

# BLYISOTOPER

## EKSEMPLER PÅ DERES ANVENDELSE

Robert Frei

I 2002 bragte VARV (VARV 2002,4) en artikel, der gav en introduktion til arbejdet med blyisotoper, herunder principper, begreber som fraktionering og reservoirer samt endelig Jordens oprindelige parametre. I dette nummer giver samme forfatter eksempler på anvendelsen af blyisotoper.

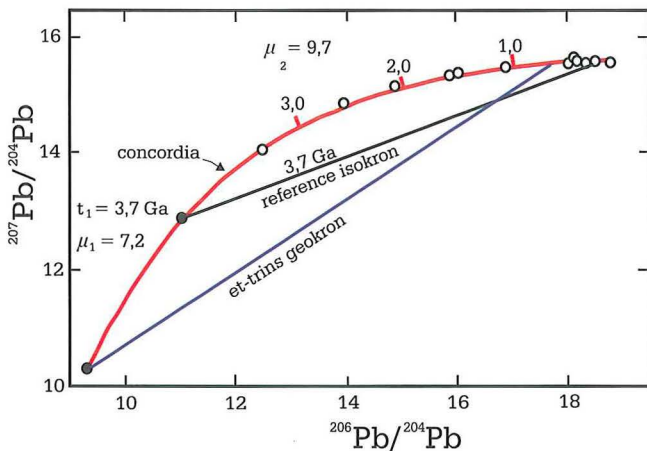
### UDVIKLINGEN AF JORDENS SKORPE - KAPPESYSTEM

I forbindelse med arbejdet med blyisotoper fandt man på et tidligt tidspunkt ud af, at blyisotoper i galena eller blyglans (PbS, figur 1) fra nogle af de store sulfidforekomster - f.eks. bly-zink-sølv forekomsten ved Mount Isa i Australien - 'plotter' langs en såkaldt et-trins vækstkurve i blyudviklingsdiagrammet, hvor forholdet  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  er afsat mod forholdet  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (figur 2, se også VARV 2002,4). I Mount Isa forekomsten er galena stratabundet, dvs. knyttet til bestemte lag i en skiffer af prækambrisk - midtproterozoisk alder - alder (figur 3). Galenaen er endvidere dannet på samme tid som forekomsten i øvrigt.

En et-trins vækstkurve viser, at blyisotopsystemet i galenaen har haft en forholdsvis simpel historie. Man forestillede sig oprindeligt, at forekomsterne var afledt fra Jordens kappe og nedre skorpe og derefter udviklet i et lukket system, dvs. et system, hvor der ikke havde været udveksling af isotoper med omgivelserne.

*Figur 1. Krystaller af galena. Galena kendes på, at mineralet er meget tungt, nemt at ridse med en kniv og har en udpræget spaltelighed som en terning.*





Figur 2. Bly-udviklingsdiagram med Stacey og Kramers to-trins vækstkurve. Modellen er i dag bredt accepteret som den, der bedst repræsenterer den gennemsnitlige skorpevækst gennem hele Jordens historie. Den totale Jords et-trins udviklingskurve (geokronen) er vist til sammenligning.

Det viser sig imidlertid, at de fleste blymalms blyisotopsammensætning er afvigende eller 'anomal', idet de ikke 'plotter' langs en et-trins vækstkurve. Forskerne Stacey og Kramers undersøgte i 1975 galena fra 13 malm-forekomster med veldokumenterede aldre rundt om i verden. De viste, at brugte de disse nye data sammen med de værdier for Jordens oprindelige blyisotopsammensætning, der var opnået på Canyon Diablo meteoritten, passede resultaterne bedre til en to-trins udviklingsmodel (figur 2).



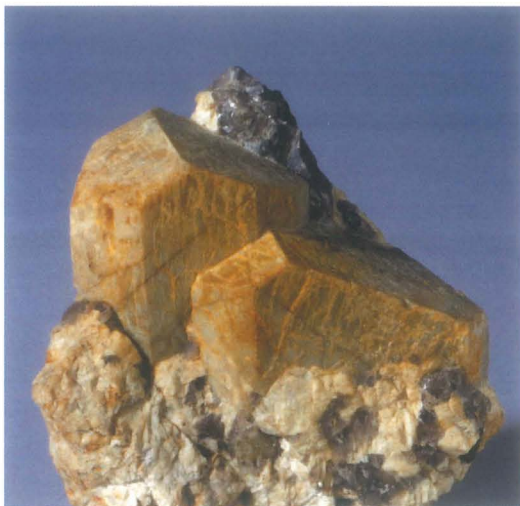
Figur 3. Eksempel på en sulfidforekomst, hvor sulfiderne er bundet til bestemte lag (stratabound eller stratiform).

