

8.GAIA: Kimioestratigrafia.

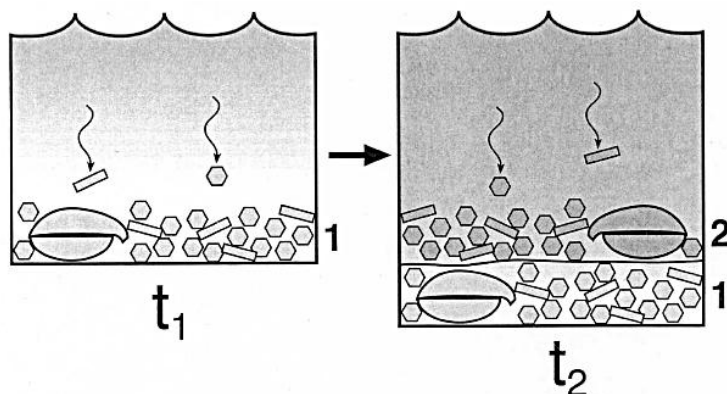
-Oinarriak:

•Kimioestratigrafia (Estratigrafia Kimikoa): arroka sedimentarioen konposizio kimikoaren denborazko aspektua aztertzen duen Estratigrafiaren adarra. Ezaugarri geokimiko berdinak erakusten dituzten arroka garaikideak dira.

“nolako baldintzak, halako produktuak”

•Helburua: arroken ezaugarri geokimikoetan oinarriturik arroken arteko kronokorrelazioa ezartzea.

•Kimioestratigrafiaren oinarrizko ideia.



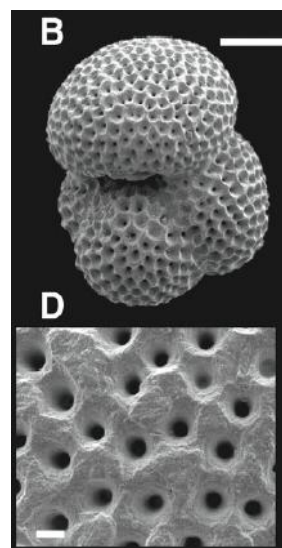
•Korrelazio-irizpiderako bete beharreko baldintza: arrokan neurtzen ditugun balio geokimikoak jatorrizkoak (pristinoak) izatea, diagenesian zehar aldatu ez izana alegia (sistema itxia). Mikroskopiopieko azterketa petrologikoa.

•Ezaugarri geokimikoen erabilgarritasuna estratigrafian.

•Geokimikaren beste erabilpenak Petrologia sedimentarioan eta sedimentologian.

•Kimioestratigrafian erabilitako ezaugarri geokimiko arruntenak:

Kimioestratigrafia ez-isotopikoa	CaCO ₃ Materia organikoa
Kimioestratigrafia isotopikoa	Oxigeno isotopoak (¹⁸ O eta ¹⁶ O) Karbono isotopoak (¹³ C eta ¹² C) Estrontzio isotopoak (⁸⁷ Sr eta ⁸⁶ Sr)



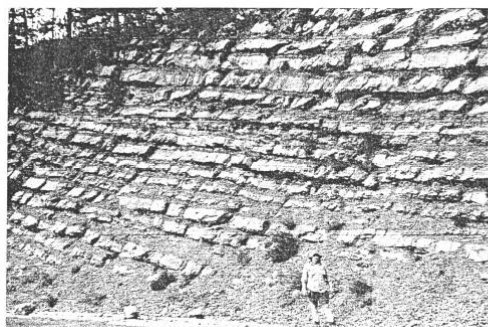
-Kaltzio karbonatoa CaCO₃:

•Kareharri-tupa txandaketez osatutako segiden arteko korrelazioak egiteko erabiltzen da.

•Korrelazio-metodo hau bereizmen handienetarikoa da.

•Eskala ezberdineko **hiru ziklo-mota** bereizten dira sarri (hirurak batera gainjarrita eman daitezke):

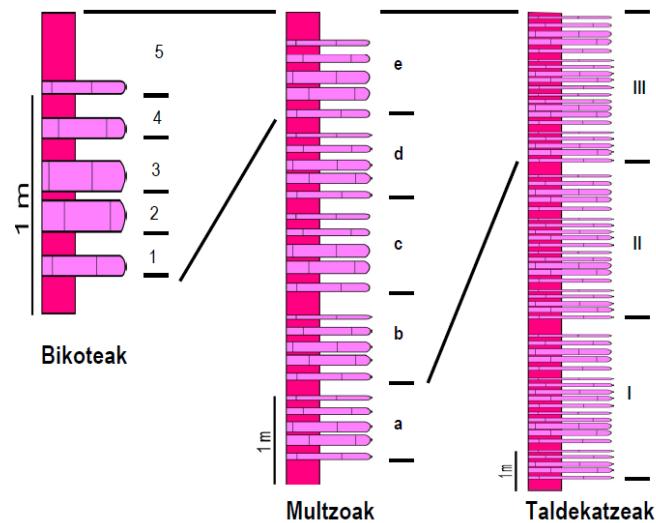
- Kareharri-tupa bikoteak
- Multzoak
- Taldekatzek



Geruza gogorak → Kareharria (CaCO_3 asko)

Geruza bigunak → Tupa (CaCO_3 gutxi)

*Segida hauek aproposak dira korrelazioak ezartzeko. CaCO_3 kantitatea (edukia) neurtzen da korrelazioa ezartzeko, izan ere, CaCO_3 kantitatea ziklikoki aldatzen da.



