



Bachelorprojekt

Aske Lohse Sørensen

Alunskifer Havets bundmiljø og liv

- En geokemisk undersøgelse baseret på Molybdæn og Uran

Vejleder: Tais Wittchen Dahl

Afleveret den: 15/06/16

Abstract

In this bachelor thesis a geochemical examination of an Alumshale drill core is presented, to find out if the Alumshale Sea was euxinic with events of oxygenated seawater in the lower water column, where trilobites and brachiopodes potentially could invade the seafloor. The method used is the XRF-method and the geochemical proxies used are molybdenum and uranium. In conclusion I find out that it is possible to qualitatively determine non-sulphide-events that possibly suggests the presence of oxygenated seawater in the lower water column. Furthermore I find that the overall structure in the drill core of the molybdenum and uranium content may reflect the sea level.

Indholdsfortegnelse

Abstract	2
1 Præsentation	4
2 Indledning	4
2.1 Alunskiferen	4
2.2 Euxiniske miljøer	6
2.3 Metabolismezoner	7
2.4 Geokemi	7
2.4.1 Molybdæns geokemi	7
2.4.2 Urans geokemi.....	9
2.4.3 Uran og molybdæns kovarians.....	9
2.7 XRF	10
2.7.1 Informationsdybde og følsomhed	11
3 Forsøget	11
3.1 Beskrivelse af Fågeltofta-2	11
3.2 Opstilling	12
3.3 Fremgangsmåde	13
4 Efterbehandling	13
4.1 Datareduktion	13
4.1.1 Ekstra linjer	15
4.2 Delforsøgene	16
4.2.1 Betydningen af støv på kernen.....	16
4.2.2 Karakteristik af røntgenstrålen	17
4.2.3 Sammenhold med kendte koncentrationer	18
4.3 Detektion af events	19
3.3.2 Eksempel på et event	22
5 Resultater og diskussion	22
5.1 Events	22
5.1.1 Korrelation med calcium.....	23
5.1.2 Ilt eller ej?.....	24
5.1.3 Tilfældigt?	25
5.2 Overordnet struktur	25
5.2.1 Havniveauet	26
5.2.2 Den stratigrafiske fordeling af events	27
5.2 Perspektiv	27
6 Konklusion	27
Kildehenvisninger	28
Bilag	30
Tabel over de 15 detox-events	30
Matlab script	30
Fittefunktionen	31
Detection limit	32
Udklip fra Q-spec	33

1 Præsentation

For omkring 500 mio. år siden blev Alunskiferen aflejret. Flere geokemiske proxyer har vist at Alunskifer Havets bundmiljø var anoxisk. Trods dette er skiferen rig på fossiler fra bentiske trilobitter og brachiopoder, som ellers kræver ilt for at leve. Dette paradoks har givet anledning til mange spekulationer, og i efteråret 2015 satte Tais W. Dahl sig for at undersøge, om der kunne være kortvarige udsving i bundmiljøet med ilt, hvor de bentiske dyr har kunnet invadere havbunden. Da man aldrig før har målt det kemiske indhold af skiferen med en opløsning på 200 μm , har det ikke været muligt at observere kortvarige udsving i den kemiske sammensætning. Nu viser flere indikatorer, at denne tese om events med ilt kunne være rigtigt.

Her i opgaven redegøres for et lignende forsøg på en anden borekerne fra Alunskifer Formationen, for at teste om et tilsvarende resultat kan opnås, ved kvalitativt at detektere events. Forsøget er foretaget ved hjælp af en XRF-kernescanner med en fortløbende diskussion af metodens grundlag og aspekter. Endeligt fortolkes det, ud fra geokemiske overvejelser af kernens indhold af molybdæn (Mo) og uran (U), hvorvidt Alunskifer Havets bundmiljø var fluktuerende mellem oxisk og anoxisk, samt på den overordnede struktur for Mo- og U-indholdet i det analyserede interval af Alunskifer borekernen.

Opgaven falder i fire dele: en indledningsdel, en forsøgsdel, en efterbehandlingsdel og en resultatsdel. I indledningsdelen beskrives Alunskiferen, euxiniske miljøer, metabolisemzoner, de geokemiske egenskaber for Mo og U og XRF-metodens teoretiske grundlag. Under forsøgsdelen redegøres for den anvendte borekerne, forsøgsopstillingen og fremgangsmåden. I efterbehandling og resultatsdelen beskrives, fortolkes og diskuteres datareduktion, delforsøg, kriterier for detektion af events, resultater for detektion af events, samt resultaterne af den overordnede struktur for Mo- og U-indholdet af det scannede interval af kernen.

2 Indledning

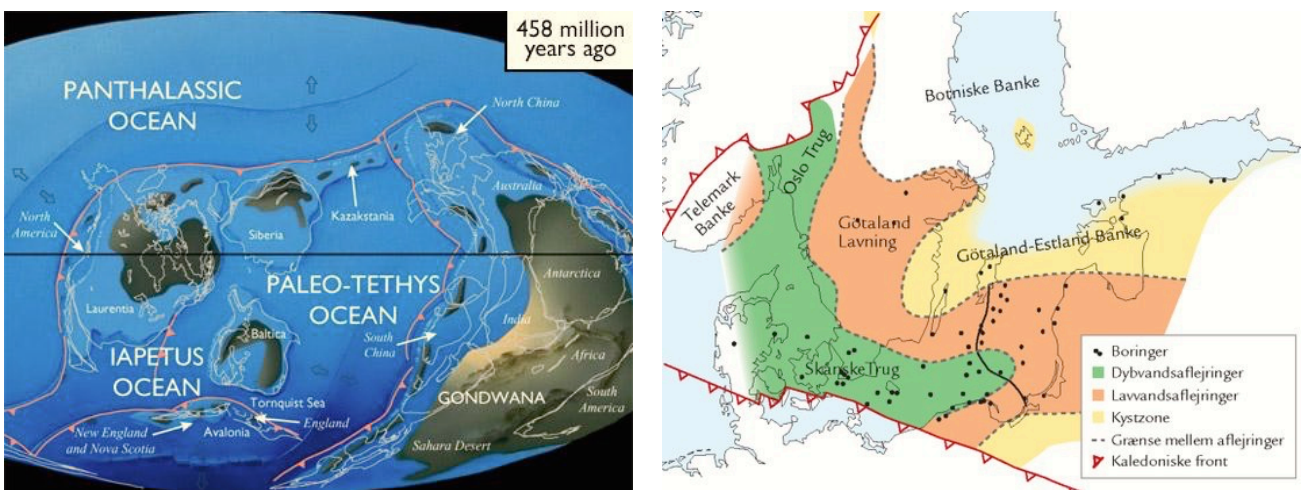
2.1 Alunskiferen

Alunskiferen blev aflejret i perioden fra Mellem Kambrium til Tidlig Ordovicium, hvilket vil sige, at enheden er ca. 505 til 480 mio. år gammel.

Skiferen blev aflejret på Det Balto-Russiske kontinent, også kaldet Baltica. I løbet af sidste del af Prækambrium var Baltica blevet dybt nederoderet og var derfor helt fladt. På grund af den høje pladetektoniske drift dannedes der i Mellem Kambrium flere undersøiske vulkaner i verdenshavene, som med tiden fik det globale havniveau til at stige. Det var denne havniveaustigning, der gav anledning til en gradvis oversvømmelse af store dele af det flade Baltica og skabelsen af Alunskifer Havet indtil det tidlige Ordovicium (Nielsen, 1996).

Aflejringen af Alunskiferen fandt sted med en sedimentationsrate på 1-10mm/1000år, hvilket afspejler en meget lav tilførsel af klastisk materiale, som givetvis kunne hænge sammen med havets store udbredelse (Buchardt et al, 1997).

Ifølge rekonstruktioner (ibid., 1997) lå Baltica i denne periode på den sydlige halvkugle (45°- 60°S) (se figur 1), men løsrev sig i slutningen af Prækambrium, for ca. 580 mio. år siden, fra superkontinentet Rodinia. Derefter lå Baltica isoleret fra andre kontinentmasser på den sydlige halvkugle, indtil kontinentet kolliderede med Laurentia (Nordamerika, Grønland og Nordvestgrønland) og Avalonia (Midtengland og Nordtyskland) i Silur for ca. 430 mio. år siden (ibid., 1997). Det vestlige område af Baltica, hvor Alunskiferen blev aflejret, finder man i dag i det meste af Skandinavien og Østersøområdet (se figur 1).



Figur 1: Til venstre ses rekonstrueret verdenskort fra Alunskifer Havets tid (Schovsbo, 2013). Til højre vises et kort over Alunskiferens udbredelse i det sydlige Skandinavien med angivelser af aflejringeres dybdeforhold, bjergkædefoldning og boringer (Buchardt, 2013).

Alunskiferen har fået sit navn efter alunsalt ($Al_2(SO_4)_3$), som op gennem historien er blevet udvundet fra Alunskiferen. Skiferen har et højt indhold af organisk materiale, som er bundfældet fra de højere vandlag, hvor de fotoautotrofe organismer trivedes. Efterfølgende er det organiske materiale blevet forkullet, hvilket har givet Alunskiferen sin karakteristiske sorte farve. Derudover er Alunskiferens mineralogi karakteriseret ved et indhold af lermineraller som kvart og littit og en berigelse af redox-sensitive spormetaller som Mo, U og vanadium (V).

Det høje indhold af organisk materiale er tegn på et iltfattigt miljø på havbunden, hvor oxisk respiration ikke har kunne finde sted til at nedbryde det organiske materiale effektivt. Endvidere indeholder Alunskiferen et høj indhold af pyrit (FeS_2) (omkring 10%), som også indikerer et iltfattigt bundmiljø, da både svovl (S) og jern (Fe) ville være blevet oxideret under forholdene. Pyriten optræder nogle steder i

Alunskiferen som mikrokrySTALLINSK pyrit, der er udfældet i store tenformede hulrum opstået som et resultat af opløsning af baryt (BaSO_4) (ibid. 1997).

På trods af at de førnævnte indikatorer tyder på, at bundmiljøet i Alunskifer Havet var anoxisk, findes der dog mange fossile trilobitter i Alunskiferen, som havde en bentisk levevis og krævede ilt til respiration. Bundmiljøet må derfor have været svagt oxisk - i hvert fald af og til.

Dette har givet anledning til forskellige forklaringer, hvoraf en af disse er, at visse agnostide trilobitter ikke var bentiske, men levede i et tanglag øverst i vandsøjlen (ibid., 1997). En anden forklaring lyder, at olenide trilobitter har levet i symbiose med svovlreducerende bakterier og derigennem har optaget sin nødvendige energi (Fortey 2000).

Antallet af fossile trilobitter fundet i Alunskiferen er meget høj, hvilket gør det muligt at opdele Alunskiferen biostratigrafisk efter karakteristiske trilobit-selskaber.

På trods af Alunskiferens høje antal af fossile trilobitter er diversiteten blandt disse meget lav, hvilket viser, at det har været et vanskeligt miljø at leve i. En tilpasning var utvivlsomt en høj produktion af larver, hvilket samtidigt forklarer hvorfor Olenide og Agnostide trilobitter havde et stort spredningspotentiale. Noget kunne derfor tyde på, at der i perioder har været ilt i bundmiljøet og at de bentiske trilobitter i disse perioder har været i stand til at kolonisere det tilsyneladende næringsrige og fjendefrie miljø. Dette understøtter også teorien om, at der i kortere tidsintervaller har været gunstige vækstbetingelser for trilobitter til stede på havbunden.

De mest hyppige fossiler i Alunskiferen er Olenide og Agnostide trilobitter. Man mener, at disse arter har været særligt tilpassede dysoxiske miljøer. For eksempel har Olenide trilobitter af Olenus-typen et meget tyndt skelet, hvilket gør den velegnet til optag af ilt (Buchardt et al., 1997).

2.2 Euxiniske miljøer

Euxiniske miljøer er anoxiske havmiljøer med tilstedeværelse af sulfid ($\Sigma\text{S}^{2-} = \text{S}^{2-} + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{S}$) som oftest optræder som svovlbrinte (HS^- og H_2S) i havvand. Forholdet mellem HS^- og H_2S afhænger af vandets pH og temperatur.

Euxiniske miljøer opstår i dag i stillestående, dybt vand under den photiske zone, hvor produktionen af ilt gennem fotosyntese ikke foregår. Årsagen til iltvind skyldes, at iltten forbruges af organismer med aerobt stofskifte inden ny ilt bliver tilført af havstrømme.

