

Jordens atmosfæriske iltning - klimaeffekter og konsekvenser

Af professor Robert Frei, Institut for Geografi og Geologi Københavns Universitet

Det er i dag en alment accepteret teori, at iltningen af Jordens atmosfære var en enorm, drivende kraft for klimaændringer, og at den havde voldsomme konsekvenser for livets udvikling på vor planet. At forstå den kompleksitet og vekselvirkning, der eksisterer mellem forskellige parametre og cykler i Jordens system, er meget vigtigt bl.a. for at kunne tackle årsager til de mere recente klimatiske fluktuationer inden for de sidste 100.000-150.000 år, som ikke er menneskeskabte.

Der er derfor meget stor interesse for at kigge nærmere på årsagerne til fortidige klimaændringer specielt på geologisk tidsskala, hvor vi har indikationer på omfattende istider og/eller for næsten eksplosionsagtige evolutionspulser af nye livsformer.

Gruppen ved Nordisk Center for Jordens Udvikling (NordCEE), som forfatteren er en del af, arbejder netop med dette tema som hovedinteresse. Centerets forskningsdiversitet, der omfatter geologi, geo-biologi, palæontologi og geokemi, giver mulighed for en mangefacetteret tilgang til forståelsen af de

En kunstners opfattelse af Jordens overflade under Hadal-æonen. Som følge af den høje temperatur i Jordens indre og vulkansk aktivitet udsendte skorpen halogengasser, ammoniak, brint, kuldioxid, metan, vanddamp og andre gasser. I de første ~100 millioner år samlede disse gasser sig og dannede ur-atmosfæren. Den oprindelige atmosfære menes at have nået et tryk på 250 atmosfære og ville have været yderst giftig at leve i. Da overfladen var afkølet tilstrækkeligt, etablerede vanddamp fra vulkaner en vandcyklus. I begyndelsen fordampede regnen, når den ramte varm lava, men fordampningen afkølede gradvist Jordens oprindelige skorpe, indtil vandet kunne samles i fordybninger i Jordens overflade og danne oceaner. De

indbyrdes forhold af de mange parametre, som kan have spillet en rolle i udviklingen af klimaændringer på Jorden forhen.

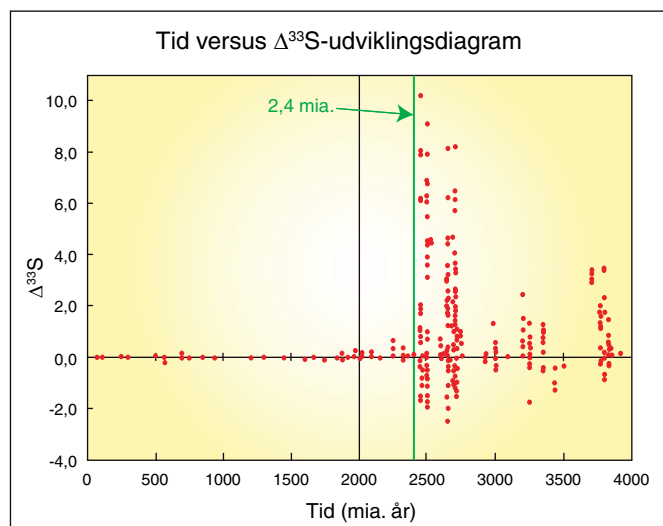
De grovere hovedtræk af atmosfærens og oceanernes iltningshistorie er relativt velkendte; men der er stadig markante huller i vores viden specielt om iltningen af oceanerne, og mange af de processer, der var ansvarlige for de større overgange i oxidationstilstanden i atmosfære-hydrosfæresystemet, er stadig ikke helt kendte. I det følgende gives en kort sammenfatning af de vigtige perioder.



første flodsystemer blev dannet på de oprindelige kontinenter og de transporterede forvittringsmateriale fra højtliggende områder, som aflejredes på bunden af de oprindelige have. (Illustration: Steven Hobbs, Brisbane, Queensland, Australien)

Hadal-æonen

Ikke meget kendes til Jordens atmosfære under den såkaldte Hadal-æon, som er perioden mellem Jordens tilvækst for 4,567 mia. år siden og slutningen af det såkaldte "Late Heavy Bombardment" (det sene, kraftige bombardement) for ca. 3,85 mia. år siden, hvor Jorden blev kraftigt bombarderet af asteroider og meteoritter. Denne begivenhed var tilintetgørende både for de tidligste have og for eksisterende tidligt liv, der potentielt kan have eksisteret på Jorden før denne tid. Da der ikke findes geologiske bjergartsmateriale fra den tid (de ældst bevarede bjergarter, der er dannet på Jordens overflade, de såkaldte skorpebjergarter, er 3,7-3,85 mia. år gamle og er blottede i Vestgrønland og i Slave-provinsen i Canada), bliver geologerne nødt til at støtte sig til indirekte spor metoder, primært isotopiske "optagelser", der er bevarede i meget modstandsdygtige mineraler, der overlevede den sene, kraftige bombardementsperiode, og som er indeholdt i sjældne, fx detritiske, korn, i yngre magmatiske og sedimentære bjergarter (fx ¹). Brint og helium forventes kontinuerligt at sive ud fra atmosfæren, men manglen på de tættere ædelgasser i atmosfære, vi har i dag, antyder, at noget katastrofalt overgik den tidlige atmosfære. En teori siger, at dele af den unge planet blev splittet ad ved det sammenstød, der dannede månen, hvilket ville have resulteret i en opsmeltning af store volumener af Jordens proto-skorpe. En temmelig stor del af materialet skulle være



Tid versus $\Delta^{33}\text{S}$ -udviklingsdiagram (ændret fra Farqaur og medforfatter²) afbilder det "skarpe" ophør af masseafhængig fraktionering af svovl for omkring 2,4 mia. år siden på tidspunktet for Den Store Iltkatastrofe. Dette kendetegn er foreløbigt blevet forklaret med etableringen af ozonlag, der var i stand til at filtrere UV-lys og som følge heraf forhindrede foto-dissociationen af svovlgasser i den tidlige

Jords atmosfære. $\Delta^{33}\text{S}$ er defineret som $\delta^{33}\text{S} - 0,515 \times \delta^{34}\text{S}$, hvor $\delta = (R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}} - 1) \times 1000$ og $R = {}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}$ for $\delta^{34}\text{S}$ og $R = {}^{33}\text{S}/{}^{32}\text{S}$ for $\delta^{33}\text{S}$. (Grafik: UVH efter Farqaur og medforfatter²)