-Iraupenaren kalkulua (oso ongi datatutako Tertziarioko eta Kretazeoko segidetan). Batzutan (ez beti):

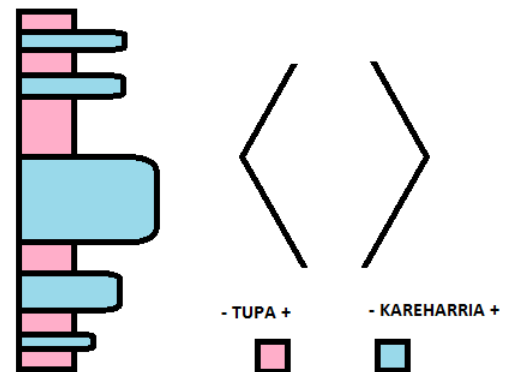
- Kareharri-tupa bikoteak: ~21 ka; ziklikoki gertatzen da (ebidenteena) txikiena, eskala txikiko zikloak.

- Multzoak: ~100 ka; (5 bikotez osatuta).

Kanpoaldetan → Tupa + / Kareharri –
Erdialdean → Tupa - / Kareharri +

- Taldekatzeak: ~400 ka; (4 multzoez osatuta).

Aurreko prozesu bera baina eskala handiagoan. Segidak batzuei neurtu dira eta...



-Bat datoz Lurraren orbitaren aldaketa ziklikoekin (Milankovitch zikloak).

-**Milankovitch zikloak**: Milankovitch zikloak Lurraren orbitaren aldaketa ziklikoak dira. Hauek Lurraren intsolaziomailan aldaketak eragiten dituzte, eta azkenean aldaketa klimatiko globalak dakartzate, sedimentuen konposizio kimikoan erregistraturik geratzen direnak.

Hiru motako zikloak dira:

1) Prezesio-zikloak (19-23 ka)

2) Zeihartasun-zikloak (41 ka)

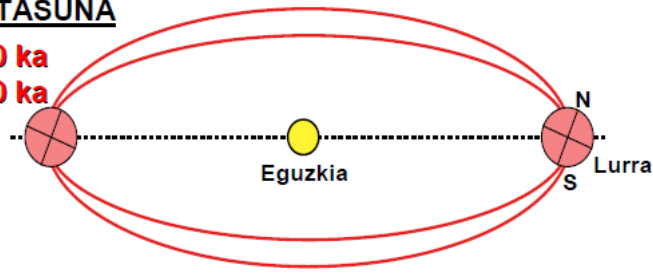
3) Eszentrikotasun-zikloak (E1:100ka; E2: 410 ka)

#Eszentrikotasun handiagoko garaietan lurra eguzkitik gertuago dago beraz, energi gehiago jasotzen du, ondorioz lurra epeltzen da. Eszentrikotasun txikiagoko garaietan lurra eguzkitik hurrunago dago, beraz energi gutxiago jasotzen du eta horrenbestez lurra glaziazio garaia jasaten du. Aldaketa klimatiko hauek, sedimentuen CaCO_3 kopuruan eragiten dute.

