

Et forkromet kig på fortiden



Når bjergarter nedbrydes ved kemisk forvitring, kan grundstoffer som chrom bliver frigivet og transporteret ud i havet. Måden, det foregår på, kan fortælle os interessante ting om det tidspunkt i Jordens historie, hvor udviklingen af flercellet liv for alvor tog fart.

Af Carsten R. Kjær,
Aktuel Naturvidenskab
red@aktuelnaturviden-
skab.dk

Vejr, vind og kemiske processer nedbryder ubønhørligt selv de hårdeste klipper på jordens overflade over geologisk tid. De nedbrudte materialer transporteres i floder og vandløb ud til havet, hvor materialerne aflejres på havbunden og med tiden kan komme til at indgå i nye bjergarter.

Og hermed skulle alt, hvad der er interessant at vide om forvitningsprocesser på jorden, være sagt, vil nogle måske mene. Men her vil Robert Frei, der er professor ved Institut for Geovidenskab og Naturforvaltning på Københavns Universitet, uden tvivl være uenig. For som med så meget andet i naturen, er det ved at studere de finere detaljer i disse processer, at man kan få svaret på store spørgsmål. Robert Frei arbejder sammen med sine kolleger på at afsløre detaljer om, hvordan miljøet og klimaet ændrede sig på det afgørende tidspunkt i jordens historie, hvor udviklingen af dyr og flercellede organismer for alvor tog fart – en begivenhed kaldet *den kambriske eksplosion* og som vi i et eller andet omfang kan takke for, at vi mennesker mange millioner år senere selv kunne opstå som art.

I det arbejde spiller en nøjere forståelse af samspillet mellem forvitring, klima og liv en væsentlig rolle.

Chrom sladrer om forvitring

Enhver tolkning af, hvordan miljø og klima tog sig ud for mange millioner år siden, må i sagens natur bygge på tolkninger af, hvad bjergarterne fra den tid indeholder af fossiler og forskellige grundstoffer. De senere år har Robert Frei og kolleger udviklet en metode baseret på analyse af bjergarternes indhold af isotoper af grundstoffet chrom til at tolke på miljø og klima i fortiden. Forskerne har vist, at når chrom i dag forvitrer ud af bjergarter ved kemisk forvitring, så er det primært den tunge isotop ^{53}Cr , der bliver mobiliseret og med floderne transporteres ud i havet. I havet kan chrom-isotoperne blive indbygget i kemiske sedimenter – dvs. sediment, der dannes ved at grundstoffer opløst i vand udfældes på havbunden som carbonater og jernoxider.

Denne mekanisme betyder, at forholdet mellem den tunge isotop ^{53}Cr og den almindelige isotop ^{52}Cr er anderledes i sediment, der er dannet ud



**DET FRIE
FORSKNINGSRÅD**
DANISH COUNCIL
FOR INDEPENDENT
RESEARCH

Artiklen bringes i
samarbejde med
Det Frie Forskningsråd
| Natur og Univers.



↑ Robert Frei med en af sine tidligere ph.d.-studerende tager prøver fra Urucum-jernformationen i Brasilien i 2009. Formationen er verdens største jernformation fra tiden omkring grænsen mellem prækambrium og kambrium.

Fotos: Karin M. Frei

← Foto af en typisk "diamictit", som findes indskudt i Urucum-jernformationen i Brasilien. Diamictit er en type bjergart dannet ud fra sedimenter, hvori der er klippestykker, der bærer tydelig præg af skurestriber fra gletschere. Denne diamictit er dannet under Marionoan-istiden for ca. 635 mio. år siden, som blev ledsaget af en stor puls af oxygen til jordens atmosfære.

fra udfældning af chrom i havet, end i de bjergarter, de stammer fra. Og da isotoperne er stabile betyder det, at signalet gemmes i sedimenterne, hvorfra det kan aflæses mange millioner år senere af nysgerrige forskere.