Nutidige udgaver af stromatoliske algekulturer, som var udbredt i Palæoproterozoikum. Det menes, at sådanne fotosyntetiske cyanobakterier ("blå-grønne alger") forårsagede Den Store Iltkatastrofe. Men det er mindre klart, om cyanobakterierne var produkter af palæoproterozoisk tid eller bare tilfældigt fandt perioden meget gæstfri. Beviser fra biomarkører og forskellige geokemiske sporstudier antyder, at fotosyntetiske bakterier var til stede allerede på arkæisk tid. De tilgængelige palæoproterozoiske bjergartsoptegninger fra mellem Den Store Iltkatastrofe og til for 2,2 mia. år siden udviser en forøgelse i oxidationsniveauet af mange grundstoffer. Stoffer som uran, svovl, jern og molybdæn, som har mere end et oxidationstrin, er tilbøjelige til at findes i reduceret form før palæoproterozoisk tid, hvorimod efter 2,2 mia. år er disse grundstoffer oftere koncentreret i de respektive sedimenter, hvilket antyder en større mobilitet i deres mere opløselige oxiderede form. Den mest naturlige forklaring på en forhøjelse af oxidationsniveauet for disse grundstoffer er en forøgelse af ilt i atmosfæren¹⁸ og den heraf følgende forøgede forvitring af de landmasser, som var blottet i denne periode. Det er dog vigtigt at huske på, at denne oxidation sandsynligvis var begrænset til atmosfæren og overfladevandet. I dybet og selv på relativt lavt vand på de ydre kontinentalsokler forblev oceanerne iltfrie. Iltningen af atmosfæren er også sat i forbindelse med mulige teorier om "Snebold Jorden"-isepisoder efter 2,4 og/eller 2,2 mia. år. (Foto: BrendanMc, www.panoramio.com)

Den aktive pladetektonik i Arkæikum skabte talrige, relativt små kontinentale landmasser, som var meget mobile, eftersom de flød på den turbulente kappe. Men hen imod slutningen af Arkæikum begyndte disse minikontinenter at smelte sammen. For omkring 2,5 mia. år siden ved Arkæikums slutning var der dannet et mere tektonisk stabilt superkontinent af sammensmeltede landmasser. De første fossile tegn på liv opstod i Arkæikum. Selvom livet sandsynligvis udvikledes for 3,8-3,6 mia. år siden som ikke-fotosyntetiske bakterier, er de ældste beviser for liv på Jorden 3,5 mia. år gamle fossiler fra Australien. Stromatolitter er fint lagdelte, tue-formede ansamlinger af mudder fanget af voksende måtter af blå-grønne alger. Den arkæiske atmosfære, som de oprindelige organismer udviklede sig i, var sandsynligvis en reducerende atmosfære af metan og ammoniak. I løbet af Arkæikum spredtes fotosyntetiske organismer, og atmosfæren blev mere iltrig. Tegningen er kunstnerens opfattelse af det arkæiske landskab. (Illustration: Peter Sawyer fra the Smithsonian Institution, Washington).



fordampet ved dette sammenstød og der ved have skabt en "bjergartsatmosfære" på dampform omkring den unge planet. Efter kondensering af dampen blev varme volatiler ladet tilbage, hvilket formentlig resulterede i en tung kuldioxidholdig atmosfære med brint og vanddamp. Eksistensen af en hydrosfære under denne tidsperiode er genstand for megen debat, men en længere række af beviser argumenterer for eksistensen af flydende vand i Jordens meget tidlige historie (figuren øverst på side 14). Generelt antages det, at iltindholdet i Jordens tidlige atmosfære og i oceanerne var ekstremt lav, måske mindre end 0,0002 % sammenlignet med nutidens 21 %, og at den derfor overvejende var reducerende.

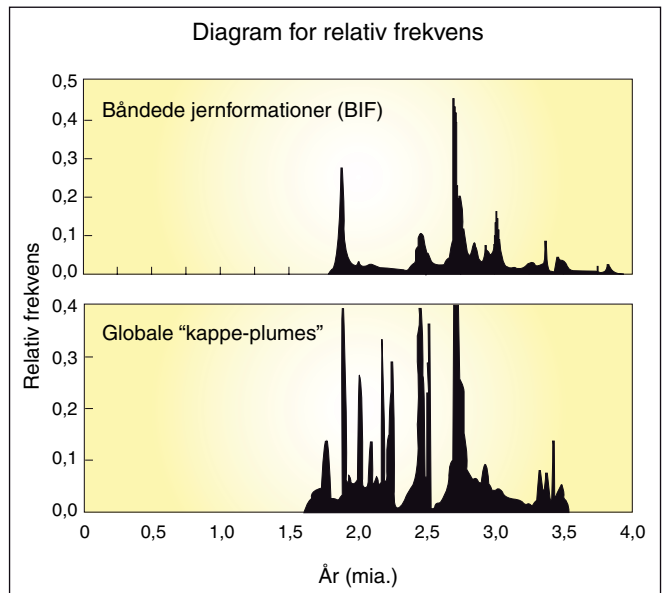
Tidsperioden mellem 3,85-2,45 mia. år

Mange undersøgelser bekræfter, at iltindholdet forblev meget lavt i tidsvinduet Arkæikum – tidlig Palæoproterozoikum. Denne konklusion blev underbygget og udvidet ved opdagelsen af en høj grad af masse-uafhængig fraktionering (mass-independent fractionation = MIF) af svovlisotoper i sulfider og sulfater i præ-2,45 mia. år gamle sedimentære bjergarter (figuren nederst på side 14). Systemet fungerer på den måde, at svovl udledes til atmosfæren fra vulkaner som SO_2 og H_2S , og herved fjernes de opløselige gasser som følge af nedbør ved dannelse af og afsættelse af sulfat og svovl på grundstoffsform. Den kemiske oprindelse af MIF i svovl er stadig uklar. Farquhar og hans kolleger² har i laboratorieeksperimenter vist, at fotodissociation af H_2S , SO_2 og $\text{SO}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -blandinger alle producerer svovl på grundstoffsform med en bølglængdeafhængig MIF-signatur. De eksperimentelle resultater, der bedst reproducerer MIF i svovlførende bjergarter ældre end ~2,45 mia. år, involverer fotodissociation ved enkelte bølglængder < 200 nm. I en virkelig atmosfære, som vi har i dag, vil MIF ikke blive produceret ved en enkelt bølglængde, eftersom solstråling er fordelt på et bredt spektrum af bølglængder.

Det er også blevet vist, at ozon (O_3) effektivt filtrerer UV-bølglængder og derfor forhindrer fotodissociation af svovlgasser i atmosfæren, en proces der er forhindret af den atmosfære, vi har i dag. Nederste figur på side 14 viser en kompilation af $\Delta^{33}\text{S}$ -værdier gennem tid, og figuren viser tydeligt, at $\Delta^{33}\text{S}$ stort set forsvinder for ca. 2,45 mia. år siden under en tidsperiode, hvor ilt blev almindelig i Jordens atmosfære (den såkaldte Store Iltkatastrofe, Great Oxidation Event; GOE^{3,4}). Generelt set indikerer dette, at atmosfæren før for ~2,45 mia. år siden var karakteriseret af en mindre ozonbeskyttelse, og forholdene således var reducerende (figuren nederst side 15 viser en kunstners indtryk af, hvordan Jordens overflade kunne have set ud på den tid).

