident sind, z.B. bei Bor-Messungen.

3. Abhängigkeit von relativen Meßfehlern vom Meßfehler auf absoluten Isotopenverhältnissen

Die Angabe von δ -Werten bringt allerdings nicht nur Vorteile. Infolge der nicht linearen Art der Berechnung der δ -Werte entsprechen Änderungen von absoluten Verhältnissen nicht unbedingt einer gleich großen Änderung im δ -Wert. Zur Verdeutlichung: (in den folgenden Beispielen werden die gemessenen $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ -Verhältnisse wie folgt gegeben:

$$\delta \text{ } ^{11}\text{B}/^{10}\text{B}_{Probe} \text{ (in } \text{‰}) = ((^{11}\text{B}/^{10}\text{B}_{Probe} / ^{11}\text{B}/^{10}\text{B}_{Referenzwert}) - 1) * 1000$$

$$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}_{Referenzwert} = 4.0436 \text{ (NBS-951)}$$

sinngemäß gilt das Gleiche für ε -Werte)

$$^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4.000 \longrightarrow \delta = - 10.79$$

$$^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4.020 \text{ (+ 0.5 \%)} \longrightarrow \delta = - 5.84 \text{ (+ 54.14 \%)}$$

$$^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 0.1000 \longrightarrow \delta = - 975.27$$

$$^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 0.1005 \text{ (+ 0.5 \%)} \longrightarrow \delta = - 975.15 \text{ (+ 0.013 \%)}$$

Die zwei Beispiele belegen, daß die relative Änderung eines Wertes in der „Nähe“ des Referenzwertes sehr viel größer wird als die ursprüngliche absolute Änderung (54 % gegenüber 0.5 %). Das Umgekehrte gilt für Meßwerte weit ab vom Referenzwert. Da wird die relative Änderung wesentlich kleiner (0.013 % gegenüber 0.5 %).

Tabelle 1: Zusammenstellung von gebräuchlichen Referenzwerten von in den Erdwissenschaften verwendeten Isotopensystemen.

Table 1: Table of reference values of the most often used isotopes systems in Earth sciences.

System	Standard	Verhältnis	Referenzwert	±	2σ
Wasserstoff	SMOW	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	0.0020052	±	0.00000043
Sauerstoff	SMOW	D/H	0.00015576	±	0.0000001
		$^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$	0.000373	±	0.000015
Kohlenstoff	PDB	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	0.0112372		0.0000029
Sauerstoff	PDB	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	0.0020671	±	0.00000021
		$^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$	0.000379	±	0.000015
Stickstoff	Luft	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	0.0036765	±	0.0000081
Bor	NBS-951	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	4.0436	±	0.0002
Schwefel	CDT	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	0.0450045	±	0.0000093
Strontium	BABI	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	0.69897	±	0.00003
	UR (t = 4.6 Ga)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	0.7045	±	0.0001
Neodymium	CHUR(t=0)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	0.512638*	±	?
Hafnium	CHUR(t=0)	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	0.27978	±	0.000009
Kalzium	Mantel	$^{40}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$	151.016	±	0.011

SMOW Standard Mean Ocean Water
 PDB Peedee Belemnite (Peedee Formation, South Carolina, USA)
 CDT Canyon Diablo Troilite
 BABI Basaltic Achondrite Best Initial
 UR Uniform Reservoir (t = 4.6 Ga: heute)
 CHUR Chondritic Uniform Reservoir (t = 0: Erdbildung)
 * Bei der Normierung auf $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (CHUR) = 0.7219
 ist $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (CHUR) = 0.512638.
 In USA wird häufig auf $^{143}\text{Nd}/^{142}\text{Nd}$ (CHUR) = 0.636151 normiert.
 Dann wird $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (CHUR) = 0.511847.