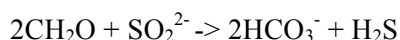
I euxiniske havmiljøer vil næringsindholdet i vandsøjlen lokalt være højere og derved give ekstra næring til de fotoautotrofe organismer øverst i vandsøjlen, som efter deres død vil synke til bunds og tilføre yderlig næring. Sådant et positivt feedback-loop kan i dag findes ved Mariager Fjord, hvor der lokalt er

dybe huller og lav havtilstrømning på grund af den smalle bugt og høj næringstilførsel fra de omkringliggende marker (Meyer & Kump, 2008).

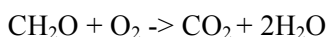
I dag er euxiniske miljøer sjældne grundet atmosfærens høje iltindhold, men Sortehavet og Gotlanddybet i Østersøen er eksempler på nutidige euxiniske miljøer. Kun ca. 0,5% af havbunden er i dag dækket med anoxiske og sulfidholdige vandmasser, men i midten af Proterozoikum menes havene at have været globalt euxiniske. Også op gennem Palæozoikum menes euxiniske miljøer stadig have været udbredte (Dahl et al. 2010; Meyer & Kump, 2008).

2.3 Metabolismezoner

Under euxiniske forhold trives sulfatreducerende bakterier, der optager energi ved at nedbryde organisk materiale ved reduktion af sulfat (SO_4^{2-}) til H_2S . De er den primære kilde til H_2S i euxiniske miljøer. Sulfat reduktion:



Man kan sige, at disse bakterier ånder i sulfat modsat dyr og mennesker, som indånder ilt for at udvinde energi fra organisk materiale (her formaldehyd CH_2O . Glukose er fx $6\text{CH}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$). Oxisk respiration:



Oxisk respiration frigiver mere energi (ATP^1) end sulfatreduktion med omkring 4 gange så stor ændring i Gibbs fri energi under reduktion af CH_2O . Tilstedeværelsen af ilt vil da medføre, at organismer med oxisk respiration vil være dominerende. På den måde bliver der skabt et hierarki af forskellige metabolismezoner, som kan observeres gennem vandsøjlen og ned i sedimentet afhængigt af hvilke oxidanter (O_2 , NO_3^- , MnO_2 , FeOOH , SO_4^{2-} , CO_2), der er tilstede (Canfield & Thamdrup 2009).

2.4 Geokemi

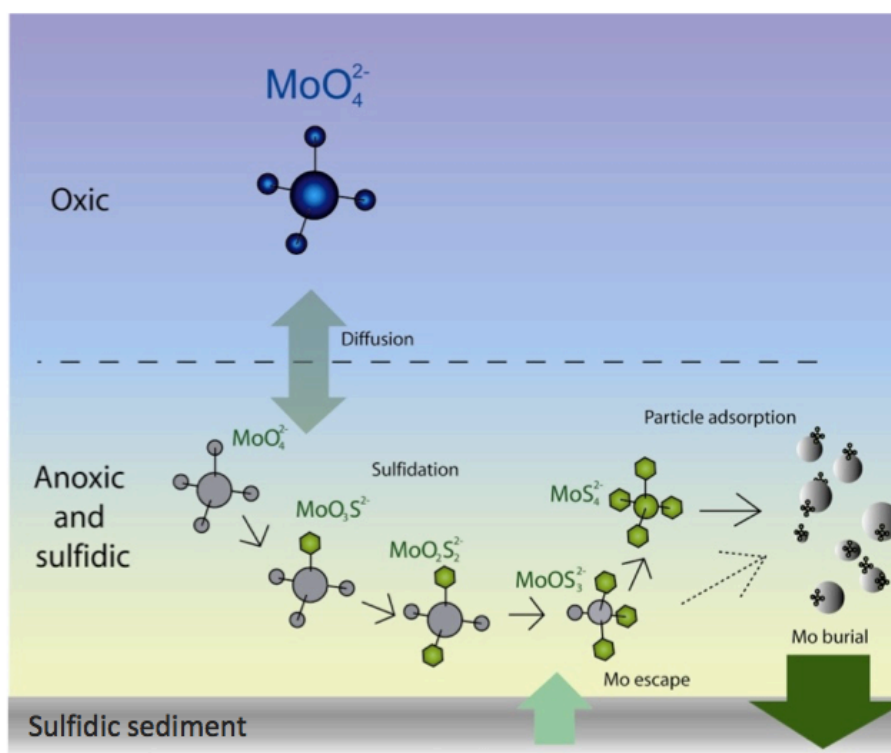
2.4.1 Molybdæns geokemi

For at undersøge fortidens euxiniske miljøer kan det redox-sensitive grundstof molybdæn (Mo) bruges som proxy. I det oxiske hav optræder Mo oftest som molybdat (MoO_4^{2-}) med en meget langsom residenstid i havet på omkring 800.000 år (Scott & Lyons 2012). Dette gør, at Mo stort set er jævnt fordelt i verdenshavene, så alle marine aflejringsforhold har samme Mo-niveau i den overliggende vandsøjle. Det vil sige, at en ændring af Mo's udfældningsrate lokalt må skyldes en klimatisk miljøændring i det marine bundmiljø og ikke en evt. ændring af den lokale tilførsel af Mo. Den lave nedfældningstid er en direkte konsekvens af MoO_4^{2-} 's lave reaktivitet og gør Mo til havets mest hyppige overgangsmetal i havet (ibid. 2012).

¹Adenosintrifosfat er det primære energibærende molekyle for alle levende organismer.

Under oxiske forhold, hvor O_2 er tilstede (og derfor ingen H_2S), vil MoO_4^{2-} sætte sig på uopløselige mangan-oxider, som er stabile og udfælder ved en iltkoncentration $>10\mu M$. Mo-koncentrationer på op til ca. 700 ppm kan findes i små runde mangan-noduler, som aflejres langsomt, men Mo-udfældning med Mn-oxider sker også i andre sedimenter. Den bundne Mo vil blive frigjort i den Mn-reducerende zone i sedimentet og diffundere ud i porevandet. Dette gør, at kun meget lav til ingen Mo aflejres i det dybe sediment under oxiske forhold i vandsøjlen. Undersøgelser af recente sedimenter viser, at Mo-koncentrationen i sedimentet aldrig kommer over 25 ppm for oxiske havbundsmiljøer (Dahl et al., 2013).

Ved euxiniske miljøer vil MoO_4^{2-} reagere med H_2S og danne thiomolybdat-ioner ($MoS_{4-x}O_x^{2-}$, $x=1,2,3,4$). Det meste Mo vil være reageret til MoS_4^{2-} , når koncentrationen af H_2S i vandet har nået en tærskelværdi $>15\mu M$ ved en pH-værdi på 7-8 og temperatur på 4-25 °C. Thiomolybdat-ionerne vil hurtigt blive reduceret til det meget reaktive Mo(IV)-sulfid, som sætter sig på Fe-sulfider og sulfidrige organiske molekyler og udfælder i sedimentet, se figur 2. Derfor er koncentrationerne af total organisk kulstof (TOC) og Mo i det dybe sediment under euxiniske forhold tæt korreleret (Tribovillard et al., 2006).



Figur 2: Illustration af molybdæns udfældning ved euxiniske miljøer (Dahl et al., 2010).

Et sulfid-frit miljø på havbunden muliggør et oxisk havmiljø men udelukker ikke, at det er anoxisk. I dag er sulfid-frie anoxiske havmiljøer meget sjældne i nederste del af vandsøjlen. Under disse jernreducerende forhold er Fe^{3+} den mest potente oxidant. Et anoxisk havmiljø med Fe^{2+} i den nederste del af vandsøjlen kaldes for "ferrogene miljøer", fordi der vil være Fe^{2+} til tilstede. Undersøgelser viser, at ferrogene miljøer

var udbredte i Proterozoikum, Kambrium og formentlig længere ind i Phanerozoikum (Poulton & Canfield, 2011).

2.4.2 Urans geokemi

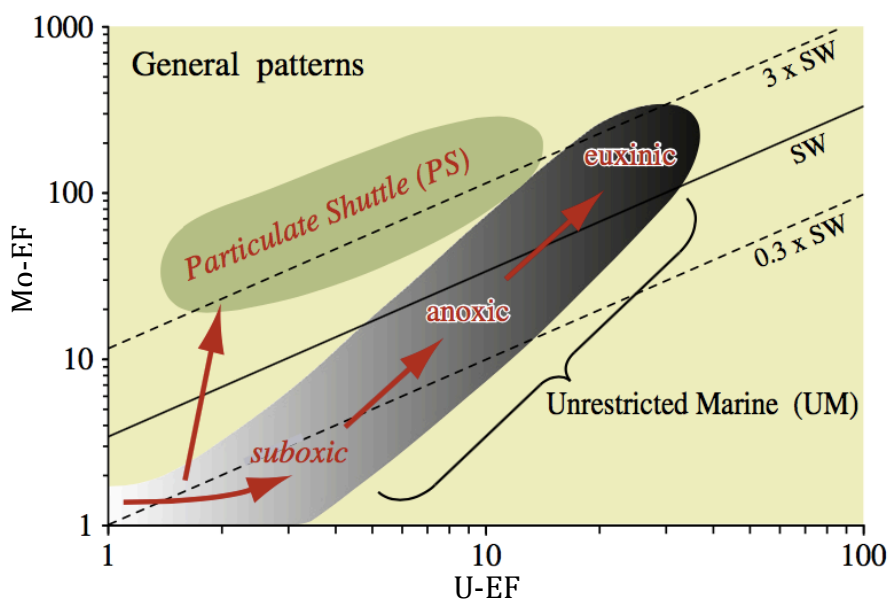
Uran (U) har, ligesom molybdæn, en langsom residenstid i havet på omkring 450.000 år, hvilket gør, at U er jævnt fordelt i verdenshavene.

Normalt vil hovedparten af U opløst i vand optræde som U(VI). Under oxiske forhold optræder det meste U(VI) i form af et uranul-karbonat-komplex ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$), der er opløseligt i havvand. Undersøgelser viser at kun 1-5 ppm U er tilstede i moderne kontinentale marine sedimenter (Algeo & Tribovillard, 2009).

Under anoxiske forhold vil U(VI) blive reduceret til U(IV). Reduktionen sker allerede i den jernreducerende zone (fx ved Fe(II) -Fe(III) kemoklinen) og altid kun nede i sedimentet. Dette kan forklares ved at Fe- og svovlreducerende bakterier katalyserer denne proces. I modsætning til Mo, sker U-udfældningen ikke i vandsøjlen og heller ikke under tilstedeværelsen af H_2S (Algeo & Tribovillard, 2009).

2.4.3 Uran og molybdæns kovarians

Analyser fra nutidige marine sedimenter viser, at kovarians mellem Mo- og U-indholdet i marine sedimenter afhænger af bundmiljøet i overensstemmelse med ovenstående beskrivelse af Mo og U's geokemi (Tribovillard et al., 2011). Den generelle tendens er vist på figur 3.



Figur 3. Kovarians mellem uran og molybdæns *enrichment factors*. SW står for seawater og de diagonale linjer repræsenterer Mo/U-forholdet i havet i dag (på 3.1) og fraktioner heraf (3, 1, 0.3). Den grå boks angiver tendensen for "uafsnørede havmiljøer" (hvor der er god vandudveksling mellem bassinet og det åbne hav og ingen tilførsel af Mo på partikler). Den grønne boks angiver tendensen for det iltede hav med tilførsel af Mo på Mn-oxyhydroxider (Tribovillard & Algeo 2011).

Enrichment factors (EF) er givet ved $X_{EF} = [(X/Al)_{prøve}/(X/Al)_{PAAS}]$, hvor $(X/Al)_{PAAS}$ (PAAS = post-Archean average shale) er normaliseringsfaktor. $(X/Al)_{prøve}$ er den målte værdi for X, normaliseret med Al for at minimere graden af fortynding fra karbonat eller biogenet silikat, da Al følger andelen af lermineral (ibid. 2011).

Man vil ud fra modellen vist på figur 3, forvente at både U- og Mo-indholdet vil falde i sedimentet fra overgangen mellem euxinisk til oxisk miljøforhold på havbunden.

2.7 XRF

XRF står for "X-Ray Fluorescence" eller på dansk, røntgenfluorescens. Ved at bombardere et materiale med fotoner eller elektroner, som har en tilsvarende eller større energi end materiales ioniseringspotentialer², er det muligt at løsrive en elektron fra materiales atomer. Derved efterlader man "et hul" i den skal eller energitilstand, hvor elektronen er blevet løsrevet fra, hvorefter en elektron fra et højere energiniveau vil hoppe ned i "hullet" og dermed udsende en foton med samme energi som forskellen mellem de to energiniveauer.