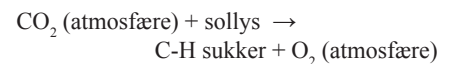
Den simpleste forklaring på tilsynekomsten af O_2 i atmosfæren i koncentrationer ud over 0,0002 % for ~2,45 mia. år siden er, at

Diagram for relativ frekvens der viser sammenfaldet af store BIF-dannende perioder og større mantel plume-aktiviteter gennem Jordens historie⁶. Jernberigelse af dybtliggende havvand menes knyttet til forøget hydrotermal, undersøisk aktivitet forbundet med høj kappe-varmegennemstrømning i perioder med kappeopstigning. (Grafik: UVH modificeret efter Isley and Abbott⁶)

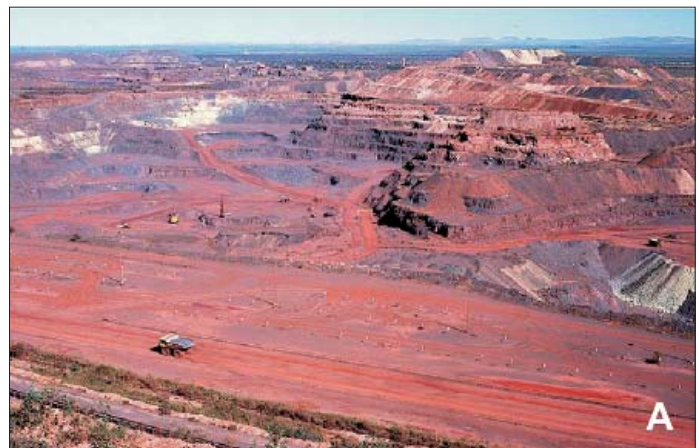


cyanobakterier, der benyttede sig af fotosyntese, udvikledes på den tid. Dette anfægtes dog af nogle forskere, der antyder, at cyanobakterierne eksisterede mindst 300 mio. før slutningen af de store MIF-S-signaler.

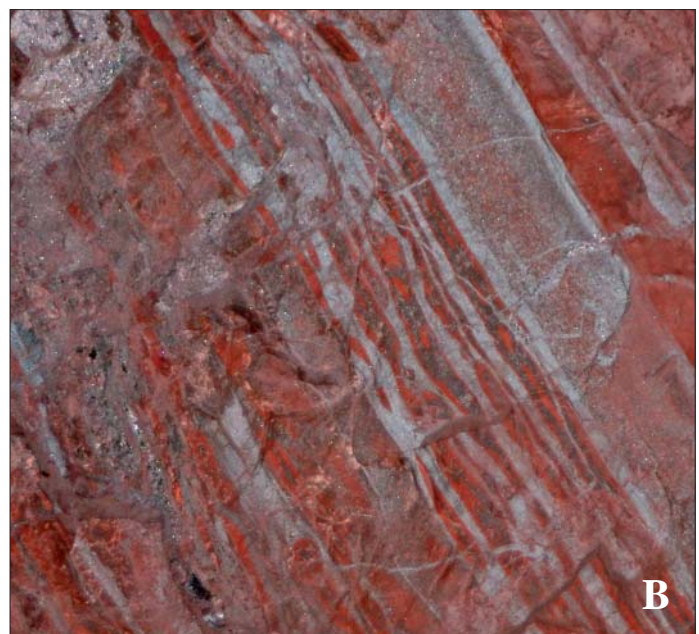
"Produktion" af O_2 ved fotosyntetiske processer:

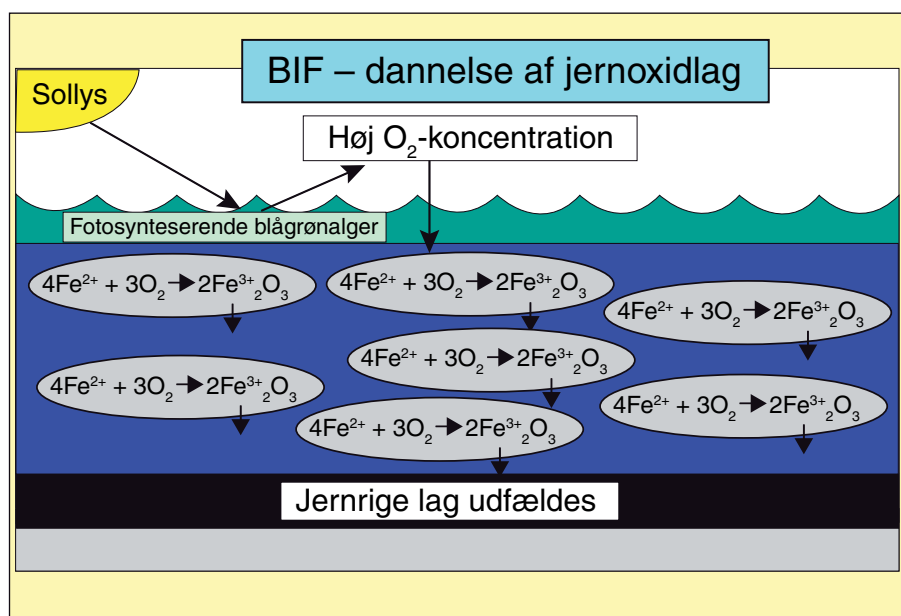
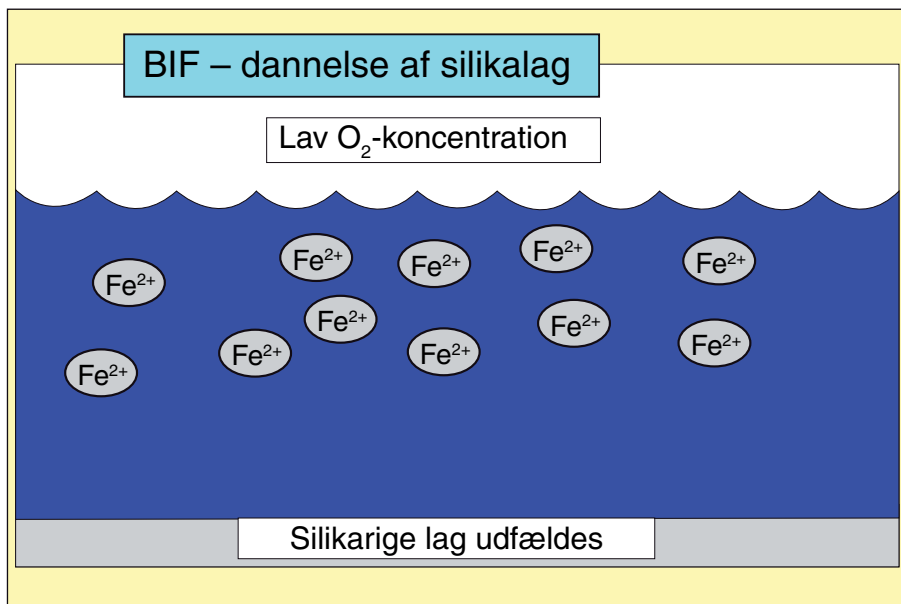


A. Åben minedrift i Sishen-minen, Sydafrika. Sishen-jernminen er den syvende største jernproducent i Verden og arbejder i typisk palæoproterozoiske bandede jernformationer, der tilhører Transvaal Supergroup i Northern Cape Province i Sydafrika. (Foto: Forfatteren)



B. Nærbillede af båndet jernsten med typisk silikarige og jernrige mesobånd (Soudan Iron Mine, Minnesota, USA. <http://www.panoramio.com>. Foto: Raymond Coveney)





Skematisk diagram, der viser udfældning af silika- og jernrige lag i en typisk arkæisk-protezoisk båndet jernformation. Opblomstring af blå-grønaler skaber ved fotosyntese forøgede iltkoncentrationer i atmosfæren og i lavt havvand, der bliver i stand til at oxidere divalent opløseligt jern til dets trivalente uopløselige form. (Grafik: UVH modificeret efter forfatteren)

Perioden for 2,45 til 1,80 mia. år siden
 Store MIF-S-signaler optræder ikke efter perioden for ~2,32 mia. år siden, og i det mindste ud fra denne synsvinkel ser det ud som om, at atmosfærisk O₂ uigenkaldeligt dukker op for mellem 2,41 og 2,32 mia. år siden. Årsagerne til denne forandring i atmosfærekemien diskuteres i vide kredse. Det nærliggende sammenfald for aflejringen af de bandede jernformationer (*BIF: banded iron formation*) fra sen Arkæikum med tilsynkomsten af atmosfærisk O₂ er slående. Tidligt i Jordens historie indeholdt de dybe oceaner opløst jern (Fe²⁺) påvist ved de omfattende aflejringer af bandede jernformationer. Dette forhold var et udtryk for – kombineret – lav atmosfærisk ilt og lave sulfatkoncentrationer for havvand.