Dazu kommt, daß gleich große positive und negative absolute Abweichungen von einem Meßwert nicht gleich großen positiven und negativen Abweichungen vom relativen δ -Wert entsprechen:

$$^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4.000 \pm 0.020 (\pm 0.5 \%)$$

$$^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4.000 + 0.020 = 4.020 \longrightarrow \\ \delta = -5.84 (+54.14 \%)$$

$$^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4.000 - 0.020 = 3.980 \longrightarrow \\ \delta = -15.73 (-145.9 \%)$$

Im oben angeführten Beispiel wird klar, wie groß die Asymmetrie der Fehler auf den relativen Werten werden kann, dies speziell im Bereich des Referenzwertes.

Aus den angeführten Beispielen lassen sich somit zwei Konsequenzen ziehen:

- Eine natürliche Isotopenfraktionierung, die zu einer Zunahme von δ um zum Beispiel 5 ‰

führt, entspricht bei Meßwerten von + 10 ‰ und von + 40 ‰ nicht der gleichen absoluten Fraktionierung. Es ist also nicht möglich, aus den δ -Werten direkt auf die Größe der absoluten Fraktionierung zu schließen. Fraktionierungsfaktoren und entsprechende Fehler können in diesem Fall nur über absolute Isotopenverhältnisse berechnet werden. Diese werden aber von vielen Autoren nicht oder nur ungenügend angegeben. Damit wird eine exakte Berechnung von Fraktionierungsfaktoren unter Umständen verunmöglicht.

- Reproduzierbarkeiten und die assoziierten absoluten und relativen Fehler auf Isotopenverhältnismessungen dürfen nicht direkt auf die δ -Werte übertragen werden. Figur 1 zeigt anhand von Modellrechnungen das Verhältnis von Fehlern auf den δ -Werten zu den Fehlern auf den entsprechenden Isotopenverhältnissen für verschiedene Referenzwerte. Die Zahlen wurden

Tabelle 2: Vergleich verschiedener Berechnungsarten von Fehlern auf absoluten und relativen Isotopenverhältnissen. Gezeigt sind 6 Analysen von Borax aus dem Death Valley, California (KLÖTZLI, 1991).

Table 2: Comparison of different modes of calculation of errors on absolute and relative isotope ratios. Shown are 6 analyses of borax from Death Valley, California (KLÖTZLI, 1991).

Probe	1	2	3	4	5	6
$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	4.04150	4.06498	4.046600	4.04904	4.05084	4.04737
abs. Fehler auf $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	0.00785	0.07528	0.002820	0.00815	0.01037	0.00359
%-Fehler auf $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	0.194	1.852	0.070	0.201	0.256	0.089
max. $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	4.04938	4.14026	4.04947	4.05719	4.06121	4.05096
min. $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	4.03368	3.98975	4.04383	4.04089	4.04047	4.04378
$\delta^{11}\text{B}$	- 0.517	+ 5.287	+ 0.7497	+ 1.3407	+ 1.786	+ 0.927
max. $\delta^{11}\text{B}$	+ 1.425	+ 23.900	+ 1.447	+ 3.356	+ 4.350	+ 1.815
min. $\delta^{11}\text{B}$	- 2.458	- 13.333	+ 0.052	- 0.675	- 0.779	+ 0.040
abs. Fehler auf $\delta^{11}\text{B}$	0.00100	0.09785	0.00052	0.00270	0.00457	0.00082
aus %-Fehler von $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$						

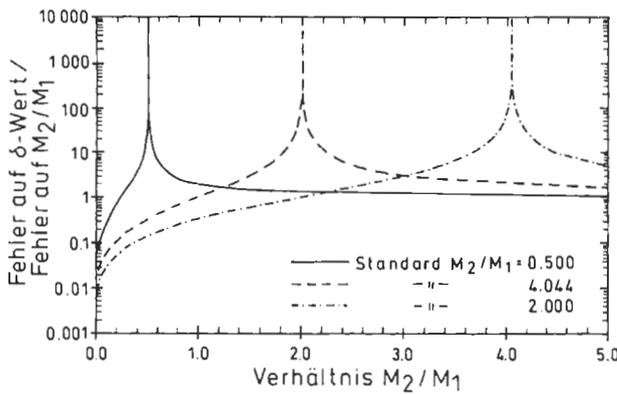


Abb. 1: Modellierung des Verhältnisses (Fehler auf δ) / (Fehler auf dem absoluten Verhältnis) mit M_2/M_1 (Fehler auf $M_2/M_1 = 0.05\%$)