Denne sammenhæng blev for første gang beskrevet matematisk af professor J. Rydberg i 1888 for hydrogenatomet. Senere i 1913 blev sammenhængen teoretisk udledt i overensstemmelse med Rydbergs formel for hydrogenatomet og formuleret generel for alle atomer af professor N. Bohr, også kaldet Bohrs atommodel. Samtidig med at Bohr udviklede sin atommodel fandt H. G. J. Moseley empirisk en sammenhæng mellem grundstofnummer og grundstoffets karakteristiske røntgenfluorescens, også kaldet Moselys lov.

Et grundstof er karakteriseret ved dets antal af protoner i kernen og dermed også grundstoffets karakteristiske coulombpotentialer, som kommer til udtryk ved højere røntgenfluorescensenergi for tungere grundstoffer. Røntgenstråling er fotoner i det elektromagnetiske spektrum med bølgelængder i intervallet [10 - 0.01 nm] og dækker dermed ikke fluorescens fra de lette grundstoffer fra helium til natrium i det periodiske system (Foot, 2005).

Klassisk har XRF-metoden været brugt til at måle hyppigt forekommende metaller, såsom Al eller Fe, men undersøgelser viser, at metoden også kan bruges til at måle spormetaller (Dahl et al. 2012), som ønsket i nærværende undersøgelse.

² Energien det kræver at løsrive et atomets valenselektron.

2.7.1 Informationsdybde og følsomhed

XRF-metoden har forskellig følsomhed overfor forskellige grundstoffer, (se evt. bilag under *udklip fra Q-spec*, for konkret eksempel). Følsomheden afhænger til dels af det anvendte bremsestrålespektrum³ og til dels af informationsdybden for et givent grundstof. Informationsdybden kan udregnes ved følgende formel:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\frac{\mu}{\rho}d} \quad (1)$$

Hvor I er kvantitet af fluorescens fra et givent grundstof, fra dybden d til uendelig, I_0 er kvantiteten af den totale mængde fotoner fra det givende grundstof, ρ er densiteten af det undersøgte materiale, μ er grundstoffets "attenuation coefficient" og til sammen kaldes μ/ρ for "mass attenuation coefficient"⁴ (Drake 2014).

Det vil sige, at signalet fra et grundstof falder eksponentiel med dybden. Normalt sættes informationsdybden til hvor $I/I_0=0,01$

3 Forsøget

3.1 Beskrivelse af Fägeltafta-2

For at undersøge aflejningsforholdene i Alunskifer Havet er et interval af en Alunskifer borekerne, kaldet Fägeltafta-2 analyseret. Kernen er udlånt af palæontolog Arne T. Nielsen. Den er opboret i det østlige Skåne og som det ses på figur 1, er skiferen en aflejring fra den dybe del af Alunskifer Havet (mere end 50m (Buchardt et al. 1997)), hvor skiferen er forholdsvis tyk. Det anvendte kerneinterval repræsenterer 67,25 til 88,62m i boringen. Ud fra en analyse af fossile trilobitter fundet i Fägeltafta-2 kan det ses, at kernestykket strækker sig fra slutningen af *Agnostus pisiformis* gennem *Olenus* til starten af *Parabolina* trilobit-zonen. Dermed kan dette kernestykke dateres til at være aflejret henover Serie 3/Furongian grænsen, dvs. for ca. 498-495 mio. år siden.

Fägeltafta-2 bliver opbevaret i træboks, hvor i den har udvidet sig meget i den tid, den har ligget der. Flere steder var kernen brudt ud af træboksen, og det høje tryk i boksen har lokalt medført lettere deformation. I gennemsnit har kernen ca. udvidet sig med 13%, som er målt med lineal og sammenlignet med den angivne længde fra kerneoptaget. Flere steder forekommer der lettere skrå sedimentlag, da lagene ikke altid har været helt parallelle med boringsretningen.

Kernen fremstår sort med hvide udfældninger på overfladen, som er lagbestemt (se figur 4). Som det også ses to steder på figur 1, forekommer der stedsvis lag med grovkornet grå kalksten. Disse

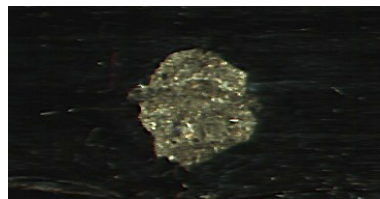
³ Energispektrummet af de fotoner man bombarderer det ønskede undersøgte materiale med, som bliver skabt ved deacceleration af ladet partikler også kaldet Bremsstrahlung.

⁴ Strålingsevne til at penetrere det givne grundstof med "attenuation coefficient" μ i en basis med densiteten ρ .

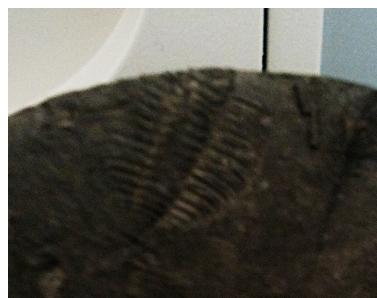
kaldes for antrakoniter og er karakteristiske for Alunskiferen (ibid., 1997). Flere steder ses mikrokrystallin pyrit, der enten er udfældet i tenformede til runde lommer eller som tynde laminae (se figur 5). Kernen er knækket til brudstykker på alt mellem 1 til 50cm. Bruddene er oftest vinkelrette på kernens længde og på disse lagflader kan man ofte observere fossiler. Disse fossiler består oftest af mere eller mindre fragmenterede aftryk fra trilobitter (se figur 6). Ofte er disse fossiler belagt med et tyndt lag af pyrit. Få steder er dog også observeret fossile brachiopoder; disse er hyppige i *Parabolina* Superzonen.



Figur 4: Stykke af Fägeltofta-2



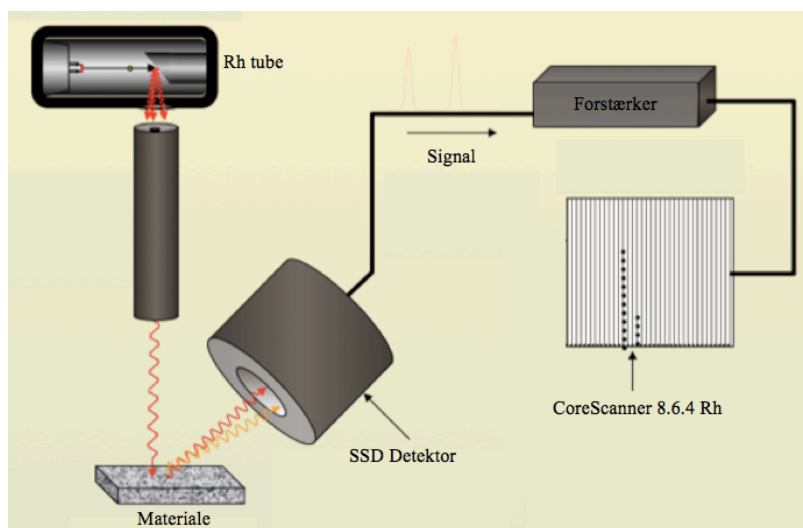
Figur 5: Mikrokrystallin pyrit udfældet i lomme fra Fägeltofta-2



Figur 6: Olenid Trilobit af *Olenus*-typen fra Fägeltofta-2 fra en dybde på omkring 87m (starten af *Olenus* Superzonen).

3.2 Opstilling

Til udførelsen af forsøget er der brugt en Itrax-kernescanner fra Cox Laboratorys. Scannere er udstyret med et rhodium-rør til at generere bremsestrålespektrum. Røret består af et filament fungerende som katode, hvorfra elektroner bliver accelereret ved høj spænding til en anode bestående af rhodium (Rh), hvor elektronerne bliver bremset. Ved den pludselige opbremsning af elektronerne, udsendes der et bredt energispektrum af røntgenstråling, også kaldet bremsestrålespektrum. Strålingen bliver fokuseret gennem et optisk rør, for at ramme det ønskede detekterede område på prøven. Røntgenfluorescensen fra prøven vil brede sig i tilfældige retninger, hvoraf en del vil blive opsnapet af detektoren. Detektoren er en "Silicon Strip Detector" (SSD) bestående af en tynd skive enkrystallinsk silicium (Si) belagt med aluminiumstrips. Når en røntgenstråle rammer Si-krystallet, bliver der skabt en spændingsimpuls som er proportional med røntgenstrålens energi. Det elektriske signal fra detektoren bliver forstærket og analyseret i programmet CoreScanner 8.6.4 Rh, fra Cox Laboratorys, se figur 7.



Figur 7 Illustration af forsøgsopstilling.

3.3 Fremgangsmåde

Inden kernen kommer i Itrax kernescanneren, er den vasket grundigt med demineraliseret vand til den hvide belægning på kernens overflade er væk. Betydningen af dette vil blive diskuteret senere.

Da SSD-detektoren kun måler fotoner, som kommer fra en vinkel på omkring 45° i forhold til kernens længderetning, er det vigtigt at kernen har en jævn overflade. Dvs. at højdeforskellen af kernen i forhold til detektoren ikke må variere for pludseligt under scanningen, da dette kan skygge for de fotoer, som udsendes fra kernen. Derfor er der tilført modellervoks mellem alle kernebrudstykkerne. Mellem nogle af kernebrudstykkerne er afstanden blevet øget og har fået tilført en bro af modellervoks, således at højdeforskellen ikke har varieret u hensigtsmæssigt.

Kernebrudstykkerne er lagt i en passende halvcylinderplastikskinne for at holde brudstykkerne på plads under scanningen. Brudstykkerne er blevet vendt således, at skrå sedimentlag og krakkelerede flader så vidt muligt har været undgået. Dog har små områder af kernen været så ødelagt, at det ikke har været muligt at scanne området. Under scanningen er Rh-røret sat til 30kV og 50mA, dvs. en effekt på 1,5kW, som er et godt stykke under den maksimalt anbefalede værdi på 2,2kW fra Cox Laboratorys manual. En så høj effekt som muligt er at foretrække, da dette giver et højere tælleantal og dermed en højere præcision og lavere relativ usikkerhed på målingerne. Men da en høj effekt slider på Rh-røret, er dette blevet nedprioriteret. Scanneren er sat til at måle i 7s med en opløsning på $200\mu\text{m}$.

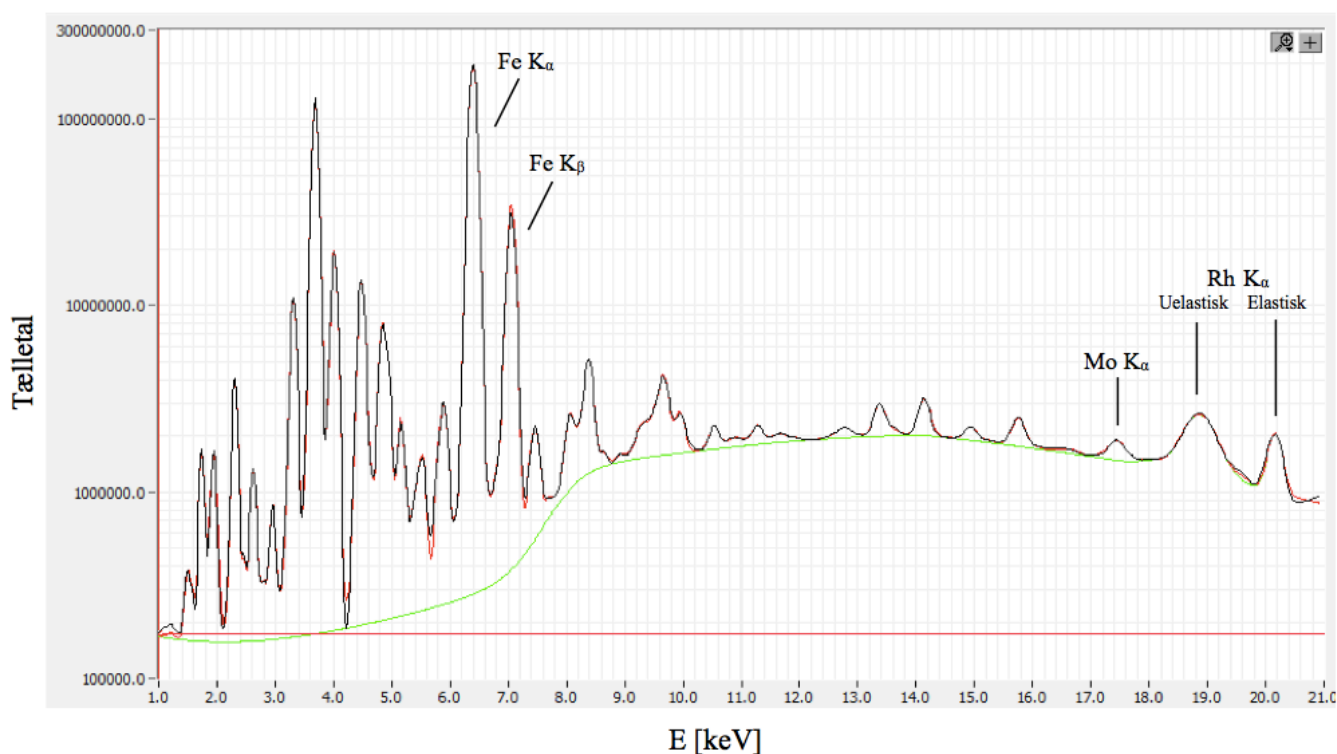
4 Efterbehandling

4.1 Datareduktion

For at omdanne dataet (tælleantal, energi) fra CoreScanner 8.6.4 Rh til grundstofkoncentrationer er programmet Q-spec fra Cox Laboratorys anvendt. Metoden i dette program er at fitte en funktion til et målt

XRF-spektrum, så MSE⁵ for fittet bliver så lavt som muligt, samtidig med at de anvendte indstillinger skal give mening. Heri ligger en antagelse om, at et bedre fit giver mere sande værdier for koncentrationerne.