Efter aflejringerne af BIF fulgte en hiatus (et "hul" i en geologisk lagserie, hvor der mangler aflejringer) på ca. 350 mio. år, før den store BIF-aflejring blev genoptaget for ca. 2,0 mia. år siden. Fuldstændig (dvs. global) erosion af BIF-sekvensen mellem 2,45 og 2,0 mia. år er mulig, men usandsynlig. Det er meget mere sandsynligt, at en iltning af atmosfæren og hydrosfæren for ca. 2,45 mia. år siden gav anledning til et egentligt omslag i Jordens system formentlig forårsaget af opblomstringspulser af cyanobakterier (figuren nederst på side 15 illustrerer en kunstners indtryk af, hvordan Jordens atmosfære kunne have set ud i løbet af denne periode) og såkaldte "plume-begivenheder" (opvældende kappe, som er etableret ved skorpe-kappegrænsen, og som forårsager en

Geologisk tidsskala

Eon	Æra	Sub-æra	Periode	mi. år	Epoke	
Fanerozoikum	Kænozoikum	Tertiær	Kvartær	0,01	Holocæn	
				2,6	Pleistocæn	
				5,3	Pliocæn	
			Palæogen Neogen	23,0	Miocæn	
				33,9	Oligocæn	
				55,8	Eocæn	
		Mesozoikum	Kridt	65,5	Paleocæn	
				99,6	Sen	
				Jura	145,5	Tidlig
					161,2	Sen
					175,6	Mellem
				Trias	199,6	Tidlig
			228,0		Sen	
			Perm	245,0	Mellem	
	251,0			Tidlig		
	Perm			260,4	Lopingien	
				270,6	Guadalupien	
				299,0	Cisuralien	
	Karbon			Pennsylvanien	306,5	Sen
					311,7	Mellem
		318,1			Tidlig	
		Mississippien	326,4		Sen	
			345,3		Mellem	
		359,2	Tidlig			
		Devon	385,3	Sen		
			397,5	Mellem		
			Silur	416,0	Tidlig	
				418,7	Pridoli	
422,9	Ludlow					
Ordovicium	428,2		Wenlock			
	Kambrium	443,7	Llandoverly			
		460,9	Sen			
		471,8	Mellem			
	Proterozoikum	Neoproterozoikum	488,3	Tidlig		
			501,0	Furongien		
513,0			Mellem			
Mesooproterozoikum		542,0	Tidlig			
		1.000	Perioderne for Proterozoikum er ikke medtaget. For Arkæikum foreligger der ingen periodenavne.			
		1.600				
Arkæikum	Eoarkæikum	2.500				
		2.800				
		3.200				
		3.600				

forøget varmestrom, kappeopsmelting og hydrotermale fluider fra undersøiske vulkanske skorstene), som korrelerer fint med forekomsten af BIF (figuren øverst på side 16). Aflejringen af BIF blev genoptaget fra ~2,0 mia. år siden og fortsatte indtil for ~1,8 mia. år⁶ siden; tilsyneladende stoppede aflejringen helt for ca. 1 mia. år siden.

BIF og udforskning af den tidlige Jord

Bådede jernformationer er kemiske sedimenter med skiftende lag (i størrelsesorden mm til cm; figuren nederst side 16) af chert og jernholdige mineraler såsom hæmatit (Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4), siderit (Fe_2CO_3) og pyrit (FeS_2). Bådede jernformationer er primært fundet i prækambriske sedimentære sekvenser over hele Verden. Nogle af de ældste kendte bjergartsformationer dannet for mere end 3,7 mia. år siden indeholder bandede jernlag, og de bandede lag er almindeligt forekommende i sedimenter i Jordens tidligste historie. Adskillige jernformationerne findes i perioden for Den Store Iltkatastrofe (figur side 17), men forekomsterne bliver mindre almindelige efter for 1,8 mia. år siden. Det er problematisk at forklare genkomsten af dannelsesforholdene for BIF for 1,9 mia. år siden, og i forbindelse med "Snowball Earth-teorien" for 750 mio. år siden.

Almindeligvis antages det, at de bandede jernformationer blev dannet i havvand som et resultat af iltfrigivelse fra fotosyntetiske cyanobakterier (blå-grønner) kombineret med opløst jern i Jordens have, der sammen har dannet uopløselige jernoxider, som udfældedes og dannede et tyndt lag på overfladen, som kan have bestået af iltfrit mudder (der har dannet skifer og chert). Hvert bånd minder om et varv i den udstrækning, at båndingen menes at være resultatet af cykliske variationer i ilttilgængeligheden. Det er uklart, om de bandede jernformationer var årstidsbestemte, om de fulgte en slags feedback-svingninger i det komplekse havsystem, eller om de fulgte en helt anden cyklus. Det antages, at i begyndelsen var store mængder jern opløst i Jordens forsuredede have. Med tiden, da fotosyntetiske organismer producerede ilt, blev det tilgængelige jern i Jordens have udfældet som jernoxider (figuren ovenfor). Ved det kritiske vendepunkt, hvor oceanerne permanent blev iltede, producerede små variationer i iltproduktionen pulser af fri ilt i overfladevandet vekslende med pulser af jernoxidafløjninger.

En anden dannelsesmekanisme for BIF er aflejring fra metalrige "brines" (meget saltholdige opløsninger fx fra inddampning af havvand) i nærheden af hydrotermale aktive riftzoner, alternativt – som nogle geokemikere foreslår – kunne BIF være dannet ved direkte oxidation af jern vha. (ikke-fotosyntetiske) autotrofe mikrober.

BIF uden detritiske komponenter har afsløret havvandskemien, hvorfra de kemisk var udfældet. Fx viser sjældne jordarter

Et Snebold-Jord-scenario er blevet brugt til at forklare genkomsten af Den Store Iltkatastrofe i den sene neoproterozoiske periode for mellem 750-540 millioner år siden. (Kilde: <http://img243.imageshack.us/img243/7126/snowyhw7.jpg>)



(rare earth element: REE) tydeligt typiske særpræg for havvand med let REE-forarming over middel REE og svær REE og med positive europium-anomalier (Eu), der indikerer input af hydrotermale udslip i større mængder af disse grundstoffer inklusive jern.

