Isotoper og miljøforskning
- hvad isotoper af kulstof og ilt bruges til

Af Søren M. Kristiansen, Danmarks JordbrugsForskning

I moderne forskning bruges, at visse processer i naturen "skelner" mellem isotoper af det samme grundstof. Det betyder, at vi kan fortælle historien hvor, hvornår eller hvordan naturlige ting som vand, sedimenter eller biologiske materialer er dannet.

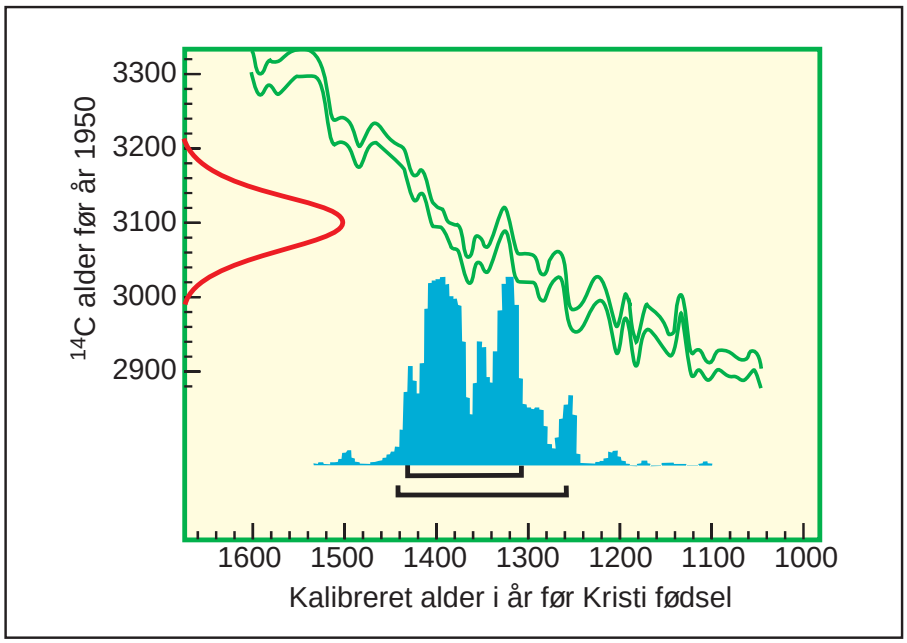
Ilt og kulstof er vigtige brikker i forståelsen af Jordens processer – i dagens så vel som i fortidens miljø. Når vi læser aviser og ser TV om dagens miljøspørgsmål og forskningens nyeste landvindinger, ser vi mange resultater, som er baseret på isotopteknikkerne, ofte uden at vide det. Yderligere er det sjældent muligt at få forståelse for metoderne, som ligger bag disse resultater. Det hænger sammen med, at isotoper er svære at måle og at de, som selve atomerne, ikke kan ses med det blotte øje. Det er da også først de seneste årtier, vi har været i stand til at måle isotoper meget præcist og har taget nye metoder i brug.

Resultaterne bruges i mange sammenhænge, bl.a. når tidligere tiders klima skal kortlægges, eller når oprindelsen af et organiske materiale skal findes. Isotopmetoderne er i dag vidt udbredte og bruges på så forskellige områder som bjergartslære, oceanografi, palæontologi og klimatologi.

Ilt- og kulstof-isotoper

Ilt og kulstof er det andet og tredje hyppigste grundstof i naturen og kan derfor findes overalt på og i jorden. Kulstof (C) findes som tre forskellige isotoper med hhv. 12, 13 og 14 neutroner og protoner i atomkernen. Mens ilt (O) kan have 16, 17 eller 18. Det betyder, at det samme grundstof kan have lidt forskellig vægt, som igen betyder, at isotoperne ikke opfører sig helt ens, og at mange processer derfor utilsigtet "skelner" imellem dem. Fx vil et vandmolekyle (H_2O), hvor iltatomet er ^{16}O, lettere kunne fordampe end et vandmolekyle, hvor iltatomet er ^{18}O.

På samme måde sker der en lille forskydning i planternes fotosyntese, så luftens kuldioxid (CO_2), der består af ^{12}C, lettere optages i planten end CO_2 med ^{13}C-isotopen. Dette kaldes isotop-fraktionering.