Fig. 1: Modelling of the ratio (error on delta)/(error on absolute ratio) with M_2/M_1 (error on $M_2/M_1 = 0.05\%$).

mit einem absoluten Fehler von 0.05 % auf den Isotopenverhältnissen berechnet. Hier nicht aufgeführte Berechnungen haben gezeigt, daß das Fehlerverhältnis nicht von der Größe des Fehlers auf dem Isotopenverhältnis abhängig ist. Figur 2 zeigt dementsprechend eine allgemein gültige Kurve für das Fehlerverhältnis. Aus den Figuren 1 und 2 ist ersichtlich, daß das Fehlerverhältnis für Isotopenverhältnisse um den Referenzwert sehr groß wird. Für den Referenzwert selbst strebt das Verhältnis gegen ∞ . Für δ -Werte von -500‰ (die Hälfte des Referenzwert-Verhältnisses) und δ -Werte gegen ∞ ist das Fehlerverhältnis gleich eins. Für δ -Werte $< -500\text{‰}$ ist das Fehlerverhältnis < 1 .

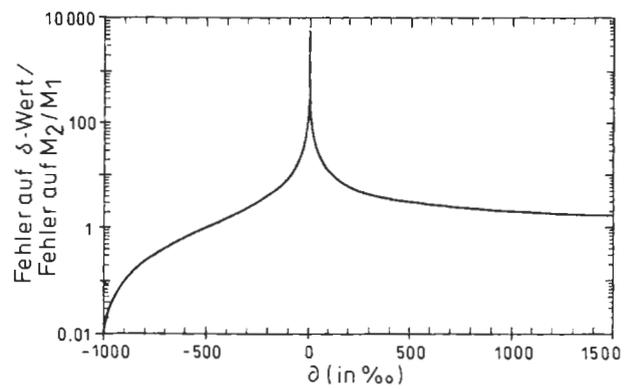


Abb. 2: Modellierung des Verhältnisses (Fehler auf δ) / (Fehler auf dem absoluten Verhältnis) mit δ (Fehler auf $M_2/M_1 = 0.05\%$)

Fig. 2: Modelling of the ratio (error on delta)/(error on absolute ratio) with δ (error on $M_2/M_1 = 0.05\%$)

Somit entsteht eine Diskrepanz zwischen der Unterscheidbarkeit von relativen Meßwerten einerseits und absoluten Meßwerten andererseits. Isotopenverhältnisse, deren absolute Werte sich nicht definitiv oder nur mit kleiner Wahrscheinlichkeit unterscheiden lassen (2σ -Fehler überlappen sich) können unter Umständen bei der Verwendung von Relativwerten sehr leicht unterschieden werden. Prinzipiell, wenn auch seltener, kann auch der gegenteilige Fall auftreten. Konsequenterweise dürfen die relativen Fehler auf den absoluten Verhältnissen (%-Fehler) nicht einfach zur Berechnung von Fehlern auf den entsprechenden δ - oder ε -Werten herangezogen werden. Zur Verdeutlichung:

Abb. 3: Beispiele für den Einfluß verschiedener Berechnungsarten von Fehlern auf absoluten und relativen Isotopenverhältnissen auf die Interpretation von Analysendaten. Gezeigt sind 6 Analysen von Borax aus dem Death Valley, California. Die Proben sind alle unter den gleichen Bedingungen gebildet worden, sollten also die gleichen $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ -Werte zeigen. Die zu beobachtenden Schwankungen in den Analysenwerten sind darum mit großer Wahrscheinlichkeit auf analytische Unsicherheiten zurückzuführen.

a) $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ -Plot mit absoluten 2σ -Fehlerbalken. Alle 6 Proben liegen auf einer gerechneten Regressionsgeraden. Die Proben können statistisch nicht unterschieden werden.