I følge Stacey og Kramers model udviklede bly sig i tidlig Arkæikum for mellem 4,57 Ga - 3,7 Ga siden (Ga: Giga år = milliarder år) i et reservoir, hvor forholdet mellem uran og bly udtrykt som forholdet mellem isotoperne  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$  ( $=\mu$ ) havde en konstant værdi på 7,19. For 3,7 Ga siden skete der en massiv dannelse af kontinental skorpe, og  $\mu$  steg til 9,74 idet uran i denne første proto-kontinentalskorpe opkoncentreredes i forhold til bly. Kappen blev tilsvarende fortyndet med hensyn til uran. Værdien på 9,74 gælder stadig som en gennemsnitsværdi for den kontinentale skorpe.

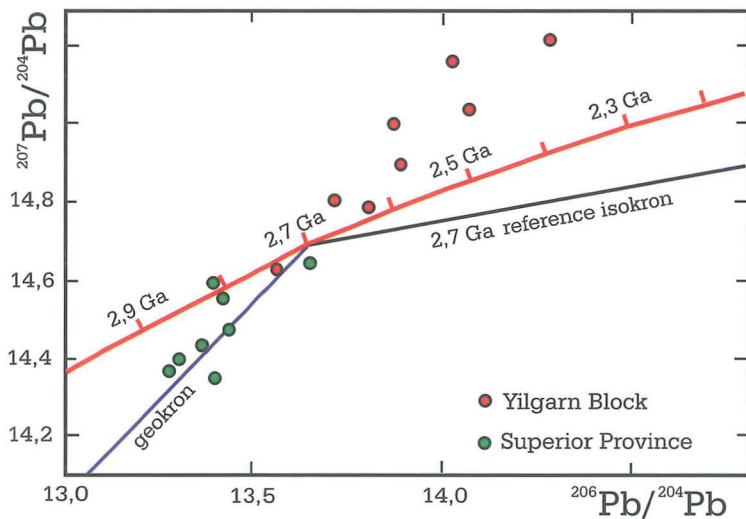
Kontinentalskorpen har dog altid været langt mere uensartet end den viste veldefinerede vækstkurve for galena af-

spejler (figur 2). Dette viste forskeren Oversby allerede i 1978 i et studium, hvor han sammenlignede fordelingen af blyisotoper i kaliefeldspatter (figur 4) fra senarkæiske (ca. 2,7 Ga) granitoider fra henholdsvis Yilgarn blokken i Australien og den østlige del af Superior provinsen i Canada.

Kaliefeldspatter er stærkt beriget med bly i forhold til uran og bliver ofte brugt til give en ide om blyisotopsammensætningen i de magmaer, hvor de er dannet. Figur 5 viser den oprindelige blyisotopsammensætning af granitoiderne fra Canada og Australien sammenlignet med en et-trins vækstkurve for den totale Jord. Granitoiderne fra Superior provinsen plotter tæt ved eller lidt under kurven for den totale Jord, mens granitoiderne fra Yilgarn blokken ligger noget over kurven. Sådanne data viser, at der allerede i Senarkæikum var udviklet markante heterogeniteter i magmaernes kildeområder i den kontinentale skorpe. De høje værdier af forholdet  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  i forhold til  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  som man finder i Yilgarn blokkens bjergarterne kan skyldes tilstedeværelsen af ældre skorpekomponenter med høje U/Pb-forhold.



Figur 4. To kaliefeldspat krystaller. Foto: O.B. Berthelsen



Figur 5. Blyisotopdiagram med data fra granitoider fra Canada, Superior Provensen (åbne cirkler) og Australien, Yilgarn blokken (udfyldte cirkler).