ESZENTRIKOTASUNA

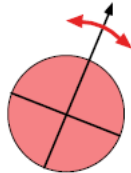
E1: 100 ka

E2: 400 ka



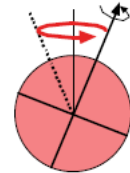
ZEIHARTASUNA

41 ka



PREZESIOA

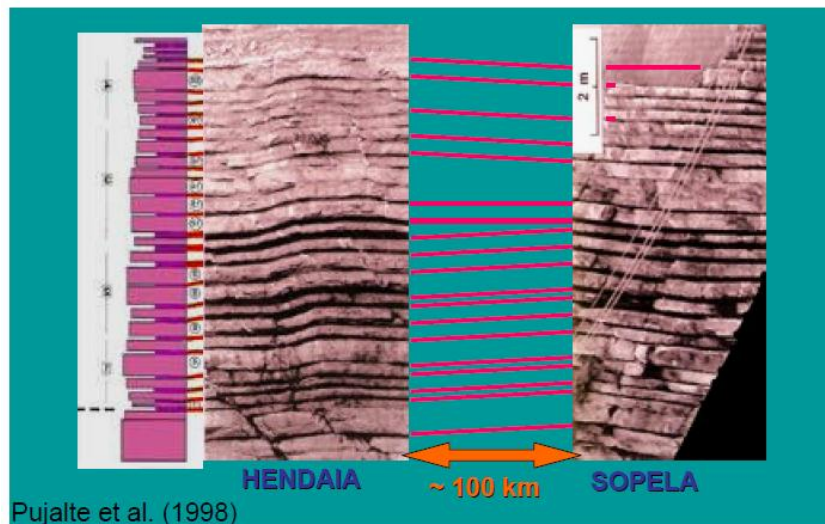
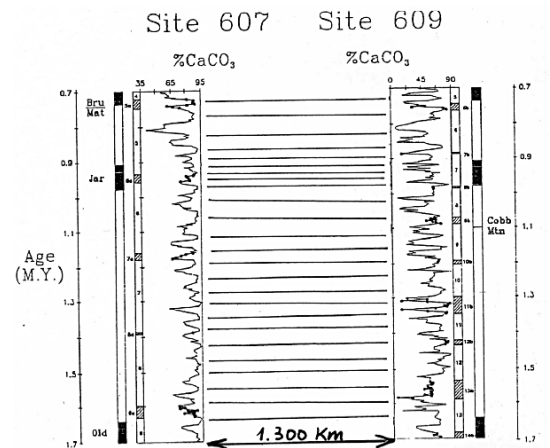
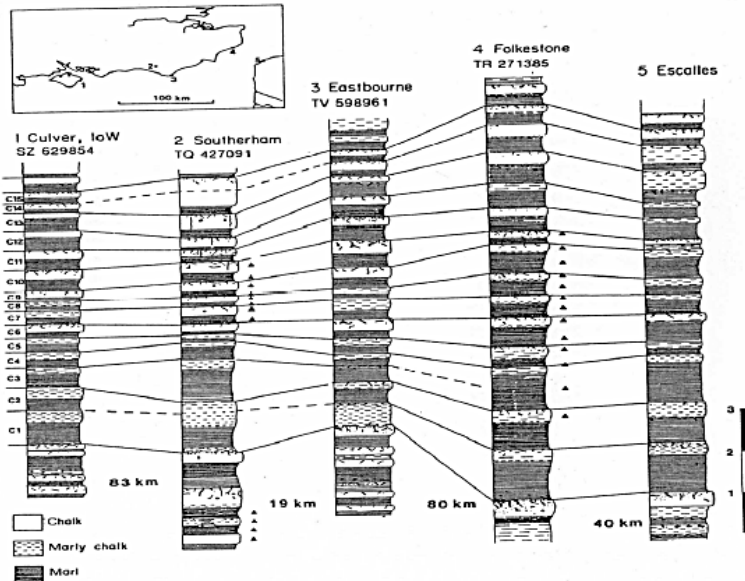
19-23 ka



Lurra

-Karbonato zikloen korrelazioa:

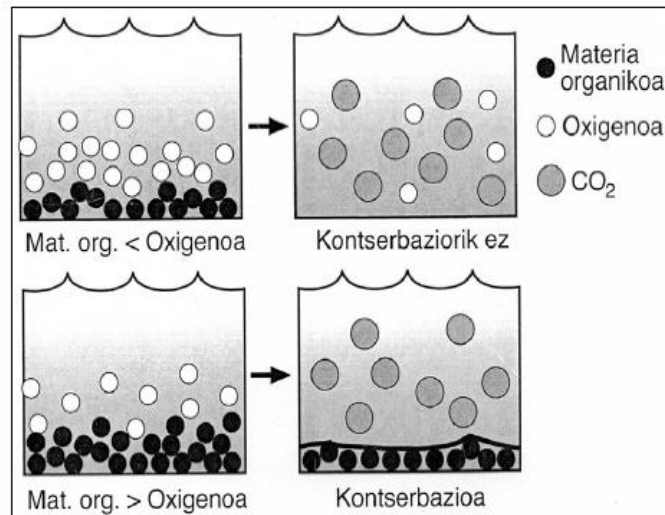
- Hamarka eta milaka kilometrotako korrelazioak.
- Beharrezkoa da segiden gutxi gora-beherako datazioa edukitzea (fossilak, magnetoestratigrafia, gida geruzak, e.a.).
- Oso bereizmen handiko korrelazioak ahalbidertzen dute.