b) $\delta^{11}\text{B}$ -Plot mit 2σ -Fehler berechnet aus den absoluten Minimal- und Maximalwerten. Wie bei a) liegen alle Punkte auf der Regression. Die Proben können statistisch nicht unterschieden werden.

c) $\delta^{11}\text{B}$ -Plot mit 2σ -Fehler berechnet aus den relativen %-Fehler der $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ -Werte. Die Fehler werden unrealistisch klein. Probe 2 liegt nicht mehr auf einer durch die Punkte berechneten Regression. Die Proben können fast alle statistisch von einander unterschieden werden.

Fig. 3: Examples for the influence on the interpretation of analytical data on the rocks of error calculation on absolute and relative isotope ratios. Shown are 6 borax analyses from Death Valley, California. The samples precipitated under the same conditions. They though should show the same $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ -ratios. The observed differences in the analytical data are thus attributed to analytical uncertainties.

a) $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ plot with 2σ absolute errors. All samples fall on a calculated regression line. They cannot be distinguished statistically.

b) $\delta^{11}\text{B}$ plot with 2σ errors from absolute minimum and maximum values. As in a) all the samples fall on the regression line. They cannot be distinguished statistically.

c) $\delta^{11}\text{B}$ plot with 2σ errors from relative errors of the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ values. The errors are non realistically small. Sample 2 does not fall on the calculated regression line. Most of the samples can be distinguished statistically.

$$^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4.000 \pm 0.020 (\pm 0.5 \%)$$

$$^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4.000 \longrightarrow \delta = -10.79$$

$$^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4.000 + 0.020 = 4.020 \longrightarrow \delta = -5.84 (+54.14 \%)$$

$$^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4.000 - 0.020 = 3.980 \longrightarrow \delta = -15.73 (-145.9 \%)$$

d.h. der relative Fehler von 0.5 % auf dem Absolutwert ändert sich in einen relativen Fehler auf dem Relativwert von + 54.14 % zu - 145.9 %. Wird der relative Absolutfehler von 0.5 % auf den Relativwert