Blyudviklingskurven er en et-trins vækstlinie som svarer til den endelige sammensætning af bly i 'gen-nemsniets-Jorden'.



## DATERING VED HJÆLP AF BLYISOTOPER: Pb-Pb DATERING

Præcise dateringer ved hjælp af uran- og blyisotoper foregår bedst ved brug af concordiametoden, som er baseret på en beregning af alderen med baggrund i forholdene  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  og  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ .

Alternativt kan man datere ved hjælp af U-Pb og Th-Pb isokroner. Disse er baseret på f.eks. beregninger ud fra forholdene  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  og  $^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb}$  eller  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  og  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ . Der eksisterer kun få gode eksempler på U-Pb og Th-Pb isokronaldre i litteraturen. Med hensyn til U-Pb isokroner skyldes det, at uran let fjernes i miljøer tæt ved jordoverfladen i forbindelse med kemisk forvitring. Dette resulterer i falske, lave U/Pb-forhold.

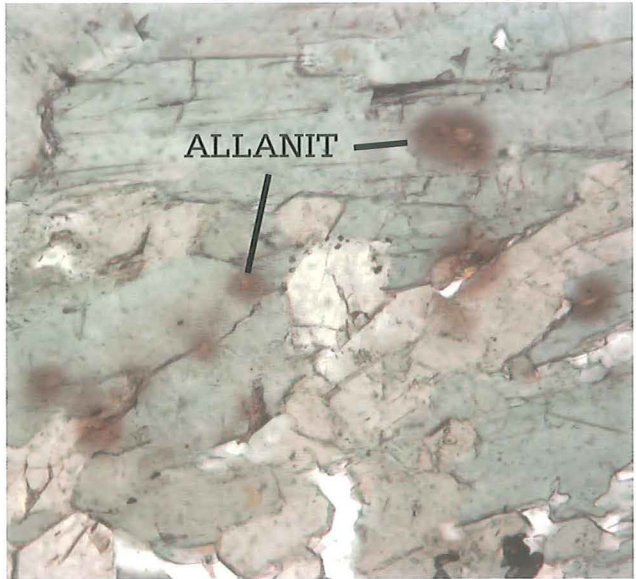
Til sammenligning vil nutidige tab af uran ikke påvirke isokroner i diagrammer, hvor forholdet  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  er afbildet mod forholdet  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ . Indbygget i disse forhold er der (som beskrevet i VARV 2002,4) en mulighed for at kontrollere produktionen af datterisotoper af et enkelt grundstof - bly ( $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ) - som en funktion af det radioaktive henfald af forældreisotoper af tilsvarende et enkelt grundstof - uran ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ). Koblingen af de to henfaldsserier i mineraler og bjergarter giver en tidskontrol udelukkende baseret på forholdene mellem blyisotoper. En meget stor fordel ved Pb-Pb dateringsmetoden er, at det ikke er nødvendigt at bestemme forholdet mellem forældre- og datterisotoper i forbindelse med det analytiske arbejde. Man har kun brug for at måle forholdet mellem blyisotoperne.

## DATERING VED TRINVIS UDLUDNING AF ISOTOPER FRA BJERGARTER OG MINERALER

Trinvis udludning af blyisotoper er en helt særlig anvendelse af den kemisk-analytiske teknik ved Pb-Pb datering og er baseret på det forhold, at de radiogene blyisotoper (dvs. blyisotoper dannet ved radioaktivt henfald af uran og thorium) findes på steder i mineralgitteret, hvor de sidder forholdsvis løst bundet. Dette skyldes, at der ved de processer, der er knyttet til de radioaktive henfald dannes defekter i mineralgitteret, og at det radiogene bly sidder i disse defekter. Figur 6 viser en reaktionsrand dannet ved radioaktive processer knyttet til det stærkt radioaktive mineral allanit i en metamorfoseret 3,8 Ga gammel pudelava fra Vestgrønland. Allanit er et thoriumførende mineral i epidotgruppen.