Nedenfor ses et typisk sumspektrum fra den stratigrafiske dybde på 72.04 til 74.00m fra Fågeltofta-2, se figur 8. Det kraftigste signal kommer fra Fe's K_{α} -emissionslinje ved 6.40 keV og Fe's K_{β} emissionslinje ved 7.65 keV (Bearden, 1967), som i dette tilfælde udgør 44% af det samlede signal for peaksene (jeg skelner konsekvent ikke mellem spin-op og spin-ned tilstande). Det høje signal skyldes til dels Fågeltofta-2's høje indhold af jern på omkring 15% og dels Fe's høje følsomhed overfor den anvendte XRF-opstilling.



Figur 8: Sumspektrum for en stratigrafisk dybde på 72.04 til 74.00m af kernen. Den sorte kurve angiver den rå data og den røde kurve angiver den fittede funktion. Den grønne kurve angiver baggrundsspektrummet. Den røde vandrette streg er et Q-spec værktøj til at aflæse positioner. Mo's K_{α} , Fe's K_{α} og K_{β} , Rh's K_{α} elastiske og uelastiske tilbagespredningslinje er markert med streg.

I Q-spec kan man fra- og tilvælge grundstofferne fra magnesium til uran i det periodiske system, hvis karakteristiske emissionslinjer ligger inden for det målte røntgenstrålespektrum på 1-21keV. Disse grundstoffer er enkeltvist efterprøvet fra og til, for at finde den laveste MSE. Forskellige fitteparametre i funktionen til fittet er blevet finjusteret for hvert sumspektrum af et scannet interval på omkring 1,8 m, som er den maksimale længde kernescanneren kan scanne ad gangen. Efterfølgende er Q-spec sat til at evaluere hvert målte spektrum for 200 μ m, ved 10 iterationer.

Arealet under den fittede kurve for hvert grundstofs XRF-spektrum er proportionalt med

⁵ Mean Square Error

koncentrationen af et givent grundstof. Proportionalitetsfaktorerne er kalibreret ved USGS's SGR-1, hvor Al, Si, kalium (K), calcium (Ca), titanium (Ti), mangan (Mn) og Fe er defineret som oxider. Grundstofferne er defineret til at ligge i en matrix på 8. Det vil sige, at gennemsnitsatomnummeret for de lette grundstoffer fra helium til natrium er sat til 8. Proportionalitetsfaktorerne varierer med denne indstilling.

4.1.1 Ekstra linjer

Elastiske og uelastiske tilbagespredningslinjer:

Da røret er et Rh-rør, vil den udsende særligt mange fotoner fra Rh's K_{α} emissionslinje på 20,1keV (ibid., 1967), idet Rh bliver ioniseret ved opbremsningen af elektronerne. Denne emissionslinjes elastiske tilbagespredning fra kernen ses på figur 8, samt Rh's K_{α} emissionslinjes uelastiske tilbagespredningslinje ved en energi på omkring 18,9keV, hvor altså noget af energien fra Rh's K_{α} emissionslinje bliver afsat som varme i kernen. Derfor er disse to linjer tilføjet til funktionen for fittets baggrundsspektrum.

Det har også været nødvendigt at indsætte ekstralinjer i funktionen fra wolfram (W) og tantalums (Ta) elastiske og uelastiske tilbagespredningslinjer, som skyldes, at W og Ta sætter sig som snavs på Rh-røret og dermed bidrager til baggrundsspekterummet.

Escape lines:

Når en foton vekselvirker med SSD-detektoren, bliver der produceret Si K_{α} fotoner med den karakteristiske energi på 1,74keV (ibid., 1967). Nogle gange undslipper Si K_{α} foton detektoren og energien bliver reduceret fra den målte foton, som vekselvirker med Si, og der måles en linje med tilsvarende lavere energi. Denne linje kaldes "escape line" og dens energi er givet ved ligning 2:

$$E_{Escape} = E_{foton} - 1,74keV \quad (2)$$

Hvor E_{Escape} er energien for escapelinjen, E_{foton} er energien for den indkommende foton i detektoren og 1,74keV er Si K_{α} 's energi. Escape lines bliver automatisk tilføjet af Q-spec for alle linjer.

Sumlinjer:

Hvis to fotoner rammer detektoren inden for et nanosekund, vil detektoren opfange signalet som en sum af de to fotoner givet ved ligning 3:

$$E_{sum} = E_{foton1} + E_{foton2} \quad (3)$$

Effekten af sumlinjer er kun signifikant ved grundstoffer med et højt XRF-signal, og sumlinjer er derfor kun blevet tilføjet for kombinationer af Fe's K_{α} og K_{β} linjer.

Yderlige ekstra linjer:

Yderligere er der tilføjet 6 ekstra linjer tæt omkring Fe's K_{α} og K_{β} linjer. Dette gør tydeligvis fittet langt bedre og reducerer MSE fra 18269,03 til 2134,38 som i tilfældet med sumspektrummet på figur 8. Denne

effekt skyldes muligvis, at fittefunktionen er en tilnærmelse af den sande kurve, hvilket først rigtig kommer til udtryk ved et højt signal.

Der er også tilføjet 2 ekstra linjer ved henholdsvis 11,667 og 7,707keV. Dette signal kan skyldes diffraktionslinjer fra krystalliseret materiale i kernen eller blot en mangel i den tilføjede grundstofsammensætning. De samme forklaringer kunne gøre sig gældende ved de 6 ekstra linjer omkring Fe's K_{α} og K_{β} linjer.

4.2 Delforsøgene

For at undersøge nærmere hvordan XRF-kernescanneren virker satte jeg mig for at undersøge en række emner, som jeg havde undret mig over undervejs. Alle delforsøgene er målt med en opløsning på 200 μ m, en XRF-tid på 7s og med en spænding og strømstyrke på Rh-røret på henholdsvis 30kV og 50mA.

4.2.1 Betydningen af støv på kernen

I Cox's manual til brug af scanneren står der, at det er vigtigt at vaske kernen med demineraliseret vand inden den scannes. Det ses også tydeligt, at kernen har udfældet et hvidt minerallag på overfladen, som efter afvaskning med mineralvandet forsvinder og efterlader kernen kulsort.

For at undersøge betydningen af dette tog jeg et lille stykke af kernen, ca. 10cm, satte stykket fast i en skinne med tape på begge ender, dels så stykket ikke kunne flytte sig, da jeg vaskede den, og dels så jeg var sikker på at kunne scanne den helt samme strækning, som tapen markerede. Derefter scannede jeg først stykket uvasket og dernæst vasket.

Nedenfor i tabel 1 ses resultatet af forsøget, hvor alle målingerne er taget som en gennemsnitværdi over en længde på 7mm. Usikkerheden er beregnet ved standardafvigelsen.

	Si [wt%]	Mo [ppm]	Ti [wt%]	U [ppm]	S [wt%]
Uvasket	5,6 \pm 1,1	58 \pm 7	0.39 \pm 0,03	53 \pm 14	13,3 \pm 0,6
Vasket	33 \pm 1,7	76 \pm 8	0.83 \pm 0,04	57 \pm 21	8,8 \pm 0,7

Tabel 1: Oversigt over gennemsnitværdierne af forskellige forhold og koncentrationer, før og efter kernen vaskes.

Det ses ud fra tabel 1, at overfladens renhed har stor betydning for indholdet af silicium (Si). Dette skyldes Si's lave informationsdybde på ca. 4 μ m⁶. Grundet usikkerheden om hvor grundigt kernen egentlig er vasket, vil jeg mene, at XRF-metoden ikke er velegnet til at måle Si-koncentration. Mo-koncentrationen bliver også påvirket og stiger med 31% fra uvasket til vasket. Dette kan også skyldes en forvriddning i fittet, idet Si-koncentrationen ændres markant, fremfor en reel forøgelse af signalet fra Mo. Mo's informationsdybde er på godt 2mm⁷ og burde derfor ikke blive påvirket synderligt af det tynde lag støv

⁶ Værdi taget fra Cox Laboratoire's manual.

⁷ Ibid.

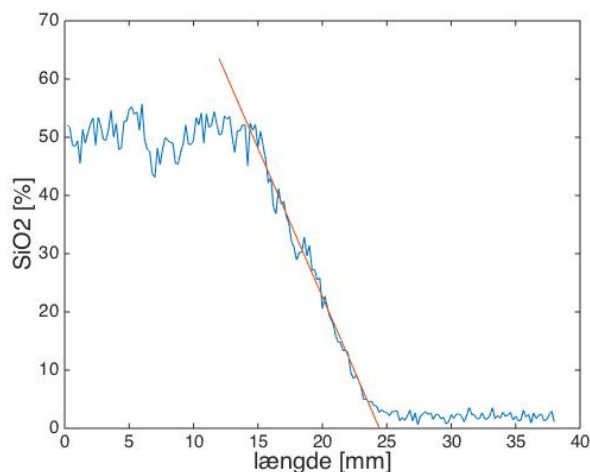
på overfladen. Ti-koncentrationen bliver også påvirket og stiger med 112%. Der vil da fremkomme en del støj på kurven for Ti, grundet uvisheden om hvorvidt alt snavs på kernen er afvasket. Derimod bliver U-koncentrationen ikke påvirket væsentligt af, hvorvidt kernen er vasket eller ej, og dermed opstår der ingen synderlig støj forårsaget af støvvariation på kernens overflade. Kun svovlkoncentrationen falder markant, efter kernen er blevet vasket, og man må derfor konkludere, at det er en form for svovlforbindelse, der er udfældet på kernens overflade.

Under forsøget har jeg sørget for at vaske kernen grundigt med demineraliserede vand inden scanningen. Derfor vil jeg vurdere at støv på kernen ikke har haft en betydning for det målte Mo- og Ti-indhold på mere end henholdsvis 10 og 20%.

4.2.2 Karakteristik af røntgenstrålen

Da kernen bliver sat sammen af mindre brudstykker, og disse stykker nogle gange er knækkede på tværs, er det væsentlig at vide, hvor bredt et område der analyseres med XRF. For at undersøge dette satte jeg et stykke tape skråt over kernen. Efterfølgende målte jeg med lineal på XRF-scannerens billede af kernestykket at tapen sad i forholdet ca. 1:1.

Ud fra Figur 9, har jeg vurderet, at der ikke sker nogen signifikant ændring i koncentrationen i intervallerne: 0 til 14,4mm og 24,4mm til slut. Det vil sige, at signalet i første interval slet ikke blev påvirket af tapen, og i det sidste interval var totalt påvirket af tapen. Længden mellem de to intervaller, altså fra 14,4 til 24,4mm er 10mm lang. Derfor må informationsbredden, dvs. bredden af det område på kernen, hvorfra der samles røntgenfluorescerende fotoner, være 10 mm bredt på kernen.