Det interessante er, at denne mobilisering af chrom ved forvitring kun kan finde sted, hvis der er oxygen til stede. Derfor kan analyser af chrom-isotoperne i gamle sediment-bjergarter fortælle forskerne om oxygen-forholdene i atmosfæren, men også om det geokemiske miljø i havet på det tidspunkt, hvor sedimenterne blev aflejret i havet.

Så lad os kridte den bane op, som Robert Frei populært sagt vil bringe sine chrom-analyser i spil på.

Ekstreme ændringer

Overgangen mellem de geologiske tidsperioder prækambrium og kambrium markerer en af de mest dramatiske episoder af forandring i Jordens historie. Som allerede nævnt var det på det tidspunkt, at marine dyr og andre flercellede organismer udvik-

lede sig voldsomt, hvilket tilsyneladende fulgte i kølvandet på en masseuddøen af organismer.

Samtidig med de biologiske ændringer ændrede geokemien i oceanerne sig på global skala, idet havet blev meget metalholdigt. Sedimenter dannet i det tidlige kambriske hav (og som siden er blevet til hårde bjergarter), er således beriget med metaller og specielt med sjælden jordartsmetaller og platin-gruppe-metaller.

Man ved også, at overgangsperioden var præget af kraftig forvitring på landjorden, idet man i de geologiske lag over store områder kan spore en gammel overflade fra den tid, der bærer præg af erosion og forvitring uden sidestykke i den geologiske historie. De metalrige sedimenter i havet afspejler dermed, at der ved forvitringen af bjergarterne på land blev frigivet en mængde grundstoffer, som med floderne blev ført ud i havet.

Atmosfærens indhold af oxygen steg omkring grænsen til et niveau svarende til omkring 80 % af det



Foto: Shutterstock

Kemisk forvitring

Når bjergarter nedbrydes og ændres kemisk taler man om *kemisk forvitring*. Der findes flere typer af kemisk forvitring.

Når CO_2 i luften opløses i regnvand, dannes den svage carbonsyre (kulsyre = H_2CO_3). Det sure regnvand kan opløse især kalkbjergarter, når det siver gennem revner og sprækker.

Over geologisk tid kan der på den måde opstå spektakulære hulesystemer.

Regnvand kan blive til en stærkere syre, når gasser som svovldioxid og nitrogenoxid opløses i vandet. Denne sure regn kan angribe mange typer bjergarter og kan fx gøre svære skader på bygninger og historiske monumenter, som er et pro-

blem i mange storbyer i verden, fx i Rom.

Når den sure regn reagerer med mineralerne i bjergarterne og producerer lermineraler og salte, som fjernes i opløsning, taler man om hydrolyse.

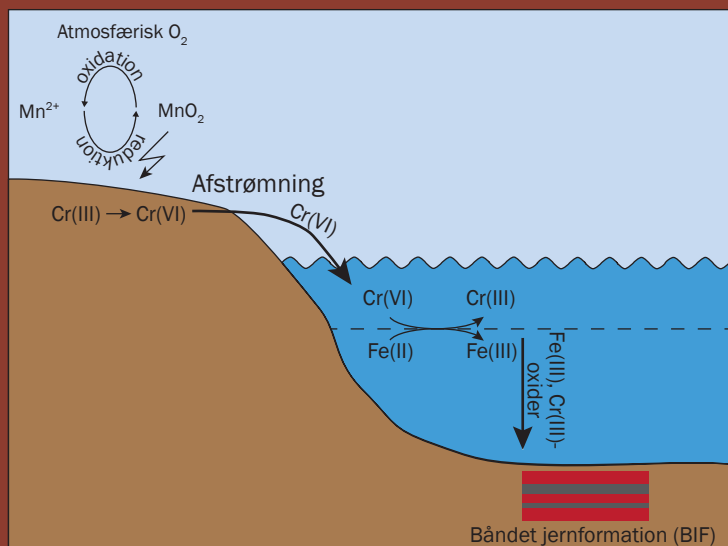
En tredje type kemisk forvitring er oxidation, hvor oxygen i atmosfæren reagerer med metaller i bjergarterne og danner metaloxider. Det mest almindelige metal involveret i den type forvitring er jern, hvor der dannes oxidmineraler som hæmatit (Fe_2O_3) eller, hvis der er vand til stede (hvilket der ofte er), kan der dannes limonit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Oxidmineraler har en tendens til at være strukturelt svage og deformeres let.