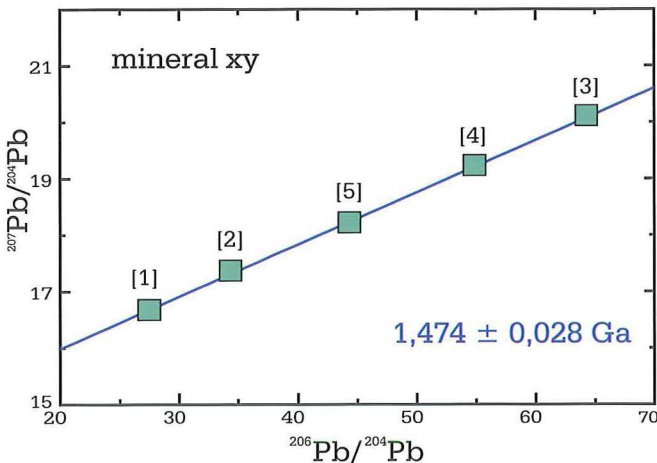
Det bly, der er bygget ind i mineralgitteret ved dannelsen af det respektive mineral, almindeligvis omtalt som ,almindeligt bly', sidder derimod fast bundet og er ikke nemt at få ud af gitteret.

Når et mineral angribes af syrer af variabel styrke, vil det løst bundne radiogene bly forholdsvis nemt blive udludet. Fremadskridende udludning ved hjælp af stærkere og stærkere syrer fjerner derfor mere og mere radiogen bly fra mineralstrukturen. Et sidste kraftigt angreb på mineralgitteret - oftest med



Figur 6. Mikroskopfoto der viser adskillige små brunlige korn af mineralet allanit med en udtalt reaktionsrand dannet ved radioaktive processer. Bjergarten er en 3,8 Ga gammel amfibolit fra Vest-grønland.

flussyre, som er i stand til at nedbryde silikatstrukturen og dermed opløse mineralet - vil derefter gøre det muligt at analysere mineralets 'almindelige bly' signatur. Teoretisk og under ideelle betingelser, dvs. at mineralet efter dannelsen ikke har været udsat for påvirkninger, der har ændret forholdet U/Pb, vil de udtrukne fraktioner af radiogent bly samt den svært opløselige rest plote langs en ret linie (en korrelationslinie) i et Pb-Pb isokronogram (figur 7). Liniens hældning er proportional med alderen, jo stejlere linien er jo højere vil alderen være, og man har derfor et udtryk for tidspunktet for dannelsen af det mineral, man har undersøgt.



Figur 7. Skematisk Pb-Pb isotopdiagram, der viser øgende mængder af radiogent bly i forskellige udtræk (vist ved numrene i kantet parentes) af et mineral. Hældningen af linien vil under ideelle betingelser være proportional med dannelsesalderen af den respektive mineralfase.

PROCESSER I DEN ÆLDSTE JORDSKORPE: ET EKSEMPEL FRA ISUA I VESTGRØNLAND  
For nylig har forfatteren sammen med Minik Rosing fra Geologisk Museum i København i Isuaområdet påvist den mest primitive (dvs. den mindst radiogene) blyisotopsammensætning, der nogensinde er målt på materiale fra Jorden. Blyisotopsammensætning blev målt i galena fra en mineralåre, der blev afsat af cirkulerende opløsninger. Åren er fundet i og måske genetisk knyttet til et gnejslegeme, der for 3,81 Ga siden som en smelte med en tonalittisk sammensætning trængte ind i overfladebjergarterne ved Isua. Gnejsalderen er opnået ved at aldersbestemme mineralet zirkon ved U-Pb metoden. Iagttagelsen har overordentlig stor betydning for påvisningen af en ikke-bevaret tidlig jordskorpe.

Det fundne bly afviger fra, hvad man finder i de almindeligt anvendte blyudviklingskurver for den gennemsnitlige kontinentalskorpe, idet det har for høje værdier af forholdet  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  i relation til forholdet  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (figur 8). Dette kan modelleres som en et-trins udvikling med følgende startparametre:  $\mu$  ( $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ ): 7,70 hvilket indebærer såkaldte modelaldre på 3,81 Ga og 3,74 Ga (se figur 8b). Modelaldre er et udtryk for den alder og den  $\mu$ -værdi der fås med baggrund i et datasæts placering på en bestemt blyisotopudviklingslinje i et diagram, hvor  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  er afsat mod  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ .