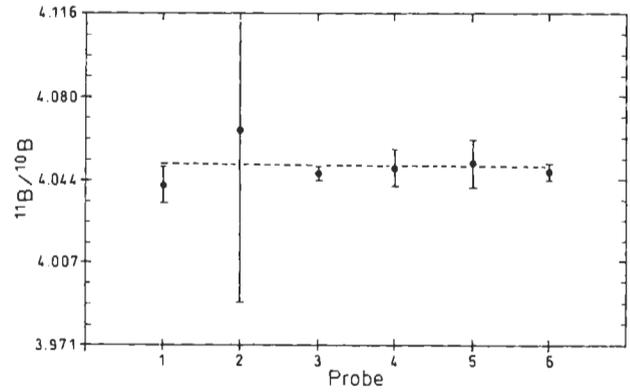


Abb. 3a

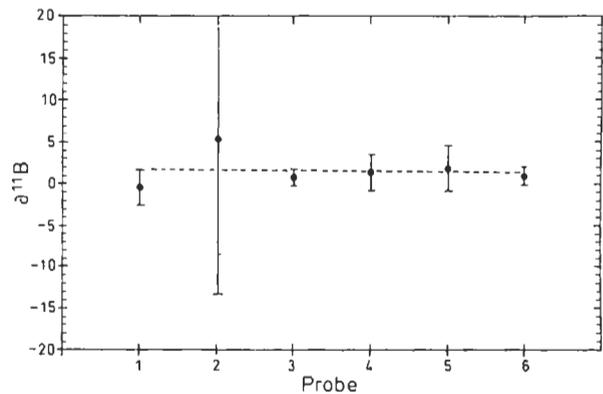


Abb. 3b

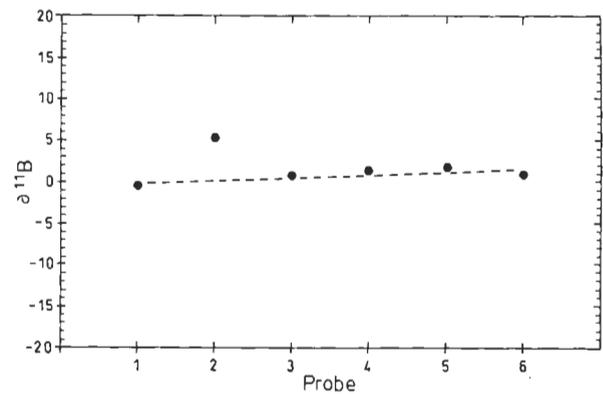


Abb. 3c

umgerechnet ($\delta = -10.79 \pm 0.054$) entspricht dieser wiederum einem absoluten Fehler auf dem ursprünglichen Wert von $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4.0000000 + 0.0002073 / - 0.0002286 (+ 0.0052 \% / - 0.0057 \%)$, eine „Verbesserung“ des Fehlers um einen Faktor von $\approx 90!$

Leider wird dieses Vorgehen vielfach praktiziert. Solcherart berechnete Fehler auf den relativen Werten täuschen eine absolute Reproduzierbarkeit vor, die nicht existiert. Richtiger wäre, die Fehler über die

Abb. 4: Geochemische Daten im System Sr-Nd. Gezeigt sind zwei Intrusiv-Suiten mit unterschiedlichen Sr- und Nd-Entwicklungstrends. Die Daten sind auf ein Modell-Alter von 1150 Ma zurückgerechnet. Es stellt sich die Frage, zu welchem Trend die Punkte A und B zu rechnen sind.

a) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ gegen $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ -Plot mit absoluten 2σ -Fehlerbalken. Die zwei Trends lassen sich deutlich unterscheiden. Die beiden Punkte A und B können nicht definitiv als nur zu einem Trend gehörend erkannt werden.

b) $\varepsilon(\text{Sr})$ gegen $\varepsilon(\text{Nd})$ -Plot mit 2σ -Fehlern berechnet aus den absoluten Maximal- und Minimalwerten. Wiederum lassen sich die beiden Trends deutlich unterscheiden, aber die beiden Punkte A und B können nicht eindeutig zugeordnet werden.

c) $\varepsilon(\text{Sr})$ gegen $\varepsilon(\text{Nd})$ -Plot mit 2σ -Fehlern berechnet aus den relativen Absolutfehlern. Die Fehlerbalken werden unrealistisch klein. Punkt A kann nur noch dem Trend 1 zugeordnet werden. Der Punkt B liegt auf beiden Trendlinien. Trend 1 erscheint sehr gut definiert, Trend 2 zeigt größere Abweichungen und ein Punkt fällt vollständig aus der Regression.

Zu beachten ist, daß Trend 2 deutlich steiler liegt als in a) und b), geochemische Parameter also drastisch verändert werden können.

Fig. 4: Geochemical data in the system Sr-Nd. Two distinct intrusive suites with different Sr- and Nd-evolution trends are shown. The data points are recalculated to an age of 150 Ma. The question arises to which trends the points A and B belong.

a) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ plot with absolute 2σ errors. The two trends are distinguished easily. The point A and B cannot be attributed to one trend solely.

b) $\varepsilon(\text{Sr})$ versus $\varepsilon(\text{Nd})$ plot with 2σ errors from minimum and maximum ε values. Again the two trends can be distinguished, but the two points A and B cannot be definitely attributed to one of the trends.

c) $\varepsilon(\text{Sr})$ versus $\varepsilon(\text{Nd})$ plot with 2σ error derived from the relative absolute errors (%-error on absolute ratio). Error bars are unrealistically small. Point A can only be attributed to trend 1. Point B lies on both trend lines. Trend 1 is very good defined, whereas the points of trend 2 show greater deviations from the line and one point falls completely off the regression line.