Redoxreaktioner og isotoper

Redoxreaktioner (redox er en forkortelse for reduktion-oxidation) er en meget stor gruppe af kemiske reaktioner, der involverer overførsel af elektroner fra et kemisk stof til et andet. Det stof (atom, ion eller molekyle), der afgiver elektroner siges at blive oxideret, mens det stof, der modtager elektroner bliver reduceret. Herved siges stoffernes oxidationstal at blive ændret. Som beskrevet i artiklen, bliver chrom oxide-

ret fra en trivalent form, dvs. Cr(III) til hexavalent form Cr(VI) , ved at afgive 3 elektroner.

Det karakteristiske ved redox-følsomme grundstoffer som chrom, uran, jern, cerium er, at de fraktioneres ved oxidation/reduktion – dvs., at enten tunge eller lettere isotoper af stoffene foretrækkes i oxideret eller reduceret form.



Oxidation af chrom

Oxidation af trivalent chrom til hexavalent chrom i jordbunden er katalyseret af mangandioxid (MnO_2). Herved sker samtidig en sortering, idet det primært er den tunge isotop ^{53}Cr , der oxideres og kan indtræde i vandfase. Chrom transporteres med grundvand og floder, primært i form af komplekser af HCrO_4^- , og ender til sidst i havet.

I havet reduceres chrom(VI) igen til chrom(III) af jern, der dermed oxideres fra jern(II) til jern(III). Efterfølgende kan chrom indbygges i sedimenter på havbunden som chrom-jernoxider.

Når man måler forholdet mellem chromisotoperne angiver man resultatet som en afvigelse fra den normale fordeling af isotoperne ^{53}Cr og ^{52}Cr – man benævner det $\delta^{53}\text{Cr}$. Når værdien er positiv, har der altså fundet en fraktionering sted. Og når man måler sådanne positive værdier i bjergarter, der er aflejret ved udfældning af jernoxider i havet, afspejler det altså inputtet af chrom fra floder.



Fotos: Karin M. Frei

Robert Frei i færd med at tage en vandprøve fra en af de små floder i Misiones-provinsen i Argentina. Vandprøverne bliver analyseret i et primitivt feltlaboratorium. Formålet var her at studere frigivelsen af chrom fra bjergarter i det tropiske flodmiljø og transporten af chrom til havet. En forståelse af chroms cyklus i naturen i nutiden er helt nødvendigt for at kunne anvende chrom som sporstof til at kortlægge fortidens miljø.

nutidige niveau. Og endelig var perioden præget af voldsomme klimaændringer. Forud for grænsen var forløbet en periode af godt 100 millioner års varighed, hvor klimaet vekslede mellem varmeperioder og verdensomspændende istider. Man har fundet spor af mindst fire sådanne istider af op til 10 millioner års varighed, hvor jorden var dækket næsten fuldstændig af is (disse perioder har på engelsk fået navnet Snowball Earth). Det er klart, at hvis ikke disse verdensomspændende episoder af istider var bragt til ophør, havde de komplekse organismer, vi kender i dag, formentlig aldrig set dagens lys.

Oxygen i atmosfære og hav

Udfordringen for forskerne er at forstå, hvordan disse markante og komplekse begivenheder – dvs. klimaændringer, opbygningen af stærkt metalholdige oceaner/havområder og udviklingen af livsformer – hænger sammen. Det er svaret på disse store spørgsmål Robert Frei gerne vil komme et skridt nærmere.