Pujalte et al. (1998)

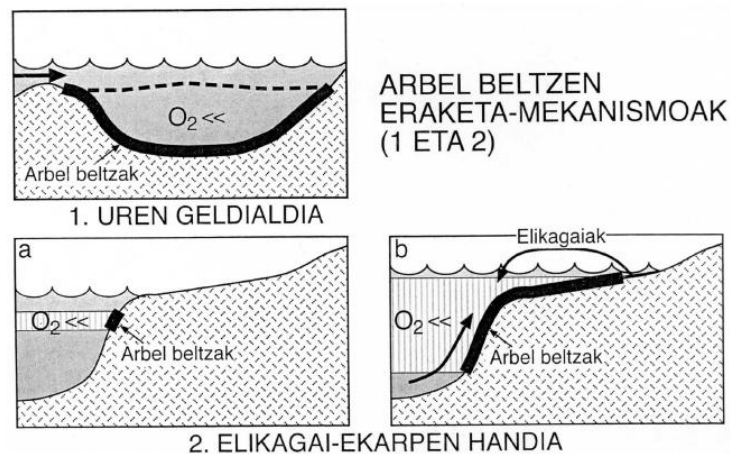
-Materia organikoa:

- Arroka sedimentarioetan osagaiak: ez-organikoak + organikoak.
 - KOG (Karbono Organiko Guztia; edo *TOC*, *Total Organic Carbon*).
 - Usu, arroka sedimentarioek KOG = %0,1-1 izaten da.
 - **Arbel beltzak** (*black shales*): KOG > %1, maiz %6-9. Hidrokarburoen jatorri nagusia.
- Arbel beltzen eraketa: urazpian gertatzen da. Urak O_2 gutxi daukanean materia organikoa ez da oxidatzen, ondorioz mantentzen da. Kontran, O_2 dagoenean materia organikoa desagertzen da. Beraz, prozesu hau gauzatzeko egokiak dira ur anoxikoak edo disoxikoak. Baita ere, materia organiko emari handia egon behar da eta sortutako sedimentuen lurperatze azkarra eman behar da.



Arbel beltzen metaketarako bi mekanismo nagusi daude:

- Uraren geldialdia
- Materia organikozko ekarpen handiak.



Arbel beltzen korrelazioa:

- Arbel beltzak: garai gutxitan
- Arbel beltz asko 1 Ma baino iraupen laburragokoak gertakarien bitartez -> kronokorrelazioak egiteko oso onak.
- Korrelazioen distantzia: arbel beltzaren hedaduraren araberakoa.
- Arro baten barruan
- Korrelazio globalak. Gertakari Anoxiko Ozeanikoak (GAO; *Oceanic Anoxic Events*, OAE)
- Munduko petrolio gehienen iturriarrokak
- Eskala globaleko korrelazio-tresna.
- Mesozoikoan 4 GAO. Aptiar- Albiarrekoak azpi-GAO.

Datuen aurkezpena:

Isotopo astunena arinenarekiko (ad. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$). O, C eta S-aren kasuetan datuak adierazteko delta (δ) indizearen bitartez egiten da: laginaren proportzio isotopikoa lagin estandar batekiko milakotan.

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{lagin}}}{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{patroi}}} - 1 \right) \times 1000$$

·Adierazpen matematikotik zera ondorioztatzen da:

-Lagina isotopo astunean (^{18}O) aberatsa bada (estandarrekiko) δ =handia (+).

-Lagina isotopo astunean txiroa bada (estandarrekiko) δ =txikia (-).

·Konparatzeko erabiltzen diren lagin estandarrek edo patroiak O eta C analisietan dira:

-Kaltzitazko lagingen analisietan: **PDB**, Kretazeoko Pee Dee Formazioko (Hego Karolina) belemnite bat.

-Urezko lagingen analisietan: **SMOW**, *Standard Mean Ocean Water*.

·Sr isotopoen kasuan ratio isotopikoak ez dira inongo estandarrekin konparatzen, datuak zuzenean $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratioez adierazten dira.

-Oxigeno isotopoak:

·Oxigeno isotopoen analisiak karbonatoetan zein eskeleto karetsuetan egiten dira.

·Oxigenoaren isotopoetatik (^{16}O , ^{17}O eta ^{18}O), neurtzen dena $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ da.

·Oxigenoaren zatiketa isotopikoaren zergatiak:

Uraren tenperatura

Efektu glaziarra

Bizi-efektua

1)Uraren tenperatura:

Sedimentuak ontzi azpian hauspeatzen dira eta mineraltxoak osatzen dituzte (Kaltzita adibidez), eta hauen $\text{O}_{18/16}$ ratio kantitatea ez da beti berdina izaten, izan ere, uraren tenperaturaren arabera da.

T altuagoa \rightarrow O arinagoa \rightarrow kaltzitarik ez

T baxuagoa \rightarrow O astunagoa \rightarrow kaltzita osatu

Mosu berean, adin zaharreko arroaren ratio neurturik, jakin dezakegu garai artako uraren tenperatura, hau da, palotermometro oso baliotsua daukagu hau.

$$T = 16,9 - 4,4 (\delta^{18}\text{O}_k - \delta^{18}\text{O}_u) + 0,1 (\delta^{18}\text{O}_k - \delta^{18}\text{O}_u)^2$$

$\delta^{18}\text{O}_{\text{kaltzita}}$: PDB
 $\delta^{18}\text{O}_{\text{ura}}$: SMOW

Ur hotza: $\delta^{18}\text{O}_k = +$
Ur beroa: $\delta^{18}\text{O}_k = -$

2) Efectu glaziarra:

Lurrunketan H_2O molekula arinenak (O_{16}) atmosferara askatzen dira, hodeietara doazela, hots, denboraldi arruntean.