Stadiet mellem 1,85 mia. år og 0,85 mia. år

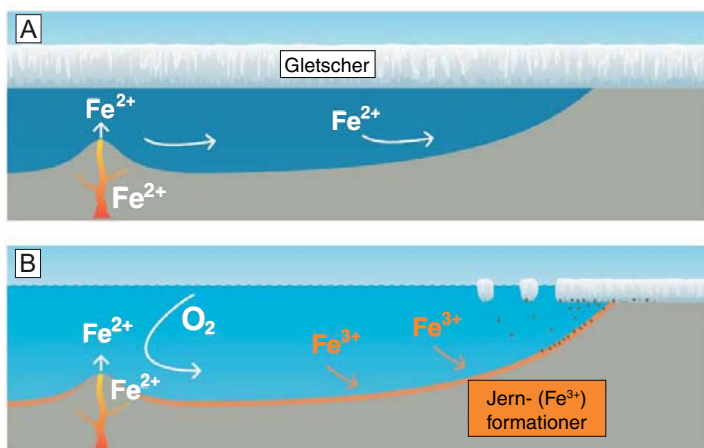
Afslutningen af BIF-aflejringen for ~1,8 mia. år siden er tilskrevet iltningen af de dybe oceaner og/eller udviklingen af dybe sulfidoceaner⁸. Modellen med de mesoproterozoiske oceaner er blevet kendt som "Canfield Oceanet". Canfield påpegede, at tilførslen af O_2 til de dybe have i løbet af denne periode næsten helt sikkert var meget mindre, end den er i dag. O_2 -indholdet i havvand ville således være blevet opbrugt under dets passage fra overfladen og nedefter. Dybhavet ville derfor være blevet iltfrit

eller euxinisk (dvs. tilhørende et miljø med begrænset cirkulation med stillestående eller anaerobe forhold), og jern på divalent form, der tilførtes havene via hydrotermale systemer, ville være blevet titrerede som sulfider, som så blev aflejret tæt på de hydrotermale centre. Et sådant scenarium kunne muligvis forklare manglen på bandede jernformationer i dette tidsrum (figuren på side 17).

Sen neoproterozoisk iltning 0,85-0,54 mia.

De måske tre største istider, som man kender til, dominerede denne periode i Jordens historie, og disse istider kan meget vel have været efterfulgt af usædvanligt varmt klima¹³. Evolutionen brød igennem og kulminerede i fremkomsten af dyr og den biologiske eksplosion nær grænsen mellem Kambrium og Prækambrium^{10,11}. Iltindholdet kan være steget til ~20 % lignende det, vi har i atmosfæren i dag. Denne periode er igen

Indtil 1992 blev det antaget, at de sjældne, yngre bandede jernformationer repræsenterede usædvanlige betingelser, hvor den lokale iltkoncentration var lav, og jernrigt vand kunne dannes og siden komme i forbindelse med iltet vand. En anden forklaring af disse



sene forekomster er genstand for megen diskussion som del af Snebold Jord-hypotesen. Denne hypotese siger, at et tidligt ækvatorialt superkontinent (Rodina) var fuldstændigt dækket under en istid (hvilket indebærer, at hele planeten var frosset ved overfladen til en dybde af adskillige kilometer). I så fald har Jordens frie ilt måske været fuldstændig borte under en alvorlig istid for ca. 750 til 580 millioner år siden. Opløst jern samlede sig så i iltfattige oceaner (fx fra hydrotermale skorstene). Efter optøningen af Jorden blev havene igen iltet, hvorved jernet endnu engang blev udfældet. (Grafik: illustrationen er modificeret let efter en figur fra en artikel af Christiansen og medforfattere¹⁹)

karakteriseret ved tilsynecomsten af jernformationer (figuren side 17) koblet sammen med tilstedeværelsen af gletscherpåvirkede (diamiktiske, dvs. konglomerater eller breccier med ringe sortering) sedimentære bjergarter, og det ser ud til, at udfældningen af jernrige sedimenter har fundet sted efter de respektive gletscheres tilbagetrækning, da den nye atmosfære så at sige "gødede" oceanerne med ilt, efter de blev isfrie (figuren nederst side 18). Som en konsekvens af denne havvandsiltning akkumuleredes divalente ioner under glaciationerne og var i stand til at oxidere og udfælde som jernoxyhydroxider i de lavere, kystnære miljøer ved datidens landmasser.

Krom-isotoper sporer atmosfærens iltning

Krom-isotopsystemet

Krom befinder sig i gruppen med overgangsmetaller og bliver undersøgt med fornyet interesse pga. nylige variabilitetsmålinger i grundstoffets talrige stabilisotoper^{12,13}. (I løbet af de tre år, hvor forfatteren har været i gang med den grundlæggende del af forskningsprogrammet, har han udviklet et nyt sporingssystem, der formentlig kan forklare fluktuationerne i atmosfærisk iltning gennem geologisk tid. Teknikken er baseret på brugen af krom-isotoper anvendt på båndede jernformationer).

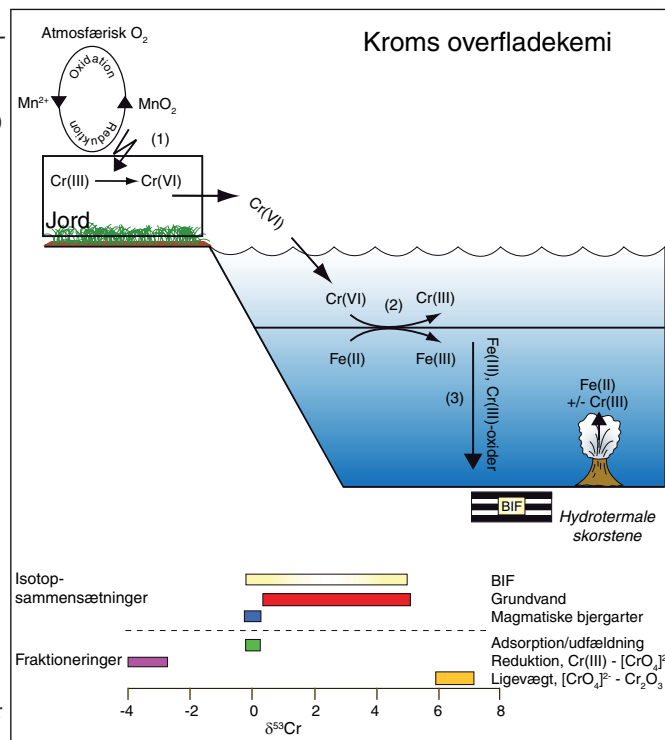
Krom er med sine fire stabilisotoper (massenumre 50, 52, 53 og 54) interessant pga. den variable redox-kemi (Cr^{3+} versus Cr^{6+}) i naturligt og i forurenat vand. I bjergarter forekommer substitution med Cr næsten altid i oxider, oxyhydroxider eller i silikater som en +3-kation (Cr^{3+}) med kraftig præference for oktaedrisk koordination. Krom er næsten uopløseligt i +3-oxidations-tilstanden i typiske næsten neutrale vandige opløsninger. I modsætning til Cr^{3+} danner Cr^{6+} opløselige, tetraedriske oxyanioner, $[\text{CrO}_4]^{2-}$, $[\text{HCrO}_4]^-$, og $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$, hvilket gør denne form af krom ganske anvendelig i industrien til fx galvanisering.