Et afgørende punkt i forståelsen er naturligt nok, hvordan oxygen-niveauet i atmosfæren og havet har udviklet sig i perioden. Helt overordnet menes atmosfærens oxygen-niveau at være steget i to omgange: Dels i en periode for mellem ca. 2,45 og 2,2 mia. år siden, og dels i distinkte faser i perioden for mellem ca. 800 og 542 mio. år siden.

I denne lange periode var havet det meste af tiden karakteriseret ved en lagdeling, hvor det oxygenrige overfladevand var adskilt fra det anoxiske dybhav af en overgangszon. I denne zone blev oxygen effektivt "opsuget" i reaktioner – såkaldte redoxreaktioner – med opløste grundstoffer som jern, chrom, molybden mv. Produkterne af disse reaktioner – fx jernoxider – blev aflejret på havbunden som kemiske sediment.

Med tiden blev denne kemiske lagdeling af havet mindre udtalt over på grund af større opblanding i

havet, hvilket i sidste ende ledte til, at også dybhavet blev oxygenholdigt for omkring 580 mio. år siden.

Udviklingen af et oxygenrigt overfladevand var selvfølgelig stærkt relateret til fotosyntesen og dermed mængden af alger. Opblomstring af alger kan stimuleres af øget tilførsel af næringsstoffer fra land, og det er netop, hvad der sker, når forvitringen af bjergarter øges på landjorden. Og det kan så igen fremmes af et øget oxygenniveau i atmosfæren. På den måde er der tale om en række mekanismer, der gensigt påvirker hinanden.

Fin tidsopløsning

I studiet af disse mekanismer udmærker chrom sig ved at være meget følsom overfor oxygenniveauet – dvs. redox-forholdene i dets omgivelser. Når der er oxygen til stede, kan chrom oxideres fra den trivalente form, Chrom(III), til den hexavalente form Chrom(VI), som er vandopløselig. Samtidig sker der en sortering, idet det som nævnt primært er den tunge chrom-isotop ^{53}Cr , der oxideres til den hexavalente form. Ved således at kortlægge chrom-isotopsignalet i sediment-bjergarter, der er aflejret over en lang tidsperiode, kan man opnå en fin tidsopløsning af, hvordan oxygen-niveauet har udviklet sig. Med denne metode har Robert Frei og kolleger kunnet vise, at oxygenniveauet i atmosfæren ikke bare steg trinvist gennem hele den lange periode, men fx også faldt i perioder – fx på et tidspunkt for ca. 1,88 mia. år siden. I bjergarter fra tiden lige omkring grænsen mellem prækambrium og kambrium viser chrom-analyserne, at atmosfærens niveau af oxygen – som ventet – steg kraftigt i denne periode.