Kulstof-14-dateringen (^{14}C) her viser hvor hvordan man kalibrerer en prøves alder. Den røde streg til venstre viser ^{14}C-intervallet som alderen på dateringen ligger indenfor. Når man tager hensyn til atmosfærens svingende indhold af ^{14}C (tyk grøn streg) får man således et tidsinterval hvor der er størst sandsynlighed for at prøven stammer fra, dvs. dens 'sande' alder (histogrammet). Her er det således intervallet mellem 1430 og 1310 år før vor tidsregning. (Grafik: BES)

Fraktionering kendes fra mange processer i naturen, og selvom de absolutte forskelle typisk kun er få procent, har de stor værdi for forskningen.

Kulstof-isotopen ^{14}C

Kulstof-14-datering er den nok mest kendte isotopteknik. Her udnyttes, at ^{14}C-isotopen af kulstof er ustabil. Metoden anvendes til at datere organisk stof, fordi alle planter optager kulstof (CO_2) fra luften, hvoraf isotopen ^{14}C udgør ca. 10^{-10} %. ^{14}C optages kun mens planten lever, så bagefter vil intet nyt ^{14}C indbygges i det organiske stof. Da ^{14}C er radioaktivt, vil det med tiden henfalde til den stabile kvælstof ^{14}N-isotop med en halveringstid på 5730 år. Så ved at bestemme det aktuelle forhold mellem ^{14}C og de stabile isotoper ^{13}C og ^{12}C, kan man beregne, hvor lang tid der er gået, siden planten døde.

Datering med ^{14}C-isotopen har den fordel, at koncentrationerne i atmosfæren er kendt 10.000 år tilbage i tiden. Så den alder, der findes ved hjælp af ^{14}C-dateringen, kan kalibreres med den "sande" alder i kalenderår. Denne kalibrering opnås i princippet ved at sammenligne ^{14}C-indholdet i prøven med ^{14}C-indholdet i træers årringe, hvor man ved, hvornår træet døde eller blev fældet. Den ikke-kalibrerede alder angives traditionelt i år "før nu", dvs. år før 1950, mens kalibrerede aldre angives i kalenderår.

^{14}C-metoder

Man kan bruge to forskellige metoder til at ^{14}C-aldersdatere: Accelerator Masse Spektrometeret (AMS) datering og konventionel datering. Den konventionelle metoder indebærer, at man med en geigertæller måler, hvor mange ^{14}C-atomer der henfalder. Dette tager typisk lang tid og kræver en prøve, som vejer mindst et gram. Og det kan nogle gange være uheldigt, hvis man skal datere en meget lille eller værdifuld prøve. AMS-metoden derimod virker ved direkte at tælle ca. 1 % af kulstofatomerne i en prøve. Man kan derfor måle, præcist hvor mange af de respektive kulstofisotoper ^{14}C, ^{13}C og ^{12}C, der findes. Derved kan prøver med under 1/1000 g kulstof dateres, samtidig med at præcisionen af dateringen er markant bedre end i den konventionelle metode.

En anden metode med ^{14}C-isotopen ud-

nytter, at brintbombeprøvespringerne fra 1954 til 1963 gav en meget markant stigning i atmosfærens ^{14}C-indhold. Dette bruges bl.a. til at datere grundvandsalder. Det har også bidraget til forståelsen af det globale kulstofkredsløb, da faldet i atmosfærens ^{14}C-indhold fortæller om kulstofs opholdstid her og i verdenshavene.

Kemisk indhold med NMR

Man kan udnytte, at atomkerner reagerer, når de udsættes for meget store magnetfelter. Grunden er, at kernens neutroner og positroner har et såkaldt spin, som, når et stort magnetfelt fjernes, selv skaber et meget svagt magnetfelt, der kan måles. Herved kan man i nogen grad se, hvordan de enkelte atomer i en prøve er bundet kemisk til de andre grundstoffer. Det kan fx bruges til at se, hvor meget fossile planterester eller kul er omdannet vha. ^{13}C-isotopen. Instrumentet, man måler med, kaldes Nuklear Magnetisk Resonans (NMR). NMR er dog ikke meget benyttet i geologiske undersøgelser pga. begrænsninger på metoden og høje omkostninger.