Den mobile Cr(VI) -anion (HCrO_4^-) er den mest termodynamisk stabile kromform i ligevægt med den luft, vi har i dag. Oxidation af Cr(III) til Cr(VI) i jord afhænger af samtidig tilstedeværelse af Cr(III) (almindeligvis bundet som FeCr_2O_4) og manganoxider (der katalyserer Cr(III) -oxidation). Når først Cr(VI) bliver mobiliseret under oxidativ forvitring, er den ligeså mobil som kromat- (CrO_4^{2-} ; basisk pH) og dikromat- (HCrO_4^- ; sur pH) ioner, som tilføres oceanerne ved transport ved flodbreder.

Dette er et betydeligt mindre bidrag af Cr fra atmosfæriske og hydrotermale udstømningskilder. I nutidens oceaner ligger koncentrationerne af totalt opløst Cr i området af 2 til 10 nM med en relativt kort levetid på 2,5 til 4 x 10⁴ år.

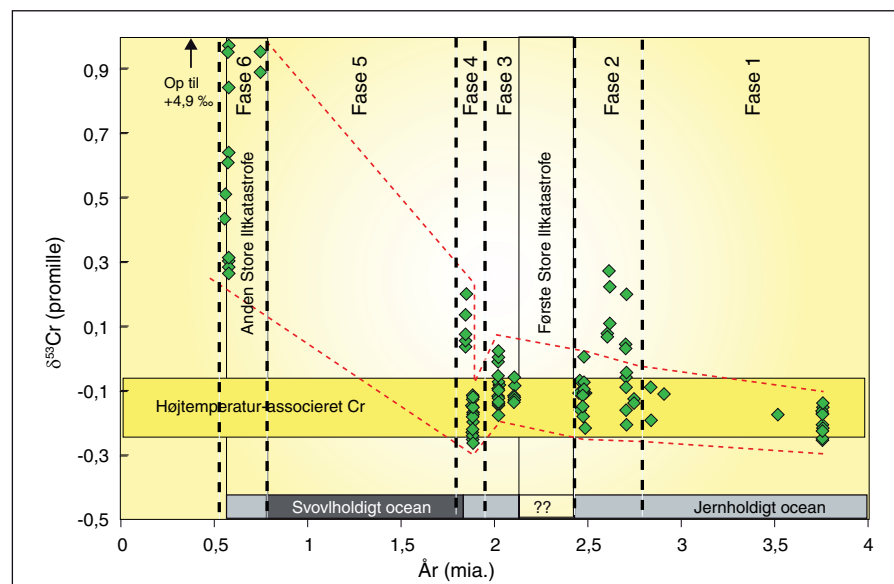
Cr(VI) kan reduceres til Cr(III) af mikrober og via vandige Fe(II) - og Fe(III) -førende mineraler¹² (ligning 1). Oxidationen af Fe(II) (aq) vha. Cr(VI) er da også hurtigere

Skema over kroms overfladekemi. Oxidation af Cr(III) i jordbunden katalyseres af MnO_2 (1) og fraktioneres positivt af Cr(IV) ¹², optages i vandfasen (grundvand, floder), hovedsageligt som HCrO_4^- -komplekser, og strømmer til sidst ud i havet. Abiotisk reduktion af Cr(IV) af opstrømmende Fe(II) ¹⁶ (2) er effektiv, hurtig og fuldstændig, og efterfølgende reaktioner mellem Cr med Fe-Cr -oxyhydroxider (3) er en vigtig vej til fjernelse af Cr fra havvandet og ind i sedimentære miljøer. Det positivt fraktionerede Cr ($\delta^{53}\text{Cr} \sim -0,3-4,9\%$; dette arbejde) i båndede jernformationer og Fe -rig chert afspejler derved tilgangen af Cr til floderne. For nylig er biotisk (bakteriel) reduktion af Cr(IV) observeret med et Cr isotopskifte ($\Delta^{53}\text{Cr}_{\text{Cr(III)-Cr(VI)}}$) på op mod $-4,1\%$. Adsorption og kompleksdannelse af Cr(III) og i mindre grad Cr(VI) , på eller med organiske og uorganiske partikler er ikke ledsaget af et Cr-isotopskifte. Cr(III) -tilførsel til havvand fra hydrotermale skorstene betragtes som lille, og Cr-isotopsammensætningen af denne andel afspejler formentlig $\delta^{53}\text{Cr}$ værdierne på $\sim 0,15\%$ typisk for magmatiske højtemperaturreservoirer²⁰. Dannelse af Cr(III) tilbage til Cr(IV) fra sedimenter til havvand er igen kun mulig ved MnO_2 -katalyse. (Grafik: UVH modificeret efter Frei et al. (2009)²¹)



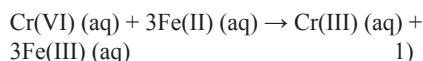
end med ilt selv under velgennemluftede og høje pH-forhold. Dette betyder, at ved

tilstedeværelsen af Fe(II) reduceres Cr(VI) effektivt til Cr(III) . Cr(III) nedbrydes/om-



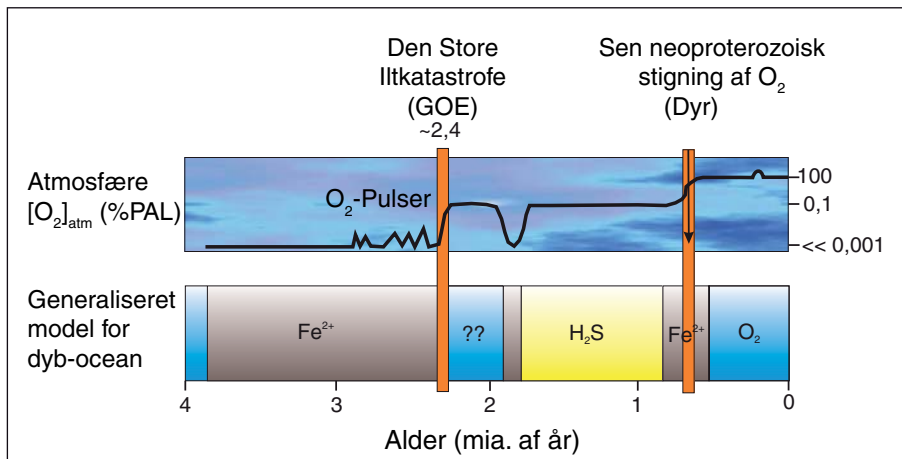
Graf der viser nøglebegreberne for den prækambriske historie for hexavalent krom i havvand. $\delta^{53}\text{Cr}$ -værdierne (udfyldte, grønne diamantsymboler) for BIF vs. alder (22 lokaliteter i det hele; høje værdier op til $+4,9\%$ fra neoproterozoisk Fe -rig chert plotter uden for grafen). 6 faser (separeret af stiplede vertikale linier) er identificeret og sammenlignet med kemien for dybhavsøceaner⁸. De lysegrå områder afbilder hhv. den første og den anden Store Ilkatakastrofe beskrevet ved andre redox-sensitive tracere. Det horisontale, rektangulære felt skitserer $\delta^{53}\text{Cr}$ -værdierne for magmatiske Cr(III) -rige åre og mineraler dannet under høje temperaturer²⁰. Data er opnået ved at bruge delta-notationen ifølge den certificerede "National Bureau of Standards Cr-reference standard" SRM 979, defineret som $\delta^{53}\text{Cr} = 1000 \times \left[\frac{^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}}{\text{prøve}} / \left(\frac{^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}}{\text{SRM 979}} \right) - 1 \right]$ ¹³. (Grafik: UVH modificeret efter Frei et al. (2009))

dannes(?) efterfølgende på effektiv vis til Fe(II)-Cr(III)-oxyhydroxider pga. meget lav opløselighed af Fe,Cr(OH)₃-faststoffer. Noget Cr(III) kan blive **regenereret (genmobiliseret?)** og mistes fra sedimenterne som et resultat af jernoxid-reduktion, men som på land reoxideres Cr(III) hurtigt til Cr(VI) i en katalytisk reaktion med MnO₂.