De oprindelige begrænsninger (m og tid) viser en højere  $\mu$ -værdi (7,7) i 'kilden' til de cirkulerende opløsninger, der har dannet åren, og muligvis også i den magmatiske udgangsbjergart for gnejsen.  $\mu$ -værdien er således højere end den værdi på 7,19, der blev anvendt af Stacey og Kramers (figur 2) for det første trin af blyudviklingskurven for den kontinentale skorpe (se figur 8b).

De nye data er i overensstemmelse med kravet til en berigelse af uran i forhold til bly i forbindelse med den først dannede kontinentale skorpe, svarende til en fortyndet kappe i den tidlige Jords historie. Den høje værdi af forholdet  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  relativ til værdien af forholdet  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  i galena fra Isua viser således, at der blev dannet skorpereservoarer med høje U/Pb forhold tidligt i Jordens historie. De høje U/Pb forhold kan således tilskrives eksistensen af en gammel skorpe.

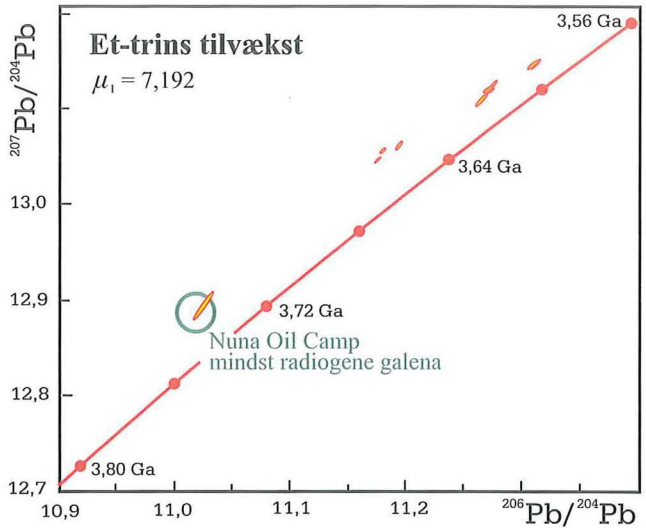
Der er et påfaldende sammenfald i alder mellem galenagenerationerne og de almindelige tonalittiske gnejslegemer i området. Dette og det forhold, at man finder galenaen og gnejserne sammen, understøtter tolkningen af, at dette meget lidt radiogene jordiske bly vil kunne ligne det bly, man finder i 3,75 Ga og præ-3,8 Ga gammelt tonalittiske udgangsmateriale for gnejslegemerne. Dette peger på at de tidlige arkæiske opløsninger og de magmatiske hændelser er tæt knyttet til hinanden.

Den antagne modelalder på 3,81 Ga for det mindst radiogene galena-bly passer som nævnt godt med zirkonaldrer på tonalitlegemerne. Dette sætter en begrænsning på minimumalderen for Jordens ældste overfladebjergarter på Isua til 3,81 Ga.



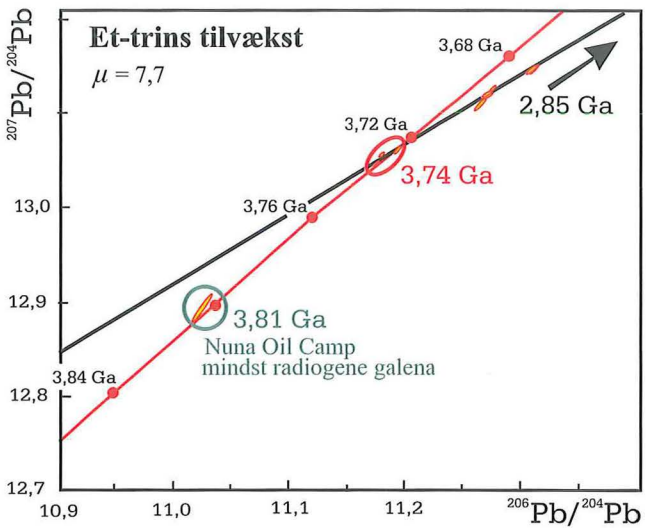
Figur 8. a: 'Almindeligt bly' isotopdiagram med galena-data fra Isua. Det mindst radiogene bly (i cirklen) blev målt i en prøve indsamlet tæt ved firmaet Nuna Oils lejr. Alle galenaværdier - afsat som aflange punkter - ligger klart over Stacey og Kramers beregnede vækstkurve, som er defineret af en  $\mu$ -værdi på 7,19 (se også figur 2).