^{13}C:^{12}C-forholdet

Kulstof i naturen består for mere end 99,99 procents vedkommende af to stabile isotoper ^{12}C og ^{13}C, hvor 98,89 % er ^{12}C, og ^{13}C kun bidrager med 1,11%. Her ses bort fra det uhyre lille indhold af ^{14}C, som benyttes i ^{14}C-metoderne. Det er primært planter, som kan optage CO_2 fra luften og dermed være en kulstofkilde. Men i planternes fotosyntese sker der en diskriminering imellem ^{12}C og ^{13}C, da bindinger med ^{13}C i luftens CO_2 er lidt stærkere end bindinger med ^{12}C. Det betyder, at plantens kulstof har mindre ^{13}C end luftens CO_2.

Til sammenligning af kulstofisotoper i en prøve bruger man en $\delta^{13}C$-værdi, som udtrykker forholdet imellem antallet af ^{13}C- og ^{12}C-isotoper. Da det er svært at måle en prøves præcise indhold af isotoperne, og man typisk har brug for relative ændringer, har man valgt at have en international standardprøve at sammenligne med. Denne prøve er baseret på ^{13}C:^{12}C- forholdet i en fossil belemnit fra Pee Dee formationen i USA – og standarden kaldes derfor PDB.

Anvendelser af $\delta^{13}C$

$\delta^{13}C$-værdien i atmosfæren i dag er ca. –8 ‰, mens den i fossile brændstoffer kan variere fra –18 til –50 ‰. Denne store variation bruges rutinemæssigt i olieefterforskningen til karakterisering af det olie og gas, man støder på.

Metoden bruges også i studier af, hvordan organisk materiale indbygges i jorden ved at udnytte at ikke alle plantearter har samme $\delta^{13}C$-værdi. Det har bl.a. senest vist, at kulstof i jord omsættes betydeligt hurtigere end antaget for blot 5-10 år siden. Dette har stor værdi i forbindelse med studier af drivhuseffekten eller sedimenter (GeologiskNyt 1/99).

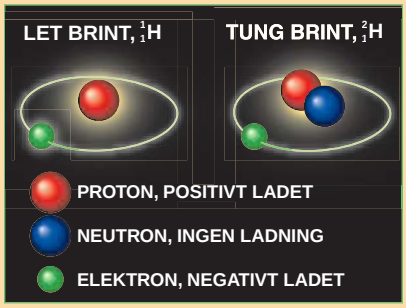
Et instrument, der kan måle isotoper hurtigt og præcist, fylder let et stort rumog koster flere millioner kroner. (Foto: Forfatteren)

Det har vist sig, at danske landplanter har lidt mindre ^{13}C end planter fra havet. Dette ses ved en $\delta^{13}C$-værdi på omkring -25 ‰, mens planter, som gror i havet, har en værdi på ca. -14 ‰. Så kulstof, som findes i vores skeletter, "sladrer" derfor om vores kost. Et eksempel er, at man ud fra $\delta^{13}C$-målinger af menneskers skeletter kan konkludere, hvor meget af deres mad, som stammer fra havet, og hvor meget der kommer fra landjorden. For mad, som stammer fra landjorden, har sit kulstof fra planterne, der er fattigere på ^{13}C, end havets organismer er. Fx kan man se, at menneskene omkring 4000 år f.v.t. skiftede fra mad fra havet til mad fra landjorden. Dette passer med overgangen fra jægerstenalder til bondestenalder.

^{18}O: ^{16}O-metoden

I 1954 fandt Willy Dansgaard ud af, at når vand fordamper fra verdenshavene, sker der en fraktionering, som kan måles i regnvand og sne. Ilten i vandet findes nemlig i naturen som de tre stabile isotoper ^{16}O, ^{17}O og ^{18}O, som naturligt fraktioneres. Af

Isotoper



(Grafik:BES)

Grundstoffer kan have et varierende antal neutroner i deres kerne og stadigvæk være det samme grundstof – disse kaldes så isotoper. Fx kan hydrogen (brint) have en eller to neutroner, hvor isotopen med to neutroner kaldes deuterium – selvom grundstoffet stadigvæk er hydrogen.

Isotoper deles op i to grupper. De kan være stabile, så de ikke omdannes, når de først en gang er dannet, eller de kan være ustabile, så de af sig selv omdannes til et nyt grundstof efter kortere eller længere tid. De stabile isotoper vil ikke naturligt ændre sig, når de først én gang er dannet – dog sker der visse reaktioner i den øvre atmosfære pga. den kosmiske stråling.