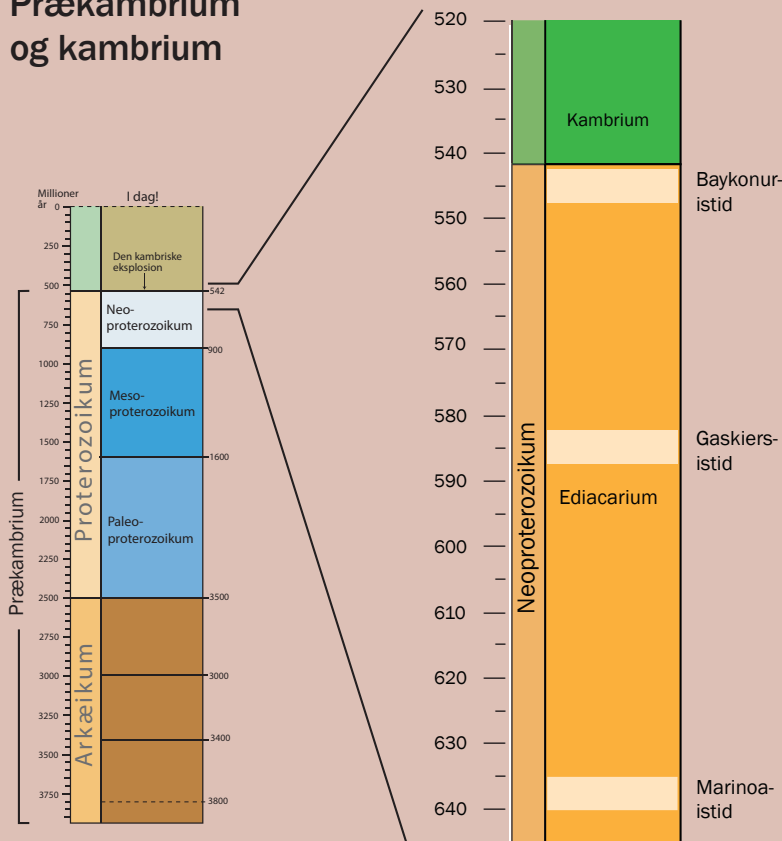
En stærk treenighed

Uran opfører sig et langt stykke ad vejen ligesom chrom, idet uran ved kemisk forvitring med oxygen til stede oxideres fra formen Uran(IV) til den



Foto: Karin M. Frei

Prækambrium og kambrium



I artiklen snakker vi generelt om grænsen mellem prækambrium og kambrium. Men som det fremgår af figuren betegner prækambrium i virkeligheden al den tid, der var "før kambrium" og det er jo langt størstedelen af Jordens historie. Som det fremgår, er prækambrium selv inddelt i en række tidsperioder, og vores historie foregår i den yngste del af prækambrium, der betegnes Neoproterozoikum. Faktisk er også denne underinddelt, idet den yngste del af neoproterozoikum betegnes Ediacarium, som er opkaldt efter Ediacara Hills i Australien, hvor man har fundet en mængde fossiler af tidligt flercellet liv (Ediacara-faunaen).

Feltarbejde i en afsidesliggende og utilgængelig del af provinsen San Juan i Argentina. Her blev der indsamlet carbonater fra tiden omkring overgangen til kambrium med det formål at afsløre ændringer i havets redox-forhold, som kan have været relateret til en samtidig stigning i atmosfærens indhold af oxygen.

opløselige Uran(VI), som transporteres ud i havet med floder. I havet vil uran fortrinsvist binde sig til overfladen af partikler og mineraler. Den eneste signifikante kilde til opløseligt uran i havet er afstrømning fra floder. Derfor vil kemiske sedimenter og skiferbjergarter, som er beriget med uran, indirekte afspejle, at der forud for aflejringen af disse sedimenter har fundet kemisk forvitring sted på landjorden, der er understøttet af oxygen.

Et tredje interessant grundstof til at afsløre detaljer om redox-kemien i fortidens oceaner er molybden. Det har vist sig, at carbonatbjergarter, der er dannet ved kemisk udfældning af carbonat, tilsyneladende meget tæt registrerer forholdet mellem isotoperne ^{98}Mo og ^{95}Mo i det omgivende havvand. Det vil sige, at variationerne i forholdet mellem disse to isotoper indbygges i carbonaterne over tid. Ligesom chrom og uran er den primære kilde til molybden i havvand forvitring af bjergarter på landjorden, der strømmer med floder ud i havet.