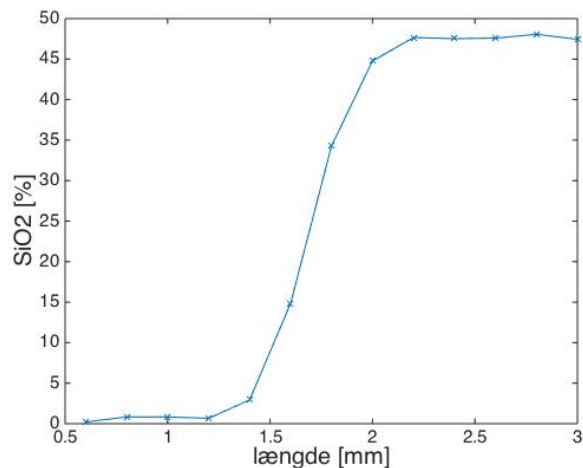


Figur 9: Karakteristik af røntgenstrålens bredde. Den blå kurve viser SiO₂-koncentrationen. Den røde linje angiver en lineær fittet funktion til punkterne i intervallet 14,4 til 24,4 mm.

Videre kan man også se, at ændringen i koncentrationen over længden 14,4 til 24,4mm er konstant. Den røde streg på Figur 9 har en R²-værdi på 0,98. Dette fortæller at scanneren har den samme følsomhed over de 10mm, på trods af kernens ellers bugede overflade.

Lagdelingen i borekernen er hovedsageligt vinkelret på kernens længderetning, men afvigelser forekommer stedvis i kernen. Selvom jeg har prøvet at vende kernen, for at undgå skrå lag, har det ikke altid været muligt. Hvis der har været et event ved disse skrå lag, medfører dette at informationen om eventet er gået tabt afhængigt af eventets varighed og lagenes skråhed.

For at teste om man reelt set kan måle med en opløsning på 200 μ m, fandt jeg det nødvendigt at måle længden på røntgenstrålen, som bør være under 200 μ m. For at måle dette satte jeg et stykke tape vinkelret på kernens længdeakse og scannede herefter kernestykket. Ideelt set skulle koncentrationen af SiO₂ været gået fra minimum til maksimum over ét punkt, men som det ses på Figur 10, sker overgangen henover ca. 3 punkter. Dette, vil jeg sige, er et bedre resultat end forventet, eftersom røntgenstrålen har en bredde på ca. 10mm og idet sandsynligheden for, at jeg har sat tapen totalt vinkelret på scanningsretningen er meget lille. Jeg vil derfor konkludere, at man godt kan scanne med en opløsning på 200 μ m.

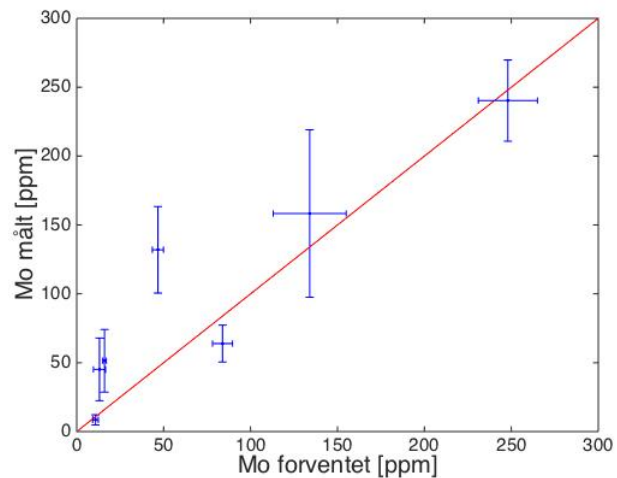


Figur 10: karakteristik af røntgenstrålens længe.

4.2.3 Sammenhold med kendte koncentrationer

For at teste hvor godt man kan bestemme Mo-koncentrationen, scannede jeg 7 prøver med kendte værdier for Mo-koncentration. Målingerne er taget over 10 punkter og den viste Mo-koncentration på Figur 11 er et gennemsnit over disse punkter. Usikkerheden er regnet ved standartafvigelsen over de 10 punkter.

Som det ses på Figur 11 afviger flere af målingerne fra den ideelle 1:1-linje. 1:1-linjen ligger uden for usikkerhederne på 4 af målingerne. Især 3 af disse målinger afviger meget og ligger omkring en faktor 3 for højt i forhold til den faktiske værdi. Efterfølgende er NIST 2781 målt gentagende gange, men med samme resultatet.



Figur 11: Sammenhold mellem målte koncentrationer af Mo og de forventede værdier fra Tabel 2. Den røde linje er en 1:1 linje.

Dette resultat er langt dårligere end forventet. Idet at funktionen til fittet blev finjusteret ved brug af et sumspektrum over ca. 8500 målinger modsat dette forsøg med kun 10 målinger, kunne afvigelsen skyldes, lav kvalitet af funktionen til fittet.

Overordnet følger målingerne 1:1-linjen og da flere af punkterne rammer inden for usikkerheden, synes afvigelsen af de 3 prøver ikke at skyldes metodiske fejl. Det vigtige ved detektion af events er at kunne

måle Mo-koncentrationer over 25ppm, hvilket disse målinger mistænkeliggøre. Dog er ingen Mo-koncentrationer målt under 25ppm, som ikke burde være det, hvilket er vigtigt i analysen for detektionen af events.

4.3 Detektion af events

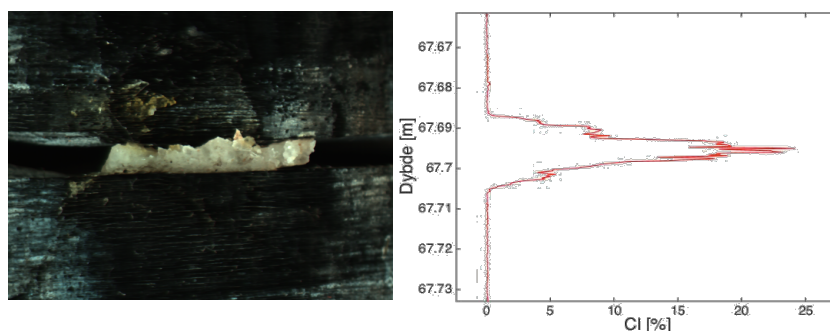
Jeg er på udkig efter to slags events, et detox-event og et iltnings-event. Et detox-events er defineret som en sulfid fri eller ikke-euxinisk periode ved havbunden, og et iltnings-event er defineret som en periode med ilt ved havbunden. For at detektere disse events har jeg opstillet en række kriterier for molybdæn- og urankoncentrationerne. Kriterierne er behandlet i matlab, hvis ikke andet er angivet.

- Events der opfylder §1-8 er detox-events.
- Events der opfylder §1-10 er iltnings-events.

4.3.1 Kriterier:

§1: *Alt data med et klorindhold på mere end 5% smides væk.*

Dette er gjort for at samle brudstykkerne af kernen, da der mellem hvert kernestykke er fastgjort modellervoks, som har et højt indhold af klor (Cl), hvorimod resten af kernen ikke indeholder Cl. Da det næsten er uundgåeligt ikke at smøre lidt modellervoks oven på selve kernen, når kernestykkerne sættes sammen, fremstår Cl-kurven bredere end området, hvor modellervoksen er visuelt tilgængelig. Derfor har jeg sat de 5% for Cl-indholdet ved at sammenholde billedet af kernen og kurven, se Figur 12.



Figur 12: Cl-indhold af modellervoks mellem kernestykkerne. Billedet af kernen til venstre har samme stratigrafiske dybde som angivet på grafen for klorindholdet til højre.

§2 *Mo-koncentrationen skal være under 25ppm.*

Som beskrevet i kapitel 2.3.1 om Mo's geokemi, viser det sig for recente oxiske havmiljøer, at Mo-koncentrationen i sedimentet aldrig er mere end 25ppm, under ikke-uxiniske forhold (Fägeltofta-2's Mo-indhold er omkring 60 ppm).

§3 *Minimum to efterfølgende punkter skal opfylde §2*

Sandsynligheden, for at et enkeltstående punkt opfylder §2 skyldes støj, er vurderet relativt stor. Derfor er dette kriteriums formål at fjerne evt. støj.

§4: *Ti-koncentrationen må ikke falde signifikant under sin grundlinje:*

$$[Ti] > \langle [Ti] \rangle - 2 * \sigma_{Ti}$$

Ti-grundlinjen er i denne forbindelse defineret som $\langle [Ti] \rangle$, der er gennemsnitsværdien for Ti over hele kernestykket. Et signifikant fald er sat til $2 * \sigma_{Ti}$, hvor σ_{Ti} er standardafvigelsen for Ti-koncentrationen for hele kernen. Grænsen på $2 * \sigma_{Ti}$ er sat til denne værdi for at undgå at et drop i Ti-koncentrationen skyldes støj.

Da Ti-udfældning i sedimentet hverken bliver påvirket af ilt eller sulfid ved havets bundmiljø, antager jeg, at et drop i Ti må skyldes andre forhold, som givetvis også ville få Mo-koncentrationen til at falde. Sådanne forhold kunne tænkes at skyldes:

A: Hvis ikke modellervoksen var sat i en sprække, eller det var faldet af, ville man ikke ramme kernen under scanningen.

B: En fortynding af hele kernens grundindhold, som for eksempel ville ske, hvis man scannede hen over en lomme af krystalliseret pyrit eller hen over kalkstensaflejringer.

C: Urenheder på kernens overflade, som ikke er blevet vasket af. Derfor er dette kriteriums formål, at undgå at §2-3 ikke er opfyldt på baggrund af ét af de tre førnævnte forhold (A-C).

§5 *Mo-koncentrationens grundlinje skal være væsentligt højere end 25 ppm:*

$$[Mo]_{grundlinje} > 25ppm + \sigma_{Mo}$$

Dette kriterium har jeg behandlet visuelt ved at sammenholde Mo kurvens grundlinje og den væsentlige grænse på $25ppm + \sigma_{Mo}$.

Hvis ikke dette kriterium er opfyldt, udelukker det imidlertid ikke at sulfidkoncentrationen på havbunden af Alunskifer Havet har været stærkt reduceret, men jeg er på udkig efter kortvarige begivenheder med ikke-euxiniske miljøer, hvilket kun er muligt, hvis Mo-koncentrationens grundlinje opfylder §5.

§6 *Mo's grundlinje skal være stabil før og efter et event:*

Dette kriterium er en ekstra opfølgning på §4 og har til formål at fjerne events, der opfylder §2-3, som ikke skyldes bundmiljøet i Alunskifer havet. Jeg har vurderet, at en for kraftig variation før og efter et event sandsynliggør, at eventet skyldes andre forhold, som nævnt under §4.

§7 *Ti's grundlinje skal være stabil før, under og efter et event:*

Dette kriterium tjener samme formål som §6. Dog skal Ti-koncentrationen også være stabil under selve eventet. Det vil sige, at hvis det fx ser ud som om Ti dropper signifikant samtidig med Mo, så sandsynliggør det, at et af de tre nævnte forhold (A-C) under §4 giver sig gældende .

§8 *Droppet i Mo-koncentrationen skal se systematisk ud.*

Jeg vil forvente at Mo-kurven har krum facon før og efter eventet, på samme måde som vist på Figur 10 og beskrevet i kapitel 4.2.2 om karakteristik af røntgenstrålen. Som også diskuteret i kapitel 4.2.2, kan man forvente sådan en form ved lettere skrå lag.

§9 *U- og Mo-koncentrationerne skal være positivt korrelerede lige før, under og lige efter et event:*

linfit(Mo(i), U(i)) hvor $i \in [\text{event start} - 5; \text{event slut} + 5]$ skal opfylde: $R^2 > 0,5$

Her er matlabs fitting tool brugt til at fitte en lineærfunktion til (Mo, U)-kurven, fra 5 punkter før Mo dropper under 25ppm til 5 punkter efter Mo-koncentrationen går op over 25ppm igen. Dette er perioden, jeg har defineret til at være lige før, under og lige efter et event. Ifølge min definition er Mo- og U-koncentrationerne korreleret, hvis dette lineære fit har en R^2 -værdi på over 0,5.

Som diskuteret i kapital 2.4.2 om urans geokemi er der undersøgelser, der kunne tyde på, at U's udfældning i sedimentet er påvirket af iltindholdet i havets bundmiljø. Dog vides det ikke hvilke specifikke koncentrationer, der er tale om. Derfor er det ikke muligt at sætte en specifik grænseværdi, som U skal falde under ved en iltning af havbunden. Blot sandsynliggør det, at hvis §9 er opfyldt, kunne eventet være et iltnings-event.