Note: the trend 2 in c) is far steeper than in a) and b), thus changing different geochemical parameters drastically.

maximalen und minimalen absoluten Verhältnisse direkt zu berechnen und aus diesen Werten einen Fehler für die δ - und ε -Werte abzuleiten. Tabelle 2 gibt als Beispiel eine Zusammenstellung von $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ -Daten mit den entsprechenden absoluten und rela-

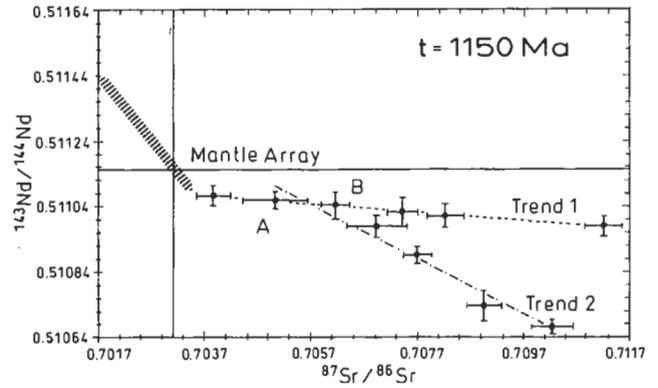


Abb. 4a

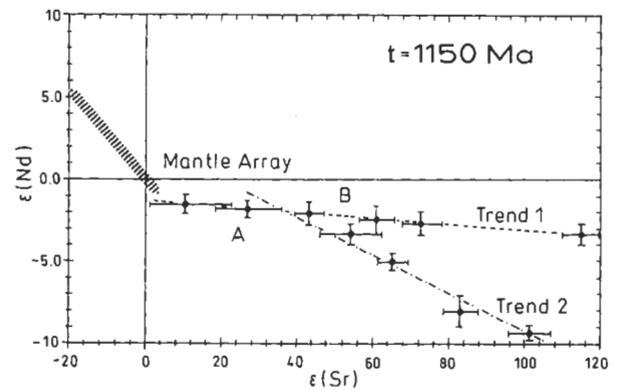


Abb. 4b

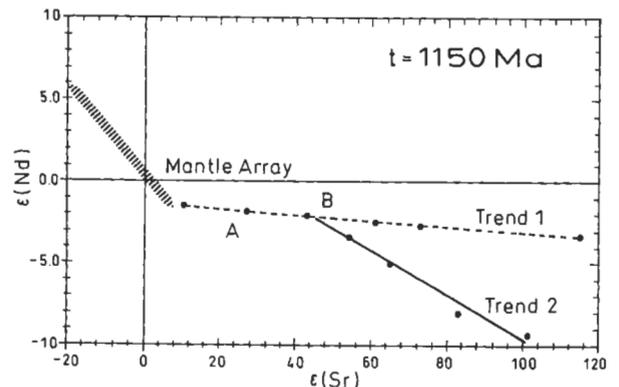


Abb. 4c

tiven Fehlern. Figur 3 zeigt die Auswirkungen von verschiedenen Berechnungsarten von Fehlern auf Relativwerten anhand der Werte aus Tabelle 2.

Als statistisch einwandfreie Lösung bleibt nur die Berechnung einer kompletten Fehlerfortpflanzung der Form

$$\sigma_z = \sqrt{\left(\frac{\sigma_x}{\sigma_x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\sigma_y}{\sigma_y}\right)^2 \sigma_y^2}$$

Dieses Verfahren ist aber zum Teil sehr aufwendig

und muß für jede Fragestellung neu adaptiert werden. Eine nicht sehr praktikable Möglichkeit wäre zum Beispiel die Wahl des Referenzwertes so, daß $\delta \approx -500$. Dies ist allerdings sehr problematisch, da normalerweise die Referenzwerte absichtlich so gewählt wurden, daß die gemessenen Werte um den Wert $\delta \approx 0$ schwanken. Die Figur 4 zeigt was passiert, wenn zum Beispiel in ϵ_{Nd} - ϵ_{Sr} -Diagrammen die relativen Fehler richtig eingezeichnet werden. Eindeutige Trends in Diagrammen mit relativen Isotopenverhältnissen werden in Diagrammen mit absoluten Werten nicht oder nur schlecht erkennbar.