De tre grundstoffer udgør en stærk treenighed af "sladrehanke", som ifølge Robert Frei vil gøre det muligt at udlede detaljeret information om redox-forholdene i havet og atmosfæren i den fjerne fortid. Han står nu i spidsen for et projekt finansieret af Det Frie Forskningsråd | Natur og Univers, hvor han sammen med kolleger fra ind- og udland både



Foto: Kent Pøksen, IGN

Robert Frei kommer fra Schweiz, hvor han fik sin ph.d. fra Swiss Federal Institute of Technology (ETH) i Zürich i 1992. Efter fem års ansættelse ved det kendte isotoplaboratorium på universitetet i Bern blev han dr. phil., og kom derefter til Danmark for at lede Dansk Center for Isotopgeologi, dengang ved Geologisk Institut, Københavns Universitet. I 1999 blev han som 38-årig udnævnt til professor, og han har siden ledet forskningsgruppen indenfor geokemiske, mineralogiske og petrologiske processer ved Institut for Geovidenskab og Naturforvaltning. Robert Frei har publiceret talrige artikler i førende videnskabelige tidsskrifter, og han har en udpræget tværvideenskabelig tilgang til sin forskning. Han har været primus motor i at udvikle udviklingen af det system til analyse med stabile chrom-isotoper, som er beskrevet i artiklen.

vil udvikle på metoderne, og tage dem i anvendelse på prøver af bjergarter fra tiden omkring grænsen til kambrium. Prøverne vil komme fra lokaliteter over hele verden, fx fra Skotland, USA, Kina, Brasilien, Argentina og Grønland.

Fokus på klimaændringer

Især vil Robert Frei med sine kolleger studere bjergarter, der er aflejret i havet igennem to af de store verdensomspændende istider før grænsen til kambrium kaldet Marinoan-istiden (for ca. 635 mio. år siden) og Gaskiers-istiden (for ca. 570 mio. år siden).

Arbejdshypotesen er her, at de redox-følsomme grundstoffer som chrom er velegnede til at rekonstruere disse store klimaændringer. Det kolde klima under istiderne og det varme klima, da isen smeltede væk igen, bør således kunne spores i signalet af redox-følsomme grundstoffer. Signalet vil afspejle den cyklus nævnt tidligere, hvor en varm, oxygenrig atmosfære forstærker oxidativ forvitring på land, som fremmer mobiliseringen og transport af chrom og andre stoffer til havet, hvor alger blomstrer op og dermed øger mængden af oxygen i vandsøjlen og i atmosfæren. Under det kolde istidsklima bør isotopsignalet af fx chrom være anderledes.

Ved også at undersøge prøver fra bjergarter, der dengang befandt sig på land og var udsat for forvitring,

vil forskerne forsøge at koble begivenheder på land med hvad der samtidig skete i oceanerne.

Robert Frei tror selvfølgelig ikke, at netop dette projekt vil give det endelige svar på, hvordan miljø, klima og livet ændrede sig på overgangen mellem prækambrium og kambrium. Som det altid er tilfældet med den type forskning, handler det om at føje sten til den voksende bygning af viden, vi har om denne vigtige periode i Jordens historie. For Robert Frei vil et væsentligt succeskriterium for projektet være at få etableret det nye trekløver af stabile isotoper, chrom, uran og molybden, som et kraftfuldt værktøj i forskernes arsenal til at undersøge den fjerne fortid. ■

Videre læsning

Frei, R., Gaucher, C., Poulton, S.W. & Canfield D.E. (2009): Fluctuations in Precambrian atmospheric oxygenation recorded by chromium isotopes. *Nature* vol. 461, p250-253.

Jens Olaf P. Pedersen: Og der kom ilt... udviklingen af livsbetingelserne på jorden. *Aktuel Naturvidenskab* nr. 2/2000

Hans Ramløv: Da Jorden var en kæmpesnebold. *Aktuel Naturvidenskab*, nr. 1/2000.



DET FRIE FORSKNINGSRÅD
DANISH COUNCIL FOR
INDEPENDENT RESEARCH

Artiklen bringes i samarbejde med Det Frie Forskningsråd | Natur og Univers. Det Frie Forskningsråd dækker alle videnskabelige hovedområder og uddeler hvert år knap 1 mia. kr. til forskningsprojekter baseret på forskernes egne ideer. Det Frie Forskningsråd består af 84 anerkendte forskere udpeget på baggrund af deres høje faglige kompetence.