Under ligevægt beriges Cr(VI)O₄²⁻-anionen med op til 7 % ved stuetemperatur i ⁵³Cr sammenlignet med samtidigt forekommende forbindelser, der indeholder Cr(III). Derfor vil vandige miljøer lige under overfladen have positive δ⁵³Cr-værdier. Selvom isotopsammensætningen af Cr i havvand endnu ikke er blevet målt, vil det positive grundvandssignal for Cr(VI) sandsynligvis blive overført til havet, idet efterfølgende optagelse af Cr på partikler (som kan forekomme i jorden og i floder) ikke producerer nogen isotopeffekter. Den mikrobielle reduktion af Cr(VI) frembringer isotopskift op til -4,1 % og er sammenlignelige med dem, der produceres under uorganisk reduktion¹². Dette vil potentielt berige den tungere isotop i det tilbageblevne, ureagerede og opløste Cr(VI). Pga. den effektive afsondring af Cr(VI) under reduktionen af Cr og den efterfølgende udfældning af Cr(III) med Fe-oxyhydroxider bør de stabile Cr-isotop-signaturer for de kemisk udfældede Fe(III)-rige sediment alligevel afspejle havvandet, hvorfra jernoxiderne blev udfældet. Overfladekemien for Cr og dens geokemi for stabilisotoper er opsummeret i figuren øverst på side 19.

Forudsætningen, for at Cr-isotoper registrerer tilstedeværelsen af Cr(VI) i havvand, er en overvægt af opløst Fe(II), som optræder reducerende. Derfor skulle isotopsammensætningen af Cr i gamle jernrige sedimente give en førsteordens-proxy for tilstedeværelsen af Cr(VI) i overfladevandet fra gammel tid og således historien for den oxiderede forvitring af Cr på land. Denne fremgangsmåde skulle være relativt upåvirket af de to typer af jernrige kemiske sedimente og det palæomiljø, som de blev aflejret i. Med andre ord kan de isotopiske egenskaber for forvitringens udgangsprodukter blive overført til havet og blive fastholdt og bevaret uændret i geologisk tid. Det at måle krom-isotopernes egenskaber i jernformationer med forskellige aldre er således et vindue mod atmosfærens iltningstilstand, der udvikler sig løbende. Vi har taget et langt kig gennem dette vindue (figuren nederst på side 19) og fundet nogle enkelte overraskelser. En af dem er beviset for forhøjet, men stadig lavt iltindhold i atmosfæren længe før Den Store Iltkatastrofe. Berigelse af ⁵³Cr i jernformationer bekræfter alle den biologiske produktion af ilt vha. fotosyntese i hvert fald 300 millioner år før Den Store Iltkatastrofe. Denne påstand



En stigning i mængden af atmosfærisk ilt for ca. 2,4 mia. år siden under Den Store iltkatastrofe faldt sammen med ophøret af de konstante og langvarige, jernrige (Fe²⁺) og iltfattige forhold i dybhavet. Talrige undersøgelser peger dog på kortvarige stigninger i iltindholdet et godt stykke tid før Den Store Iltkatastrofe – og beviser peger på tidlig, iltproducerende fotosyntese. Vores analyse af krom-isotop-forholdene i jernformationerne²¹ antyder, at genkomsten af et jernrigt ocean, der toppede for ca. 1,9 mia. år siden, blev udløst af et dramatisk fald i iltindhold – måske til værdier, der nærmede sig dem, der fandtes i atmosfæren før Den Store Iltkatastrofe. Det efterfølgende 1 milliard år eller mere med tilstedeværelsen af hydrogensulfid (H₂S) overalt i dybhavs oceanet kan være følgen af en stigning i atmosfærisk ilt. Et stort skridt i iltningen fulgte herefter med dyrelivets begyndelse. Iltkoncentrationerne er givet i procent i forhold til det nutidige atmosfæriske niveau (PAL). (Grafik: Figur modificeret efter Lyons og Reinhard²²).

falder også i god jord hos dem, der er kommet til samme konklusion ad andre veje^{14,15} og mishager dem¹⁶, der mener, at den første betydelige mængde ilt i atmosfæren i forbindelse med Den Store Iltkatastrofe markerede den første produktion.

Det andet overraskende resultat af vores grundforskning var observationen, at i det mindste lokalt synes iltniveauet i Jordens overfladevande at have aftaget i tiden før den volumenmæssigt store optræden af bandede jernformationer for ca. 1,85 mia. år siden formentlig ved niveauer så lave som dem, der karakteriserede oceanernes overflade før Den Store Iltkatastrofe (figuren ovenfor). Historien kulminerer i det størst observerede skift i data fra kromisotoper for ca. 750 mio. år siden, hvilket svarer til et stort spring i atmosfærisk ilt i mængder, der bød de første dyr velkomne.

Konsekvenser

Iltens rolle i klimaændringerne er indiskutabel. Forståelsen for iltens udvikling i atmosfære og hydrosfære og dens indvirkning på forvitring af landmasserne, dens ernæringsmæssige tilførsel til havet og for udviklingen af liv er vital, således at en bedre forståelse for kompleksiteten af dens cyklus måske kan hjælpe os til at forstå klimaforandringerne i dag og dem, der er i vente i fremtiden. Det, vi mangler, er en faktisk forståelse af, hvad der udløser frembringelsen af ilt før og nu. En nærmere undersøgelse af sammenfaldende begivenheder af geologisk voldsomme begivenheder, der har ændret dynamiske processer på Jorden som fx sub-

duktioner, opsprækning af kontinenter, vulkansk aktivitet på overfladen og sidst, men ikke mindst årsager ude fra rummet såsom meteorit- og kometnedslag, der kan hjælpe med til at udrede kompleksiteten af dette emne. Det at spore ilt i vores fortid, som det er gjort i dette forskningsprojekt, er et første skridt fremad i retningen mod målet.