Stacey og Kramers model er bygget op omkring to et-trins vækstkurver. Resultaterne refererer til den første af disse.



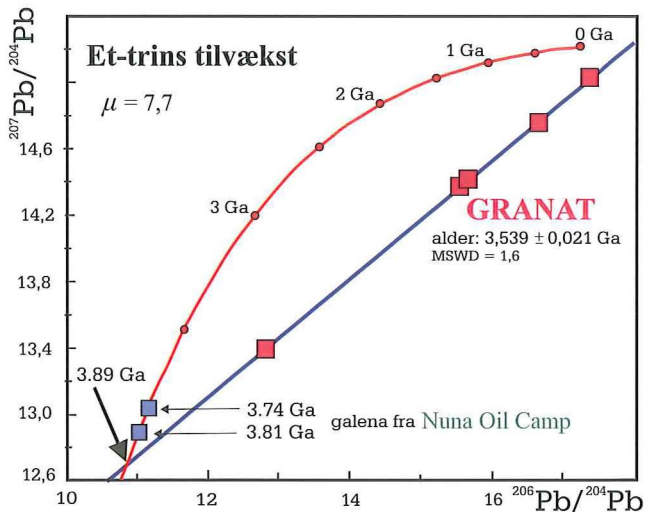
Figur 8 b: 'Almindeligt bly' isotopdiagram, der svarer til figur 8. Galenadata passer her til en ny et-trins udviklingskurve med en klart højere  $\mu$ -værdi på 7,7.

Modelaldre og de to mindst radiogene galenaer giver nu mening geologisk, idet de svarer til to punkter på en isokron som tidligere er opnået på tidlige tonalitter fra området. Den tykke linie er en sekundær isokron, som går gennem galenaer, der blev remobiliseret i forbindelse med de senarkæiske metamorfe hændelser i Isua området.



Vi har kombineret ovenstående data med Pb-Pb aldre på 3,74 Ga på mineraler som turmalin, zinkblende og granat, der også er dannet af cirkulerende opløsninger, men efter deformationen af området. Resultaterne viser, at aktivitet knyttet til cirkulerende opløsninger i tidlig Arkæikum tidsmæssigt ikke kan skelnes fra den tidligste metamorfe påvirkning og den væsentlige magmatiske aktivitet i form af nye tonalittiske smelters indtrængen for ca. 3,75 Ga år siden.

Figur 9. 'Almindeligt bly' isotopdiagram med bly-data på en granat dannet af cirkulerende opløsninger. Data er opnået ved trinvis udludning af bly. Alderen på 3,74 Ga (eller 3.739 +/- 21 Ma (millioner år)) svarer til den tidlige arkæiske metamorfe påvirkning af området. Den gamle (3,896 Ga) modelalder viser, at den oprindelige bly i granaten stammede fra en skorpekilde, der er væsentligt ældre end det bly, der blev udludet af de mindst radiogene galenaer med en modelalder på 3,81 Ga.



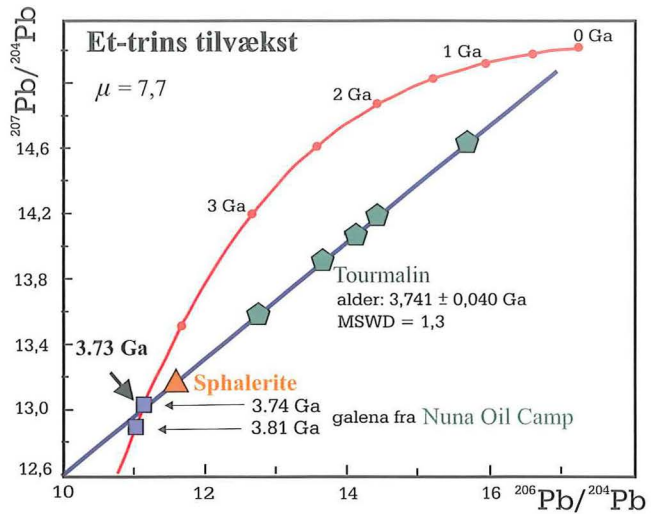
Sidst men ikke mindst viser en modelalder på en 3,89 Ga på en 3,74 Ga gammel granat fra Isua overfladebjergarterne eksistensen af en ældre skorpekomponent i disse (figur 9). De 3,74 Ga er opnået ved den ovenfor beskrevne trinvis udludningsteknik. De 3,89 Ga bliver således alderen af kilden for det bly, der blev inkorporeret i granaten på det tidspunkt, hvor den krystalliserede i forbindelse med en 3,74 Ga gammel metamorf hændelse.