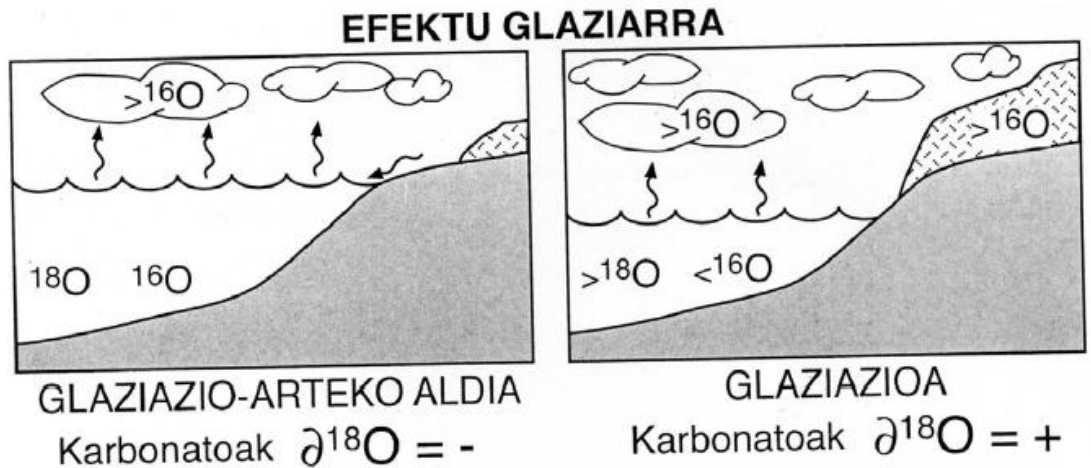
Glaziazioan, ura elur moduan glaziarretan pilatzen da eta ez da itsasora bueltatzen, orduan itsasoan O_{16} proportzioa jaisten da, itsasoan O_{18} kantitatea ugartuz.

δ oxigenoei erreparatuta lortzen ditugu glaziazio egutegiak non:

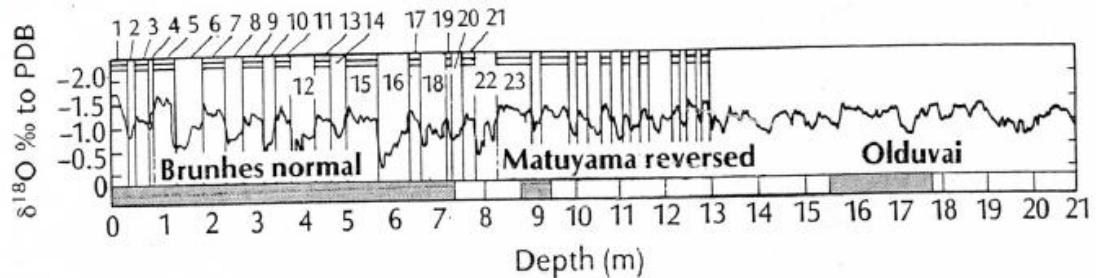
-zenbaki bakoitiak \rightarrow epelaldia

-zenbaki bikoitiak \rightarrow glaziazioa

*($\delta^{18}\text{O}$ = hauspeatutako karbonato kantitatea)

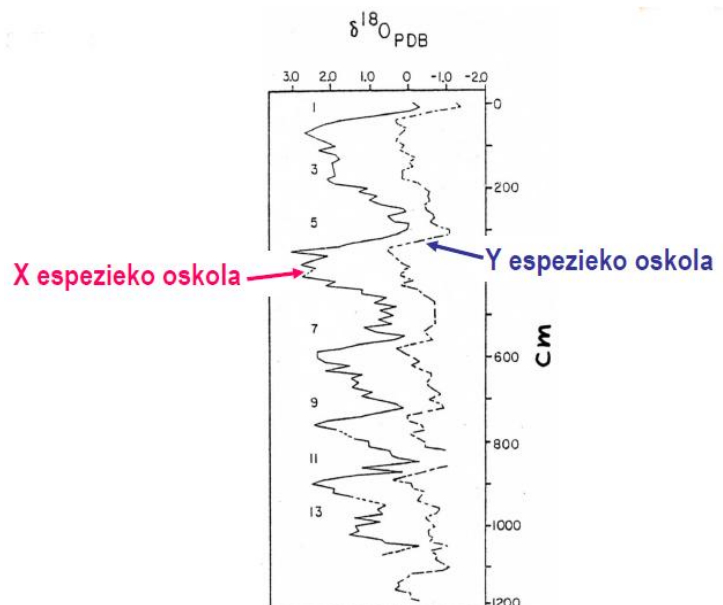


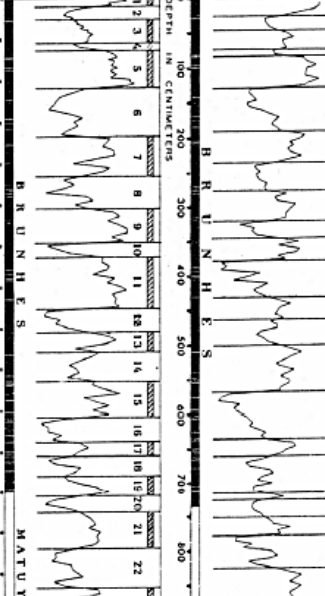
Adibidea:



3) Bizi efektua:

Joerak daukate garrantzi handia, izan ere, korrelazioa oxigeno isotopoen bitartez egitean, kontutan izan behar dira bapateko txangoak (joerak).



- 
- Figure 1 consists of two stratigraphic columns. The left column is labeled 'MATUYAMA' and the right column is labeled 'V28-2318'. Both columns show depth in centimeters on the vertical axis, ranging from 0 to 1000. The horizontal axis represents magnetic intensity, with values ranging from 0 to -20% and -0.5% to -15%.
- The left column (MATUYAMA) shows a series of magnetic intensity curves corresponding to different depths. The curves are labeled with numbers 1 through 23. The right column (V28-2318) shows a similar series of curves, labeled with numbers 1 through 23. The curves in the right column are generally more irregular than those in the left column.
- The vertical axis for both columns is labeled 'DEPTH IN CENTIMETERS' and ranges from 0 to 1000. The horizontal axis for both columns is labeled with magnetic intensity values: 0, -20%, -15%, -10%, -5%, -0.5%, and -1%.

- Karbonoaren zatiketa isotopikoaren zergaitia:
 - Fotosintesia
 - Bizi-efektua
 - Trukaketa isotopikoko erreakzioak

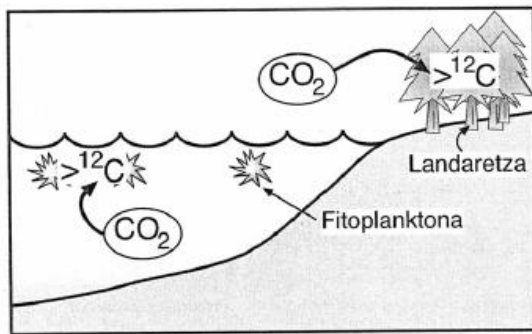
1) Fotosintesia:

Kontinente aldean dagoen landaredia zein itsasoan dagoen fitoplanktona, uretan zein airean dagoen CO_2 -a O_2 bihurtzen dute haien zeluletan.

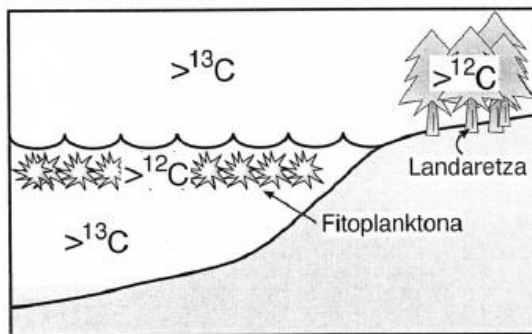
Batez ere C^{12} (molekula arinak) hartzen dituzte fotosintesia egiteko. C^{12} asko hartzen denean (ingurunetik kendu), ingurunea C^{13} -z aberasten da.

Produkzio organiko normalean C^{12} nahiko

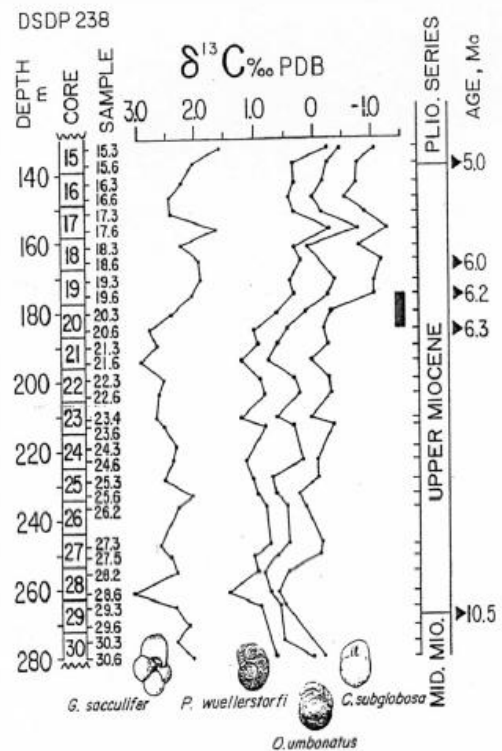
Produkzio organiko handian C^{12} gutxi



PRODUKZIO ORGANIKO HANDIA



Karbonatoak $\delta^{13}\text{C} = +$



2) Bizi efektua:

Irudiari erreparatuta, ikusten da paralelotasun ezberdina dagoela baina JOERA BERDINA dela, horrenbestez bizi efektuaren "eskemak" onak dira korrelazioak egiteko.