Referencer:

1. Wilde, S. A. et al. Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4Gyr ago Nature 409, 175-178 (2001).
2. Farquhar, J. & Wing, B. A. Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere Earth and Planetary Science Letters 213, 1-13 (2003).
3. Bekker, A. et al. Dating the rise of atmospheric oxygen Nature 427, 117-120 (2004).
4. Bekker, A. & Kaufman, A. Oxidative forcing of global climate change: A biogeochemical record across the oldest Paleoproterozoic ice age in North America Earth and Planetary Science Letters 258, 486-499 (2007).
5. Condie, K. C. Episodic continental growth and supercontinents: a mantle avalanche connection? Earth and Planetary Science Letters 163, 97-108 (1998).
6. Isley, A. E. & Abbott, D. H. Plume-related mafic volcanism and the deposition of banded iron formation Journal of Geophysical Research-Solid Earth 104, 15461-15477 (1999).
7. Holland, H. D., The chemical evolution

of the atmosphere and oceans. (Princeton Univ. Press, New York, 1984).

8. Canfield, D. E. A new model for Proterozoic ocean chemistry *Nature* 396, 450-453 (1998).

9. Hoffman, P. F. et al. A Neoproterozoic Snowball Earth *Science* 281, 1342-1346 (1998).

10. Knoll, A. H. The geological consequences of evolution *Geobiology* 1, 3-14 (2003).

11. Canfield, D. E., Poulton, S. W. & Narbonne, G. M. Late-Neoproterozoic deep-ocean oxygenation and the rise of animal life *Science* 315, 92-95 (2007).

12. Ellis, A. S., Johnson, T. M. & Bullen, T. D. Chromium isotopes and the fate of hexavalent chromium in the environment *Science* 295, 2060-2062 (2002).

13. Schauble, E., Rossman, G. R. & Taylor,

H. P. Theoretical estimates of equilibrium chromium-isotope fractionations *Chemical Geology* 205, 99-114 (2004).

14. Brocks, J. J. et al. Archean molecular fossils and the early rise of eukaryotes *Science* 285, 1033-1036 (1999).

15. Anbar, A. D. et al. A whiff of oxygen before the Great Oxidation Event? *Science* 317, 1903-1906 (2007).

16. Rasmussen, B. et al. Reassessing the first appearance of eukaryotes and cyanobacteria *Nature* 455, 1101-1104 (2008).

17. Love, G. D. et al. Fossil steroids record appearance of Demospongiae during the Cryogenian period *Nature* 457, 718-721 (2009).

18. Canfield, D. E. The early history of atmospheric oxygen: Homage to Robert A. Garrels *Annual Review of Earth and Plane-*

tary Sciences 33, 1-36 (2005).

19. Christiansen, J. L., Stouge, S. & Harper, D. A. T. Dengang jorden frøs til is *Naturens Verden* 11, 32-43 (2006).

20. Schoenberg, R. et al. The stable Cr isotope inventory of solid Earth reservoirs determined by double spike MC-ICP-MS *Chemical Geology* 249, 294-306 (2008).

21. Frei, R. et al. Fluctuations in Precambria atmospheric oxygenation recorded by chromium isotopes *Nature* 461, 250-253 (2009).

22. Lyons, T. W. & Reinhard, C. T. Oxygen for heavy-metal fans *Nature* 461, 179-181 (2009).

Denne artikel er oversat fra engelsk til dansk af Ulla Vibeke Hjuler og kan rekvireres på originalsproget via redaktionen. ■

■ Kort nyt

Ingen endelig klimaafte i København
Intet tyder på, at der under klimakonferencen i København i december bliver underskrevet en endelig aftale til afløsning for Kyoto-protokollen. FN's klimachef Yvo de Boer erklærer, at der stadig er for mange uafklarede punkter, der mangler at blive færdigforhandlet, før landene kan skrive under.

Barack Obama kommer næppe til København, idet Kongressen ikke kan sende ham af sted med et klart mandat, så længe rammerne for en aftale langt fra er på plads. Yvo de Boer lægger i stedet op til, at man under klimatopmødet i København bliver enige om selve strukturen af en ny aftale, hvorefter alle detaljer forhandles på plads i løbet af 2010. Hvis der under topmødet kan blive enighed om en rammeaftale, der fastlægger principperne for de videre forhandlinger, er der realistisk håb om, at en endelig global klimaafte kan forhandles på plads inden for et års tid.

Klimaminister Connie Hedegaard fik 21. oktober på et møde blandt EU's klima- og miljøministre et klart EU-mandat til på EU's vegne på topmødet i København at forhandle langsigtede reduktioner af drivhusgasser igennem.

JP/SLJ

Nationalpark i Mols Bjerge

29. august indviede dronningen og miljøminister Troels Lund Poulsen den nye nationalpark Mols Bjerge på det sydlige Djursland. Lokale lodsejere har længe for-

gæves kæmpet indædt mod nationalparken, som de føler sig tvunget ind i. De frygter, at deres jorder fremover vil blive overrendt af tusindvis af turister. Flere lodsejere føler, at deres jorde er blevet mere eller mindre eksproprieret. Pladser i den nyetablerede bestyrelse for nationalparken har ikke tilfredsstillende lodsejerne.

Nationalpark Mols Bjerge har fået 42 mio. kr. fra Arbejdsmarkedets Feriefond, Syddjurs Kommune og Skov & Naturstyrelsen. Pengene skal bl.a. bruges til at anlægge en 27 km lang cykelsti rundt i området.

JP/SLJ

Jordskælv på Samoa

190 km syd for den amerikanske ø Samoa og 35 km nede i undergrunden havde et jordskælv, der blev målt til 7,9 på Richterskalaen, sit epicenter d. 29. september. Skælvet frembragte en Tsunami, der væltede ind over Samoa og forårsagede voldsomme ødelæggelser. Myndighederne meldte senere om 123 omkomne.

Politiken/SLJ

Isen omkring Nordpolen vokser

Isen omkring Nordpolen er nu vokset i to år i træk siden september 2007, hvor isen kun dækkede 4,8 mio. km². Ifølge data fra det amerikanske National Snow and Ice Data Center dækkede isen i Arktis omkring 5,5 mio. km² i september i år.

Der er imidlertid uenighed blandt forskere om isens tykkelse, eftersom nogle forskere hævder, at isen i dag er tyndere end

tidligere. Vurderingerne består i avancerede computerprogrammer, som nogle forskere sætter deres lid til, men som andre sætter spørgsmålstegn ved. Imidlertid er der blandt forskere enighed om, at isens udbredelse og størrelse – endnu – hænger sammen med naturlige variationer i klimaet.

JP/SLJ

Ny ring omkring Saturn

Amerikanske astronomer har med NASA's Spitzer-teleskop opdaget en ny megaring omkring Saturn. De mener, at ringen er opstået ud fra en lille, fjern måne ved navn Phoebe tæt ved planeten. Phoebe kredser om planeten og har en bredde på kun 214 km. Phoebe har sandsynligvis forsynet ringen med fragmenter af støv og is. Astronomerne har beskrevet fænomenet i det britiske tidsskrift *Nature*.

AFP/SLJ

Løkke mødte Obama

Statsminister Lars Løkke Rasmussen benyttede Barack Obamas ankomst til København i forbindelse med afstemningen i Bella Centret om placeringen af OL i 2016 til i statsministeriet at udveksle informationer med henblik på klimatopmødet i København i december. Under mødet deltog Obamas toprådgiver i klimaspørgsmål Todd Stern og tre andre rådgivere. Lars Løkke Rasmussen havde sin klimarådgiver med. Derudover deltog udenrigsminister Per Stig Møller samt hans departementschef.

JP/SLJ ■