På samme måde har den trinvis udludningsteknik været anvendt på et mineralselskab der omfatter turmalin og zinkblende, som findes i en kvartsåre (figur 10). Alderen på 3,73 Ga for dette mineralselskab svarer til den tidligere nævnte alder på en granat fra Isua (figur 9), hvilket betyder at de blev dannet under den samme metamorfe hændelse. Modelalderen på 3,73 Ga for den oprindelige bly i disse åremineraller svarer endvidere til alderen af det bly, der blev målt i en galena (modelalder på 3,74 Ga). Det viser, at der var nært sammenfald mellem dannelsen af tonalitter på dette tidspunkt og de opløsninger udfra hvilke både zinkblende og turmalin krystalliserede.

I eksemplet har blyisotoper været anvendt med succes til at spore eksistensen af meget gammel ikke-bevaret kontinental skorpe i Isuaområdet, til at datere metamorfe hændelser og påvirkninger der skyldes cirkulerende opløsninger i suprakrustalerne i forbindelse med senere metamorfe og magmatiske begivenheder.



Figur 10. 'Almindeligt bly' isotopdiagram med bly-data på turmalin som findes sammen med zinkblende i en kvartsåre. Data er opnået ved trinvis udludning af bly. Alderen på 3,74 Ga (eller 3.741 +/- 40 Ma) svarer til den, der blev opnået på granat (figur 9), og viser at metamorfose og bevægelser af opløsninger fandt sted på samme tid. Den rette linie (isokronen) går gennem en samling af galenadata med modelaldre omkring 3,74 Ga. Den viste blyudviklingslinie er den, der bedst forklarer de omtalte galenadata fra Isua med en  $\mu$ -værdi på 7,7.



## BLY-MODELALDRE

Beregninger af modelaldre er baseret på følgende forudsætninger:

1. Jorden var oprindelig homogen, og på dette tidspunkt var uran, thorium og bly jævnt fordelt.
2. Isotopsammensætningen af det oprindelige bly var alle steder den samme og antages at svare til det mindst radiogene bly, der er målt i Canyon Diablo meteoritten (VARV 2002,4).
3. Derefter begyndte der en opdeling af Jorden i forskellige enheder (reservoirer) som kappe og skorpe og forholdet U/Pb udvikledes uafhængigt af hinanden i de forskellige reservoirer.

4. I hvert af disse reservoirer ændredes forholdet U/Pb kun som et resultat af radioaktivt henfald af uran til bly.

5. På det tidspunkt hvor et almindeligt blymineral dannedes (f.eks. galena) blev bly adskilt fra uran, hvilket betyder at isotopsammensætningen har været konstant siden dette tidspunkt.

Det betyder, at forholdet  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  i et uranførende system med en alder T som har været lukket (dvs. at der ikke er tilført eller fjernet uran og dette grundstofs datterisotoper) vil være:

$$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_i + ^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb} (e^{\lambda t}-1)$$

Trækkes der bly ud af et sådant system for t år siden vil forholdet  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  af dette bly være:

$$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_t = ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_i + ^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb} (e^{\lambda T}-e^{\lambda t})$$

hvor

$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_t$  = isotopforholdet af 'almindeligt bly' med en alder t

$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}_i$  = isotopforholdet af det oprindelige bly i Jorden for T år siden

$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  = forholdet mellem disse isotoper i et bestemt kildeområde for 'almindeligt bly' på nuværende tidspunkt

t = den tid der er gået siden 'almindeligt bly'-prøve blev fjernet fra dens kildeområde

T = Jordens alder