§10 *U's grundlinje skal være stabil før og efter et event:*

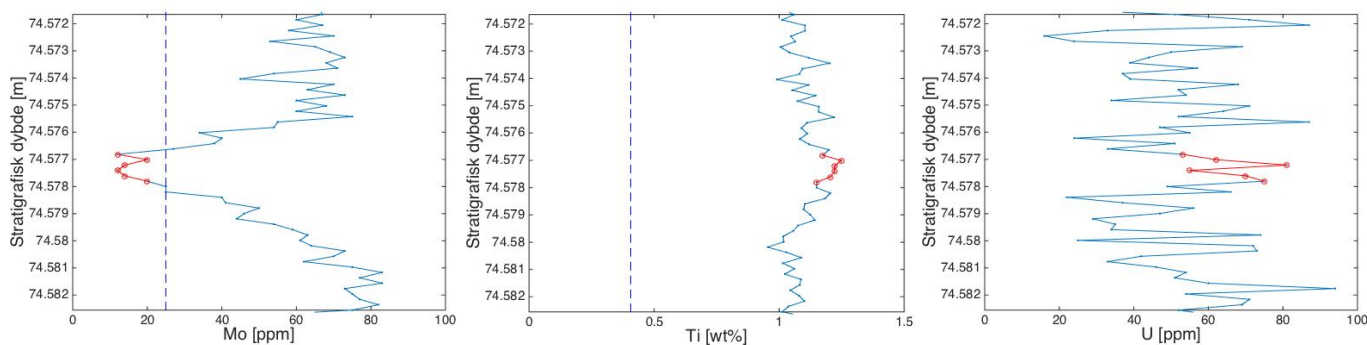
Dette har jeg tjekket visuelt for U-kurven, som har til formål at fjerne events, som opfylder §9 mere eller mindre tilfældigt. Også taget i betragtning af den høje støv på U, som det kan ses i Tabel 1 under kapitel 4.2.1 om betydning af støv på kernen.

Generelle kommentarer:

Kriterierne §3 og §6-8 kunne sortere mange potentielle events fra. Formålet med øvelsen er dog ikke at detektere samtlige events, men at dokumentere tilstedeværelsen af redox-events i Alunskifer Havet kvalitativt.

3.3.2 Eksempel på et event

På Figur 13 ses, at molybdænkurven dropper under 25ppm i mere end 1 punkt, at Mo-kurvens grundlinje er signifikant højre end 25ppm og er stabil før og efter eventet og at Mo-kurven dropper og stiger systematisk før og efter eventet (§2, §3, §5, §6 og §8). På kurven i midten ses, at titaniumkurven ikke dropper signifikant under sin grundlinje og er stabil før, under og efter eventet (§4 og §7). Urankurven bliver ikke påvirket af eventet, men er stabil før, under og efter eventet (§9 og §10).



Figur 13: Eksempel på et detox-event. Event nummer 5. De røde punkter angiver perioden under eventet.

5 Resultater og diskussion

5.1 Events

Som det ses i Tabel 2, bliver godt halvdelen af alle events sorteret fra på grund af mangel på to efterfølgende punkter. De fleste af disse frasorterede enkeltpunktsevents antages at være et resultat af støj.

359 events bliver sorteret fra på grund af for lavt signal fra titanium. Ved at sammenligne Ti- og Mo-kurverne med billedet af kernen fremgår det, at især forekomsten af kalksten har sorteret disse events fra.

1697 events bliver sorteret fra på grund af, at Mo's grundlinje er for tæt på 25ppm. Disse events kommer især fra intervallet fra kernen med den stratigrafiske dybde på 82,81 til 88,62m, (fra slutningen af *Agnostas Pisiformis* til starten af *Olenus Superzonen*), se evt. Figur 16.

Kriterierne §6-8 reducerer antallet af events fra 69 til 15. Hvis der er opstået tvivl om, hvorvidt et af kriterierne §6-8 er opfyldt, er eventet sorteret fra, hvilket har efterladt mig med 15 utvetydige detox-events.

Ingen af disse 15 detox-events er positivt korreleret med urankurven og forbliver dermed detox-events.

	Procent af total antal events	#events
§1-2 (Cl væk og Mo<25ppm)	100%	4184
§1-3 (To efterfølgende punkter)	50,8%	2125
§1-4 (Ti-grundlinje for lav)	42,2%	1766
§1-5 (Mo-grundlinje for lav)	1,65%	69
§1-6 (Mo-grundlinje stabil)	1,17%	49
§1-7 (Ti-grundlinje stabil)	0,57%	24
§1-8 (Mo ser systematisk ud)	0,36%	15
§1-9 (U følger Mo-kurven)	0,00%	0
§1-10 (U-grundlinje stabil)	0,00%	0

Tabel 2: Til højre er angivet antallet af events, der opfylder kriterierne angivet til venstre. Ud for de angivne kriterier til venstre, er skrevet stikord i parentes om størst opfyldte kriterium. I midten er angivet, hvor mange procent eventsene udgør af det samlede antal events.

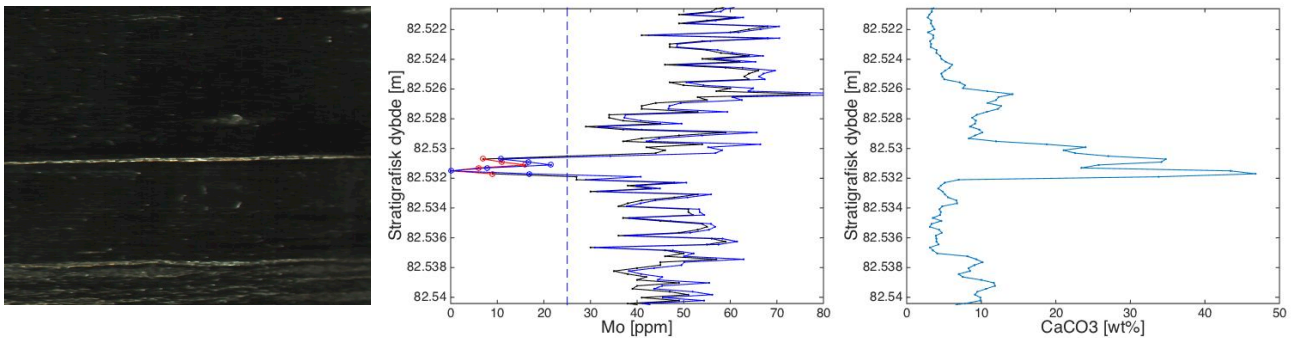
5.1.1 Korrelation med calcium

9 af de 15 detox-events er enten i forbindelse med eller præcis samtidig med en stigning i calcium (Ca)-indholdet i skiferen, se Figur 14. På Figur 14 til venstre ses et tyndt hvidt bånd, der er sammenfaldende med eventet. Lignende resultat er observeret på Billegrav-2⁸ og efterfølgende har analyser vist, at stigningen i Ca er grundet fossile kalkskaller efter brachiopoder. Dette sammenfald kan næppe tænkes at være tilfældigt, men det er dog muligt, at det er et tegn på øget bevaringspotentiale frem for ilt ved havbunden. Umiddelbart synes det dog ikke at være tilfældet, da kalk opløses af syre, som ikke er tilstede under euxiniske forhold ved havbunden. Mest nærliggende er det dog at tænke, at sammenfaldet skyldes bedre levevilkår for de bentiske brachiopoder, der under eventet har invaderet og spredt sig over hele bunden af Alunskifer Havet.

For at teste om dykket i Mo blot er et resultat af en fortynding på grund af stigningen i Ca, redefineredes molybdæn til $[Mo] = \frac{[Mo]}{1-[CaCO_3]}$ ⁹, se Figur 14. Alle 15 events opfylder stadig §1-8 herefter.

⁸ Anden borekerne fra Alunskifer Formationen, boret på Bornholm. Målingen er foretaget af postdoc Tais W. Dahl.

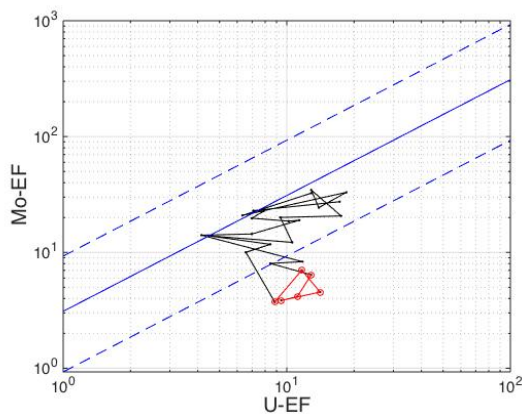
⁹ Også kaldet Mo på en kalkfri basis.



Figur 14: Detox-event nummer 14. Til venstre ses billedet af kernen ved samme stratigrafiske dybde, som angivet på Mo-kurven i midten og kalkkurven til højre. I midten angiver den sorte kurve Mo-koncentrationen med røde cirkler under eventet, og den blå kurve angiver Mo på en kalkfri basis med blå cirkler ved event. Den stiplede linje på Mo-kurven angiver 25ppm.

4.1.2 Ilt eller ej?

Som beskrevet i kapitel 2.4.1 om molybdæns geokemi, er det muligt, at et dyk i sedimentets Mo-indhold uden et dyk i U-indholdet kan skyldes, at havmiljøet har været anoxisk og ikke-sulfidholdigt (ferrogent miljø).



Figur 15: Event nummer 5, illustreret som beskrevet under figur 3, i kapitel 2.3.3 om Mo og U's kovarians.

Som det ses på Figur 15, følger eventet ikke figur 3's tendens for et dysoxisk miljø. Dette kan fortolkes som et anoxisk ferrogent miljø. Faktisk kan man forvente en øget sedimentation af U ved en sådan begivenhed, ved at Fe(II)/Fe(III) grænsen rykker ned i vandsøjlen til havbunden. Denne dynamik er observeret ved særligt 2 ud af de 15 detox-events, hvor altså der ses en stigning i U under eventet.

En anden forklaring kan være, at U ikke fordeler sig lagdelt i sedimentet. Eftersom U reduceres og udfælder i porevandet, kan dette medføre, at U diffunderer i sedimentet. Dermed vil det ikke være

muligt at detektere et midlertidigt dyk i U-fluxen til sedimentet, men kun den overordnede struktur. En sådan tese vil kunne testes eksperimentelt under kontrollerede forhold.

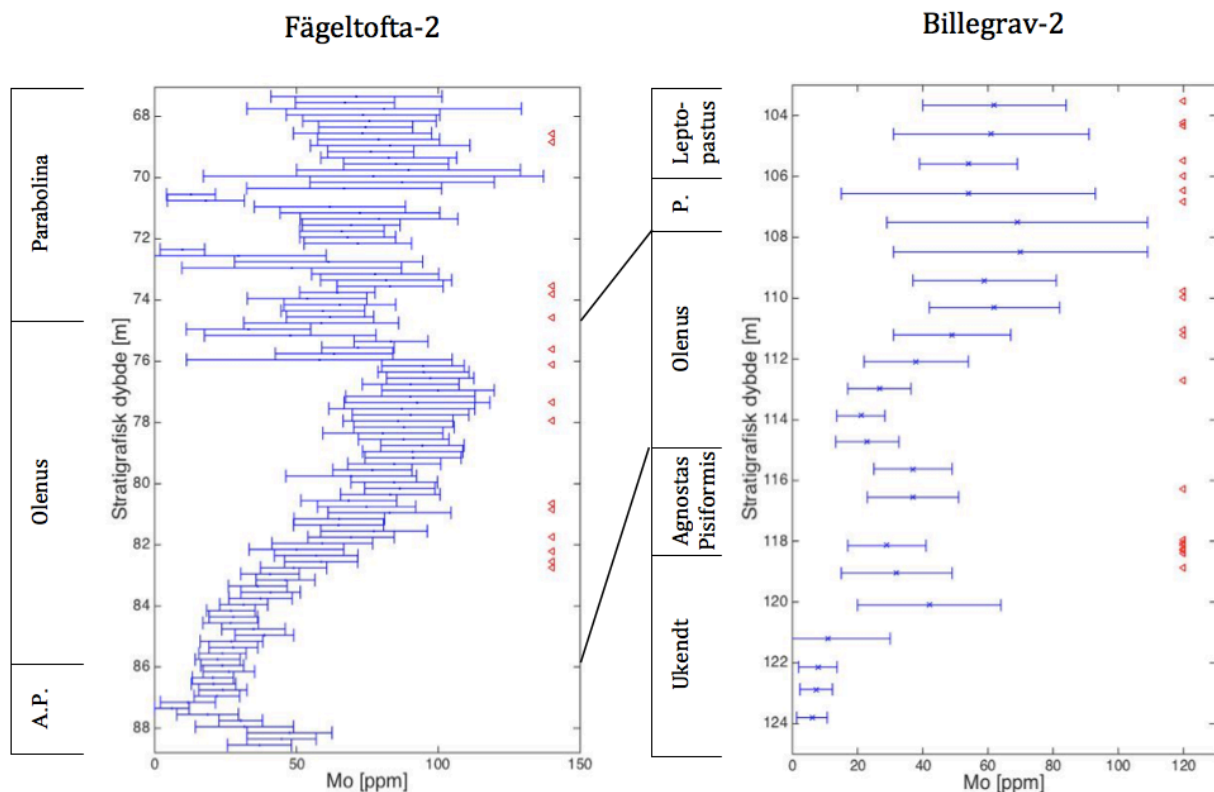
Uanset svar på ovenstående diskussion kræver det ilt for at trilobitter og brachiopoder kan leve, og derfor har der formentlig været ilt ved bunden af Alunskifer Havet. Grundet dette, den lave diversitet af trilobitter, samt sammenfaldet mellem stigninger i Ca og dyk i Mo, synes det meget sandsynligt at de detekterede detox-events også er tegn på ilt i nederste del af vandsøjlen, og at der under disse iltede forhold har været mulighed for invasion af havbunden.