Eine letzte Möglichkeit wäre auf die Fehlerangabe ganz zu verzichten und nur die absolute Reproduzierbarkeit mitzuteilen.

4. Schlußfolgerungen

Aus dem Gesagten läßt sich zweierlei ableiten: Diagramme oder Tabellen mit relativen Meßwerten und Fehlern sollten sehr kritisch betrachtet werden. Insbesondere sollten irgendwelche Trendlinien, Mischungslinien, etc. auf ihre rein statistische Stichhaltigkeit genauestens geprüft werden. Geochronologische Daten (Isochronen oder Errorchronen) werden oft aus rein statistischen Gründen in Frage gestellt. Hingegen werden scheinbar linear oder exponentiell angeordnete Datenpunkte (Mischungslinien, Fraktionierungslinien, etc.) häufig ohne Zweifel als statistisch stichhaltig angesehen. Wenn jedoch aus Gründen der Übersichtlichkeit oder Vergleichbarkeit eine Umrechnung auf Relativwerte erforderlich erscheint, darf der %-Fehler auf dem Absolutwert seinerseits nur nach Umrechnung auf den Relativwert übernommen werden. Einer Verfälschung von Trends kann damit entgegen gewirkt werden.

Was für die relative Wertangabe von Isotopendaten oder geochemischen Daten gilt, muß prinzipiell auch für alle sonst denkbaren Relativsysteme Geltung haben.

Danksagung

Teile dieser Arbeit wurden im Rahmen eines Projektes des Schweizerischen Nationalfonds finanziell unterstützt, was herzlich verdankt wird. Martin Thöni und Eva Chovanetz wird die kritische Durchsicht des Manuskriptes ebenfalls bestens verdankt.

Literaturverzeichnis

- BÄRTSCHI, P. (1976): Absolute ^{18}O content of standard mean ocean water. — *Earth Planet. Sci. Letters*, **31**, 341–344.
- CRAIG, H. (1957): Isotopic standard for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon-dioxide. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, **12**, 133–149.
- DE PAOLO, D. J., WASSERBURG, G. J. (1976): Nd isotopic variations and petrogenetic models. — *Geophys. Res. Letters*, **3**, 249–252.
- FAURE, G. (1986): Principles of isotope geology. — 589 p., 2nd Ed. (J. Wiley & Sons), New York.
- GEYH, M., SCHLEICHER, H. (1990): Absolute age determination. — 503 p. (Springer Verlag), Heidelberg.
- HAGEMANN, R., NIEF, G., ROTH, E. (1970): Absolute isotopic scale for deuterium analyses of natural waters. — Absolute D/H ratio for SMOW. *Tellus* **22**, 712–715.
- HAYES, J. M. (1983): Practice and principles of isotopic measurements in organic geochemistry. [In:] *Organic geochemistry of contemporaneous and ancient sediments*, Great Lake Section. — SEPM, 5.1–5.31, Bloomington, Ind.
- JENSEN, M. L., NAKAI, N. (1962): Sulfur isotope meteor standards, results and recommendations. [In:] JENSEN, M. L. (ed.) *Biogeochemistry of sulfur isotopes*. — NSF Symp. **31**.
- JUNK, G., SVEC, H. (1958): The absolute abundance of the nitrogen isotopes in the atmosphere and compressed gas from various sources. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, **14**, 234–243.
- KLÖTZLI, U. S. (1991): Die massenspektrometrische Bestimmung von Bor (Konzentrationen und Isotopenverhältnisse) mit Hilfe negativer Thermionen, Methode und geologische Anwendungen. — Unveröff. Diss. Univ. Bern, 220p.
- MARSCHALL, B. D., DE PAOLO, D. J. (1982): Precise age determinations and petrogenetic studies using the K-Ca method. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 2537–2545.
- PAPANASTASSIOU, D. A., WASSERBURG, G. J. (1969): Initial Sr isotopic abundances and the resolution of small time differences in the formation of planetary objects. — *Earth Planet. Sci. Letters*, **5**, 361–376.