• Korrelazioa karbono isotopoen bitartez:

• Fanerozoikoan zehar $\delta^{13}\text{C}$ -ko balioek aldaketa bortitzak jasan zituzten.

• Aldaketa hauek sinkronikoak dira eta, askotan, globalak.

• Beraz, korrelazioak egiteko tresna egoki bat suposatzen dute C isotopoek.

• $\delta^{13}\text{C}$ -ko aldaketek gehienetan zera islatzen dute:


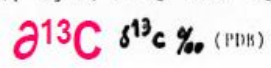
-Materia organikoaren lurperatzearen magnitudea.

-Produkzio biologikoaren magnitudea.

• Karbonatoen $\delta^{13}\text{C}$ -aren txango positiboak = produkzio organikoaren handitzea eta materia organikoaren lurperatze azkarra. Ad. arbel beltzen garaian.

• Karbonatoen $\delta^{13}\text{C}$ -aren txango negatiboak = produkzio organikoaren jaitea eta materia organikoaren lurperatze motela. Ad. krisi biologikoetan (ad. K/T muga).

GAO 2



-Estrontzio isotopoak:

- Estrontzioak lau isotopo egonkor ditu: ^{88}Sr , ^{87}Sr , ^{86}Sr eta ^{85}Sr .
- Kimioestratigrafian erabiltzen direnak ^{87}Sr eta ^{86}Sr dira.
- Lagin baten eduki isotopikoa $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratioez adierazten da (ez da δ -rik erabiltzen neurtzeko).
- Sr isotopoek ez dute zatiketa isotopikorik jasaten, masa atomikoaren desberdintasuna oso txikia (%1,2) delako.
- Uraren $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratioa eta bertan hauspeatutako kaltzita-mineral baten $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratioa berdinak dira.
- Ozeanoetako estrontzioaren isotopoen proportzioa une horretan iturri desberdinetatik itsasoratzen diren estrontzio isotopoen batez bestekoa da. Denboran zehar itsasoratutako estrontzio isotopoen proportzioak aldatuz joan dira, itsas uraren konposizio isotopikoa ere neurri berean aldatuz joan delarik.
- Beraz, garai geologiko bakoitzean itsas urak bere $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratioa du. Eta gainera, proportzio hori bera da ozeano guztietan ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ proportzioa homogenizatzen da ~ 1000 urtetan).

·Itsasoko $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratioaren kontrola:

Ozeanoetako estrontzioa hiru iturritatik dator, bakoitzak bere $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratioa duenlarik:

-Ibaiak: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratioa = 0,712.

**Ibaiek, azaleratutako arroak dibolbatzen dituzte (Sr askatu) eta disolbatzen dituzte.*

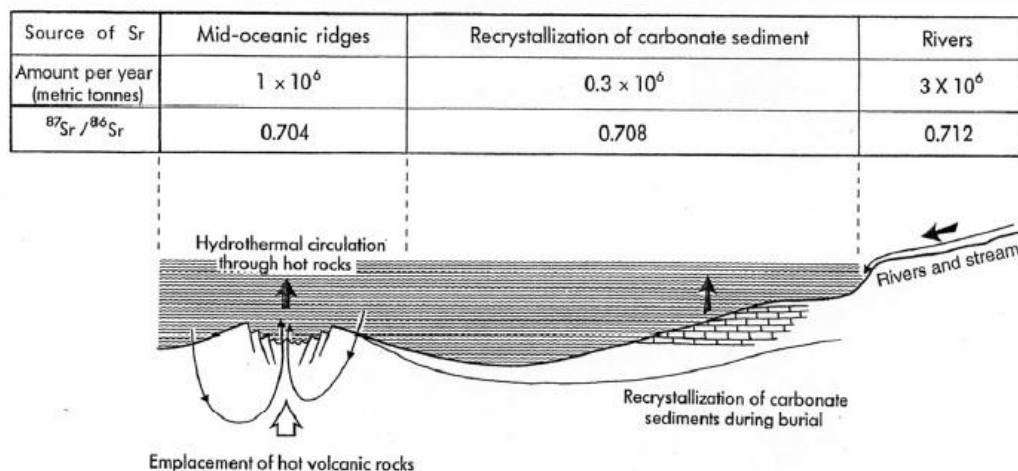
-Bizkar ozeanikoak: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratioa = 0,704.

**Bizkar ozeanikoetan askatzen den Sr ratioa ibaietan dagoena baino 3 aldiz txikiagoa da. (Bizkar ozeanikoetan aktibitate handia = Sr ratioa txikitu)?*

-Sedimentuen birkristaltzea: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratioa = 0,708.