Af ilt og kulstofs isotoper er kun ^{14}C-isotopen ustabilt, dvs. den er radioaktiv og siges at henfalde. Denne radioaktive proces sker ved, at en neutron i ^{14}C-kernen udsender en elektron og selv bliver til en proton. Dvs. at ^{14}C-isotopen med 6 protoner og 8 neutroner langsomt henfalder til kvælstof- isotopen ^{14}N, som har 7 protoner og 7 neutroner i sin kerne.

Den tid, som henfaldet varer, karakteriseres ved en halveringstid, som er den tid, det tager, før halvdelen af atomerne i den radioaktive isotop er omdannet. Det kan foregår på mindre end et sekund eller vare milliarder af år afhængigt at isotopen. Det kendes bl.a. fra andre geologiske isotopdateringsværktøjer, som kalium-argon og flere metoder med uran.

isotoperne er ^{16}O langt den hyppigste og udgør 99,76 %. For ilt gælder det samme som for kulstof, at man af praktiske grunde bruger forholdet mellem 18 O og 16 O, når man skal sammenligne prøver. Dette kaldes tilsvarende også for $\delta^{18}O$.

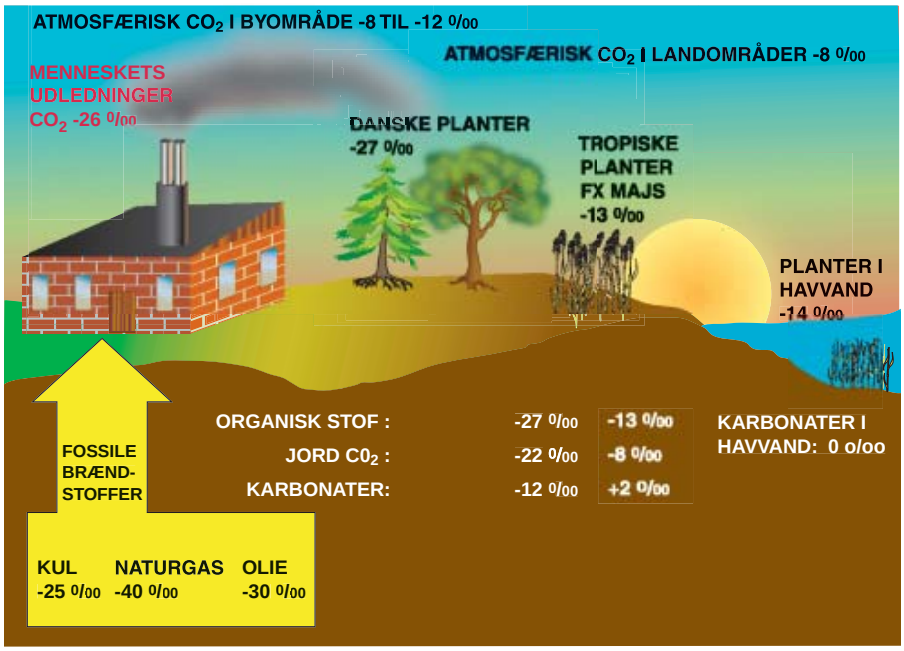
Vandmolekyler med ^{16}O har en lidt lavere vægt og tilsvarende, et damptryk som er ca. 1 % større end vand med ^{18}O. Så vanddamp vil være ca. 1 % fattigere på ^{18}O end vandet, hvorfra det fordampede. Dette betyder, at skyer indeholder mere ^{16}O end havet, hvorfra de fordampede, mens regn og sne omvendt vil have samme indhold af ^{18}O-atomer tæt på havet, men færre langt fra havet.

Denne fraktionering kan give værdifulde oplysninger om klimaet, da forholdet mellem ^{18}O og ^{16}O fortæller om, hvor langt fra havet nedbøren faldt, eller hvor varmt det var, da vanddampen blev til nedbør. Og her er det afgørende, at havet har og har haft et nogenlunde konstant forhold mellem isotoperne, så man kender udgangspunktet – udtrykt ved et standardforhold kaldet SMOW (Standard Mean Ocean Water). I dag bruges dette i de store iskerneboringer på Grønland, som allerede har bidraget med megen ny viden om fortidens klima (se GeologiskNyt 3/94). Også i boringer i dybhavene er dette en meget anvendt metode, der i kombination med studier af mikrofossiler giver vigtige oplysninger om fortidens hav og klima.