5.1.3 Tilfældigt?

Da det totale antal målinger er 107824, som er et stort antal, kunne de detekterede events tænkes at være et tilfældigt resultat. For at undersøge dette genererede jeg 107824 punkter i matlab med samme middelværdi og standardafvigelse som molybdænkonzentrationen for hele kernen. Her fandt jeg 12654 events, som blev reduceret til 1748, ved kravet om to efterfølgende punkter, altså nogle helt andre tal end ved det analyserede data. Ingen af de resterende events opfylder kriteriet om en jævn grundlinje for molybdænkurven før og efter eventet. Det betyder at det analyserede data og de fundne events ikke udgør et tilfældigt resultat forårsaget af støj i modsætning til den genererede kurve.

5.2 Overordnet struktur

Det ses på Figur 16, at Mo-indholdet for Fägeltofta-2, fra slutningen af *Agnostus Pisiformis* og op gennem *Olenus* Superzonen, stiger systematisk og dykker igen i slutningen af *Olenus* Superzonen. Under *Parabolina* Superzonen er Mo-indholdet relativt stabilt på omkring 70ppm, dog med enkelte punkter der dykker kraftigt. Dette skyldes store kalkstensaflejringer.



Figur 16: Til venstre ses Mo-indholdet i Alunskiferen fra Fägeltofta-2 borekernen. Hvert punkt på Fägeltofta-2 er en gennemsnitsværdi af 1000 punkter dvs. 20cm og den angivne usikkerhed er standardafvigelsen over de 1000 punkter. Til venstre ses tilsvarende Mo-kurve for Billegrav-2, hvor hvert punkt på kurven repræsenterer en gennemsnitsværdi for Mo-indholdet målt over ca. 90cm. De røde trekanter angiver placeringen af detekterede detox-events i de to kerner. Til venstre for hver af kurverne er angivet biozoner baseret på trilobitter. A. P. står for *Agnostus Pisiformis*, P. for *Parabolina*. Ukendt dækker over områder uden fossile fund.

Det ses på Figur 16, at den overordnede struktur for Mo-kurven over Serie 3/Furongian grænsen er sammenlignelig for de to borekerner. Karakteristisk er igen for Billegrav-2 den systematiske stigning af Mo-indholdet op gennem *Olenus* Superzonen. Den samme struktur for Mo-kurven ses for Andrarum-3 Alunskifer borekernen fra Sverige (Dahl et al., 2013). Denne struktur skyldes utvivlsomt forhold, der har været gældende for hele Alunskifer Havet.

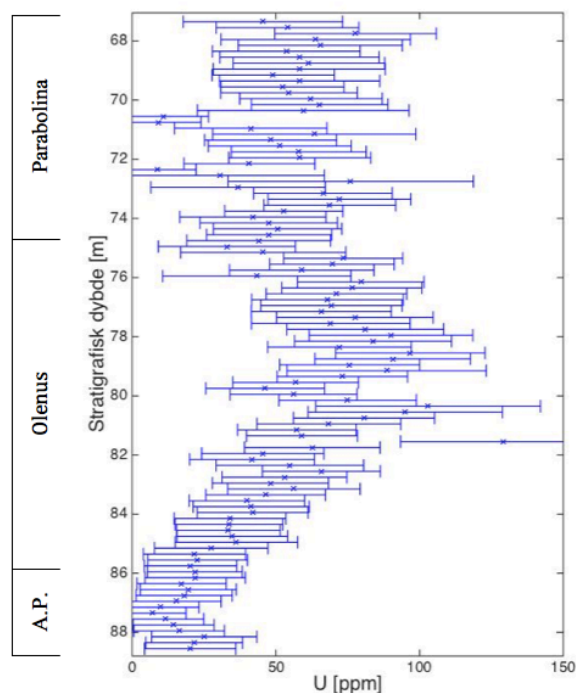
Der er en vis usikkerhed om hvor *Parabolina/Olenus* og *Olenus/A. Pisiformis* grænserne befinder sig i Billegrav-2 borekernen. Der er ikke fundet *Parabolina* og *A. Pisiformis* trilobitter, men den første *Leptoplastus* er fundet ved 106m, mens den sidste og den første *Olenus* trilobit er fundet ved henholdsvis 113 og 115m. De angivne grænser er derfor et skøn. Det samme gør sig gældende for Fägeltogta-2's *Parabolina/Olenus* grænse, da der ingen fossiler er fundet i intervallet 84,01 til 75,22m. Til gengæld er *Olenus/A. Pisiformis* grænsen for Fägeltogta-2 bestemt inden for 0,6m.

Som det ses på Figur 17 følger U-kurven samme overordnede struktur som Mo gennem det scannede interval af Fägeltafta-2. Igen ses de kraftige dyk under *Parabolina* Superzonen, som skyldes kalkstensaflejringer.

5.2.1 Havniveauet

Ifølge analyser foretaget af palæontolog Arne T. Nielsen, baseret på Alunskiferens variation i udbredelse, har havniveauet været faldende op gennem *Olenus* Superzonen. Dette har medført erosion af platformen idet stormbølge-basis sænkes, hvilket har medført at mudder er blevet ført ud på de marginale områder (ydre shelf). En øget winnowing af det nu større sediment på lavere vand kan have medført ekstra tilførsel af næringsstoffer til det dybere vand. Den sulfatreducerende zone ville dermed kunne flytte sig længere op i vandsøjlen med havniveauets fald. Med et højere indhold af svovlbrinte ville dette måske kunne forklare, hvorfor Mo-indholdet stiger op gennem *Olenus* Superzonen for hele Alunskifer Havet. Det kan også forklare, hvorfor U-indholdet følger denne kurve, da en kraftigere sulfatreduktion også kan medføre øget udfældning af U i sedimentet.

Den øgede mængde mudder til den ydre shelf har også medført en øget sedimentationsrate op gennem *Olenus* Superzonen. Dette kan betyde, at det organiske materiale er blevet bedre bevaret, hvilket



Figur 17: U-indholdet i Fägeltafta-2 borekernen. Hvert punkt repræsenterer hhv. middelværdien og standardafvigelsen over 1000 punkter. A.P. står for *Agnostus Pisiformis*.

også kan have forstærket sedimentationen af Mo, da Mo sætter sig på det organiske materiale. TOC-indholdet er steget fra ca. 9 til 14 wt% op gennem *Olenus* Superzonen i Alunskiferen generelt (Schovsbo, 2012), og det synes derfor ikke at kunne være den eneste forklaring, da relationen mellem TOC og Mo burde være lineær og ved Mo lig 0 skulle TOC også ca. være lig 0 (Lyons, 2009), hvilket ikke synes at være tilfældet her.

5.2.2 Den stratigrafiske fordeling af events

En lignende detektion af detox-events er fortaget på Billegrav-2 udført af postdoc Tais W. Dahl. Den stratigrafiske fordeling af events for Fägeltofta-2 og Billegrav-2 kunne forventes at være grupperet i bestemte sammenlignelige mønstre. Men grundet usikkerheden om biozonernes grænser og de til dels subjektive vurderinger (§5-8) er det imidlertid ikke muligt at lave en kvalificeret sammenligning mellem detekterede events stratigrafiske fordeling mellem Fägeltofta-2 og Billegrav-2, se Figur 16.

5.2 Perspektiv

Et event kunne være forårsaget af en vandudveksling mellem Alunskifer Havet og verdenshavene. En udregning af hvilke omstændigheder der skal til for at skabe en sådan vekselvirkning vil kunne bekræfte/afkræfte denne hypotese.

Det er muligt, at der gemmer sig flere events med en kortere varighed end den brugte scanningsopløsning på omkring 54 år (da sedimentationsraten for Fägeltofta-2 i gennemsnit er ca. 270år/mm) formår at detektere. Opløsningen vil dog være begrænset af kornstørrelsen på ca. 10 μ m (Buchardt et al., 1997), det vil sige 2,7 år per kornbredde, og det vil derfor umildbart ikke være muligt at detektere eventuelle årstidsvariationer.

Med en finere opløsning samt en større præcision i form af et højere tælleantal, vil man muligvis kvantitativt kunne bestemme eventsene og systematisk sammenholde dem med fossile fund. Den anvendte metode vil kunne bruges på andre sedimentter, hvilket vil kunne give en dybere forståelse for dynamikker mellem fortidige havmiljøer og dets liv.

6 Konklusion

På baggrund af denne redegørelse vil jeg konkludere, at det er muligt kvalitativt at detektere events, lignende Tais W. Dahls resultat fra Billegrav-2. Jeg fandt med sikkerhed 15 detox-events, hvor af 9 af disse blev observeret i forbindelse med en stigning i kernens kalkindhold, hvilket sandsynliggøre, at disse events er tegn på, at havbunden har været iltet under eventsene, og at Alunskifer Havet dermed har været euxinisk med kortere perioder med ilt ved havbunden, hvor trilobitter og brachiopoder har kunne indvandre. Det forventede dyk i uran under et event blev ikke indfriet, hvilket kan skyldes diffusion af U i sedimentet eller at detox-eventsene er tegn på et ferrogent miljø ved havbunden. De detekterede events er ikke mulige at generere og udgør derfor ikke et tilfældigt resultat forårsaget af støj. Det synes på nuværende tidspunkt ikke

at være muligt at sammenligne den strategiske fordeling af detekterede events for henholdsvis Fågeltofta-2 og Billegrav-2 borekernerne.

Den anvendte XRF-metode brugt til at detektere detox-events er dog præget af usikkerheder. Ved at undersøge aspekter af XRF-metoden fandt jeg, at støv på kernen har stor betydning for de målte koncentrationer af især grundstoffer med lav informationsdybde. Endvidere kom jeg frem til, at røntgenstrålen har en informationsbredde på ca. 10mm med en jævnt fordelt sensitivitet, hvilket potentielt kan skjule events ved lettere skrå lag. Ved at sammenligne den målte molybdænkonzentration med kendte værdier fandt jeg, at visse prøver afveg meget, hvilket kan kaste tvivl om resultaternes pålidelighed.

Endeligt fandt jeg, at den overordnede struktur for Mo- og U-indholdet i Alunskiferen op gennem *Olenus* Superzonen synes at afspejle havniveauet.

På nuværende tidspunkt er det svært at fremlægge en definitiv redegørelse for dynamikker mellem Alunskifer Havets miljø og liv, men forhåbentligt vil fremtidige undersøgelser udbygge vores forståelse af netop disse forhold.

Tak til

Mange tak til Tais Wittchen Dahl for at have igangsat, hjulpet og vejledt mig meget gennem hele projektet, Marie-Louise Siggaard Andersen for at have hjulpet mig med kernescanneren og datareduktionen, Arne Thorshøj Nielsen for lån af Fågeltofta-2 og vejledning om Alunskiferen, Dorte Maiken Lohse og Rikke Sabrina Jensen for at have læst korrektur.