**Karbonatoak birkristaltzean Sr askatzen dute, baina oso kantitate gutxi.*

Iturri bakoitzaren garrantzia aldakorra izan da denbora zehar eta baita ere, beraz, ozeanoetako $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratioa.

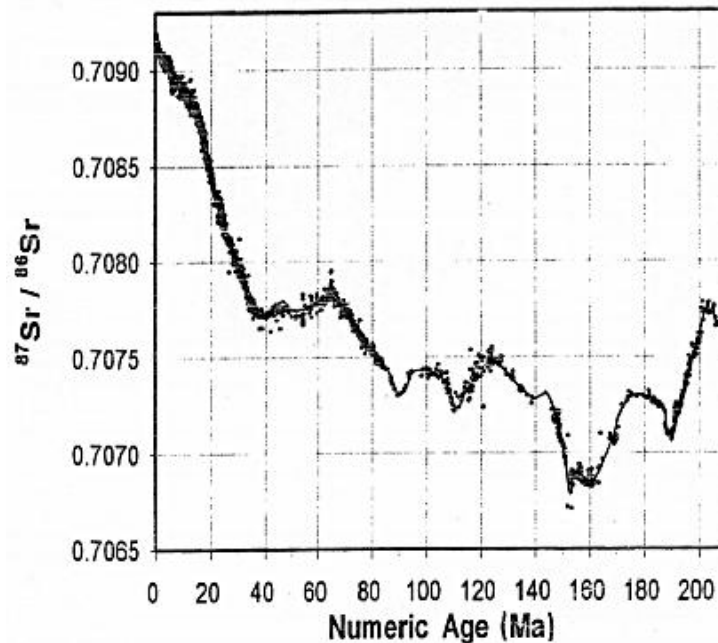


·Iturri bakoitzaren garrantzia aldakorra izan da denbora zehar eta baita ere, ozeanoetako $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratioa.

·Ondorioa: garai bakoitzak bere $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratioa du \rightarrow garai bereko karbonatoek $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio bera dute \rightarrow $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio bera duten arroak adin berekoak dira.

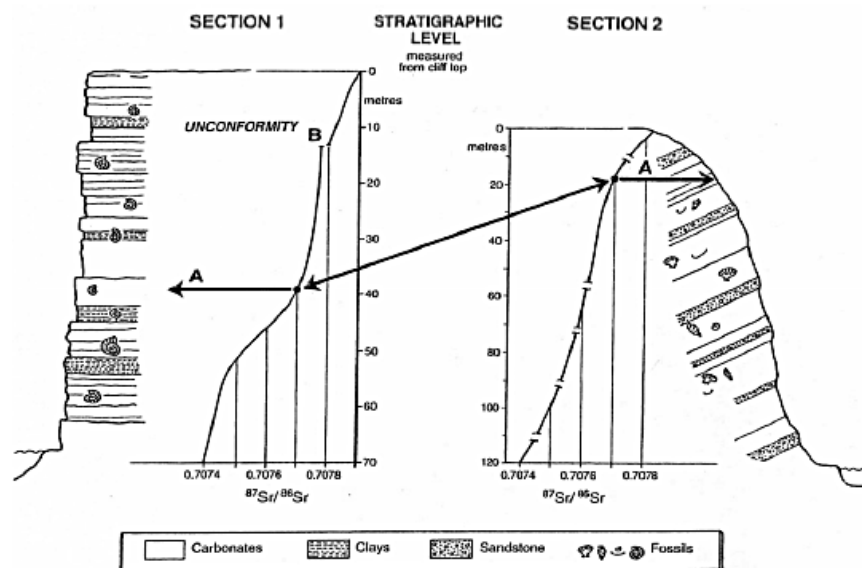
• **Ozeanoetako Sr kurbaren eraiketa:**

- Mundu osoko karbonatozko laginak datatu zehaztasunez.
- Karbonatozko lagin horien $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratioa neurtu.
- Irudikatu laginen adinerako $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratioak. Irudi honek garai bakoitzerako itsasoko uraren $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ proportzioa adierazten du.
- Kurba honek balio globala du eta korrelazioak egiteko oso tresna egokia da.



• **Korrelazioa Sr isotopoen bitartez:**

- Oso tresna egokia korrelazioetarako.
- Bi karbonatoen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratioak berdinak badira, esan daiteke bi arroak sinkronikoak direla eta korrelazionatu egiten dira.
- Kontuz!: Zenbait garaietarako balioak errepikatu ziren.
- Nola konpondu: arroken gutxi gora-beherako adina jakinda (fossilak, magnetoestratigrafia, gida-geruzak, e.a.).



·Arroken adin numerikoa estrontzio isotopoen bitartez:

Karbonato bateko $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratioa neurtuta, estrontzioaren kurba estandarrean ikusita jakin dezakegu gure arrokaen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratioa orain dela zenbat milioi urte eman zen ozeanoetako uretan, eta hain zuzen hori da gure arrokaen adin numerikoa.

Adibidea $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7077$