$\delta^{18}O$ i mineraler

$\delta^{18}O$-forholdet kan også under heldige omstændigheder bruges i kalksedimenter. Her vil ligevægten mellem det kalk, som er opløst, og det som findes i sedimentet også påvirkers af ^{16}O- og ^{18}O-isotopernes lidt forskellige egenskaber. Ved laboratorieforsøg har det fx vist sig, at $\delta^{18}O$ i kalksedimentet ændrer sig med –2,7 ‰ for hver ^{0}C, vandets temperatur stiger. Og det kan dermed bruges til at bestemme vandtemperaturen i et forhistorisk hav alene ud fra mikroskopiske kalkaflejringer.

Også i processer som danner vore bjergarter, kan isotoper bruges. Iltholdige mineraler, som er udkrystalliseret i ligevægt med fx vand under stort tryk, kan opnå lidt forskellige $\delta^{18}O$-værdier. Indholdet af ^{18}O afhænger nemlig af temperaturen og kan således give værdifulde informationer om de forhold, som bjergarten blev dannet under. Vha. forsøg har man lavet $\delta^{18}O$-kurver, som dækker et så stort spektrum som fra 0 til 1200 ^{0}C. Metoden kræver dog, at $\delta^{18}O$-værdien i flere forskellige mineraler i samme bjergart bestemmes for at teste, om forudsætningerne for ligevægt er opfyldt.



Forholdet mellem kulstofs ^{13}C- og ^{12}C-isotoper ($\delta^{13}O$) varierer betragteligt i naturen og i det CO_2, vi udleder. Disse forhold er vigtige, da de kan fortælle om CO_2-kredsløbet over hele kloden, som er en vigtig brik i forståelsen af Jordens klima. (Grafik: BES)

Miljøforskning og isotoper

Ud over de metoder og isotoper som allerede er nævnt, findes der et utal af andre teknikker og anvendelser, hvor de andre grundstoffers isotoper bruges. For eksempel er hydrogen (H) også en del af klodens vand, og findes som både ^{1}H og ^{2}H (kaldet deuterium eller tung brint). Isotopfraktionering som følge af denne forskel kan også ses i naturen – og ofte sammen med forskellene i ilt og kulstof.

Andre grundstoffer som fx klor, kvælstof, svovl og fosfor findes også som isotoper, der kan bruges i forskningen. Men selvom deres anvendelse hidtil har været begrænset i geologien, kan man godt forestille sig, at også de kan blive værdifulde redskaber i fremtiden.

Kort nyt

Bevis for det første liv på jorden anfægtes

Grafit-isotoper i højmetamorfoserede bjergarter, der er af en alder over 3,5 mia., bruges almindeligvis som indikation på liv. Tidligere studier af grafit-isotoper, der forekommer i det ca. 3,8 mia. år gamle Isua suprakrustal-bælte (ISB) i det sydvestlige Grønland, er blevet tolket som værende bevis for et vidtstrakt mikrobe-økosystem i det tidlige Arkæikum. Udgangspunktet for denne konklusion er, at de karbonatrige bjergarter i Isua er af sedimentær oprindelse.

I et brev til NATURE (Vol 418, 2002) er selve grundstenen til denne tolkning nu blevet anfægtet. Nye studier leder til den opfattelse, at de karbonatrige bjergarter i Isua ikke er af sedimentær oprindelse, men snarere metasomatisk oprindelse (varme fluider trænger ind i ældre skorpebjergarter og omdanner dem herved).

Den nye konklusion bygger dels på felt- og laboratorie-undersøgelser, der viser, at karbonaterne fundet i Isua er af metasomatisk oprindelse, og dels på petrografiske undersøgelser og isotopanalyser, der viser, at den tilstedeværende grafit er dannet ved en kemisk proces ved højt tryk og høj temperatur på et senere tidspunkt end dannelsen af værtsbjergarten. Derved kan den fundne grafit i Isua ikke bruges som indikator på liv.

Nature/PBSJ