Kildehenvisninger

- Algeo T.J., N. Triovillard, 2009. Environmental analyses of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium cocoriation. *Chemical Geology*, Vol. 268, pp. 211–225.
- Bearden, J.A., 1967. X-Ray Wavelengths. *Review of Modern Physics*, pp. 86-99.
- Buchardt, B., A.T. Nielsen, & N.H. Schovsbo, 1997. Alunskiferen i Skandinavien. *Geologisk Tidsskrift*, Vol. 3, pp. 1-30.
- Buchardt, B., 2013. Kambrium. *Gyldendal - Den store danske*. [http://denstoredanske.dk/Naturen_i_Danmark/Geologien/Danmarks_geologi/De_første_aflejringer_\(Kambrium,_Ordovicium_og_Silur\)/Kambrium](http://denstoredanske.dk/Naturen_i_Danmark/Geologien/Danmarks_geologi/De_første_aflejringer_(Kambrium,_Ordovicium_og_Silur)/Kambrium) (13/5/2016).
- Canfield D.E., B. Thamdrup, 2009. Towards a consistent classification scheme for geochemical environments, or, why we wish the term ‘suboxic’ would go away. *Geobiology*, Vol. 7 (4), pp. 385-392.
- Dahl, T.W., Anbar, A.D., Gordon, G.W., Rosing, M.T., Frei, R., Canfield, D.E., 2010. The behavior of molybdenum and its isotopes across the chemocline and in the sediments of sulfidic Lake Cadagno, Switzerland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 74, pp. 144–163.

- Dahl T.W., M. Ruhl, E.U. Hammarlund, D.E. Canfield, M.T. Rosing, C.J. Bjerrum, 2012. Tracing euxinia by molybdenum concentrations in sediments using handheld X-ray fluorescence spectroscopy (HHXRF). *Chemical Geology*, Vol. 360, pp. 241–251.
- Drake, L., 2014. XRF User Guide. <http://www.xrf.guru/styled-12/page40/index.html> (12/6/2016).
- Fortey, R., 2000. Olenid trilobites - The oldest known chemoautotrophic symbionts?, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. Vol. 97 (12), pp. 6574-6578.
- Foot, C.J., 2005. Early atomic physics. *Atomic Physics*, Oxford University Press, New York, pp. 1-18
- Lyons T.W., A.D. Anbar, S. Severmann, C. Scott & B.C. Gill, 2009. Tracking Euxinia in the Ancient Ocean: A Multiproxy Perspective and Proterozoic Case Study. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. Vol. 37, pp. 507–534.
- Meyer K.M., L.R. Kump, 2008. Oceanic Euxinia in Earth History - Causes and Consequences. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, Vol. 36, pp. 251-288.
- Nielsen, A.T., 1996. Iltsvind slam og trilobiter, *VARV*, Vol. 1, pp. 1-39.
- Poulton, S.W., D.E. Canfield, 2011. Ferruginous Conditions - A Dominant Feature of the Ocean through Earth's History. *ELEMENTS*. Vol. 7, pp. 107–112.
- Rushton, A.W.A., 1983. Trilobites from the Upper Cambrian Olenus zone in central England. *Special papers in Palaeontology*. Vol. 30, pp. 107-139 (Billede på forsiden).
- Scott C., Timothy W.L., 2012. Contrasting molybdenum cycling and isotopic properties in euxinic versus non-euxinic sediments and sedimentary rocks: Refining the paleoproxies. *Chemical Geology*. Vol. 324-325, pp. 19–27.
- Schovsbo, N.H., 2002. Uranium enrichment shorewards in black shales: A case study from the Scandinavian Alum Shale. *GFF*, Vol. 124(2), pp. 107–116.
- Schovsbo N.H., 2013. Geologisk baggrund for skifergas i Danmark. <http://docplayer.dk/3075556-Geologisk-baggrund-for-skifergas-i-danmark.html> (12/6/2016).
- Tribovillard, N., T.J. Algeo, F. Baudin, A. Riboulleau, 2011. Analysis of marine environmental conditions based on molybdenum-uranium covariation – Applications til Mesozoic paleoceanography. *Chemical Geology*. Vol. 324-325, pp. 46–58.

Bilag

Tabel over de 15 detox-events

Event nummer	Boks nummer	Start pos. For alle Cl<5%	Strat. Pos [m]	Længde i punkter	Korrelation med uran R ²	Korrelation med Kalk
1	30	6586	68,55	11	0,304	ja/til inden
2	30	7921	68,82	2	0,349	ja
3	32	31789	73,55	3	0,102	nej
4	33	33085	73,81	2	0,194	nej
5	33	36967	74,58	6	0,0130	nej
6	33	42212	75,62	3	0,540	nej
7	34	44640	76,10	6	0,0483	ja/til efter
8	34	50997	77,36	4	0,160	nej
9	34	53948	77,94	8	0,713	ja/til inden
10	36	67621	80,65	10	0,0192	ja/til inden
11	36	68619	80,85	9	0,4960	ja/til inden
12	36	73101	81,74	9	0,0161	ja/til efter
13	36	75461	82,21	5	0,159	ja/Lille
14	36	77099	82,53	6	0,195	Ja
15	37	78130	82,73	10	0,000455	nej

Tabel 3: Oversigt over de 15 detox-events. Event 6 og 9 har en R²>0,5 men er omvendt proportionale.

Matlab script

Detektion af events:

```
Mo1=Mo(Cl<5); %Cl bliver smidt væk.
```

```
event1=(Mo1<25) %Mo under 25ppm bliver fundet.
```

```
grense=mean(Ti)-2*std(Ti); %Grænseværdi for Ti.
```

```
for i=1:size(Mo1); %Ti under grænsen bliver sorteret fra.
    if Ti(i)>grense;
        tal0(i)=1;
    else
        tal0(i)=0;
    end
end
```

```
LavMo=( [(1:80340)./(1:80340) (80341:80759).*0 (80760:82997)./(80760:82997)
(82998:87699).*0 (87700:89410)./(87700:89410) (89411:99129).*0
(99130:101010)./(99130:101010) (101011:size(ostMo)).*0] )'; %Område med for lav
grundlinje for molybdæn bliver sorteret væk.
```

```
event=event1.*LavMo.*tal0'; %Ovenstående kriterier bliver sat sammen.
```

```
for i=1:(size(Mo1)-2); %Enlige punkter bliver fundet.
    if event(i)<event(i+1)>event(i+2);
        tal(i+1)=1;
    else
```

```

        tal(i+1)=0;
    end
end

event2=event(1:size(Mo1)-1)-tal'; %Enlige punkter bliver trukket fra.

for i=1:(size(Mo1)-2);
    if event2(i)<event2(i+1);
        tal2(i)=1;
    else
        tal2(i)=0;
    end
end

Antalevents=sum(tal2) %Antal events.

```

Størrelse af events:

```

for i=1:(size(event)-2);
    if event2(i)>event2(i+1);
        tal3(i)=1;
    else
        tal3(i)=0;
    end
end

numre=1:size(event)-2;

numrel=numre(tal2>0); %Nummeret på hvor et event starter.

storrelse=(numre(tal3>0)-numrel(1:end))';

```

Genereret støj:

```

meanMo=mean(Mo1)
sigaMo=std(Mo1)

for i=1:size(Mo1)
    w(i)=(i/i)*normrnd(meanMo, sigaMo)';
end

```

Fittefunktionen

Funktionen der fittes med i Q-spec er givet ved:

$$F(x) = \sum_i^{peaks} P_i(x) + \sum_i^{Baggrund} B_i(x) \quad (4)$$

$F(x)$ angiver intensiteten eller tællertallet ved energien x . Hvor funktionen for baggrundsspektrummet er en femleddet funktion med syv variable, som ikke oplyses af Cox Labratoris manual. Funktionen der er brugt til at fitte hvert peak er givet ved:

$$P_i(x) = a_i * \left(e^{-\frac{(x-E)^2}{2\sigma^2}} + \frac{exp_i * e^{t(x-E)}}{\left(1 + e^{\frac{x-E}{2\sigma^2}}\right)} + \frac{fb_i}{\left(1 + e^{\frac{x-E}{2\sigma^2}}\right)} \right) \quad (5)$$

Hvor det første led er en Gaussfunktion med den karakteristiske energi E og spredning på σ . På 1. led er der tilkoblet en eksponentiel funktion ved henholdsvis Gaussfunktionens $x = E + \sigma$ og $x = E - \sigma$, givet ved det 2. led i ligning 5, hvor exp_i er et frit fitteparameter (derfor er ligning 5 ikke korrekt noteret, men en anvisning). Det 3. led er tilføjet for at kompensere for en skrå baggrund, hvor fb_i er et frit fitteparameter. $P_i(x)$ angiver intensiteten eller tællertallet uden baggrundspektrummet for peak i (Cox Labratoris manual).

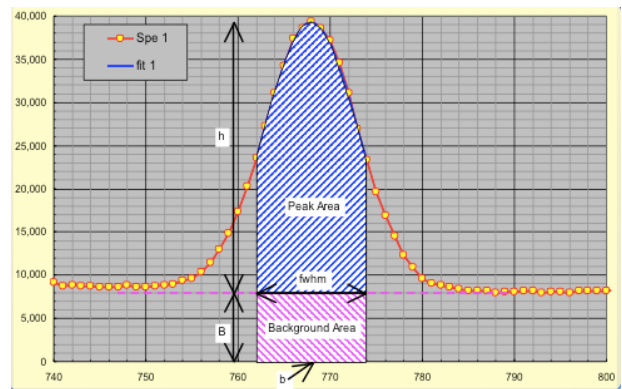
Intensitetsforholdet mellem de forskellige emissionslinjer for et bestemt grundstof er fastsat ifølge udvalgsreglerne (Foot, 2005).

Detection limit

I Q-spec udregner programmet den relative detection limit (rel. DL) for de enkelte koncentrationer. DL er relativ fordi den er angivet per koncentrationsenhed. Rel. DL er defineret ved:

$$rel. DL = \frac{\sqrt{B}}{h} * \frac{3,809}{\sqrt{FMHM}}$$

Hvor B er højden af baggrundspektrummet under peaket, h er højden af peaket og FMHM er $2*\sigma$ for peaket, hvor σ er standardafvigelsen, se figur 18. DL er vist til at være lig $3*\sigma$ for en givet måling.



Figur 18: Illustration af DL (Cox manual)

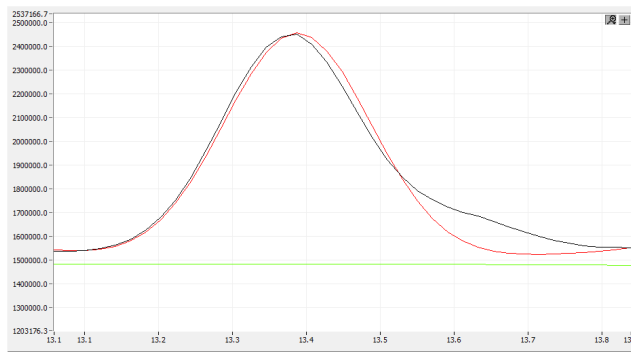
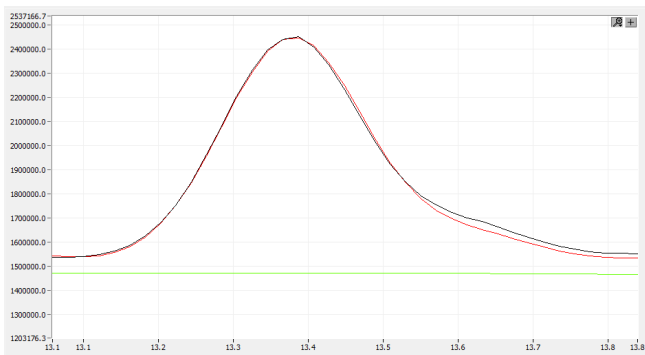
For at eftertjekke Q-specs rel. DL har jeg sammenlignet Q-spec rel. DL for sumspektrummet over 10 målinger, og sammenlignet denne værdi med 3 gange den målte relative standardafvigelse over de 10 punkter for Mo, se Tabel 4. I prøven "BCR-2 med marmor" er forholdet mellem BCR-2 og marmor afmålt til $332,87\text{mg}/984,55\text{mg}=0.33809$.

	NIST 2781	NIST 2702	USGS SDO	USGS SAR-4	BCR-2	BCR-2 m. marmor	CCRMP TIL-4
Rel. D.L.	0,2393	0,6078	0,0953	0,5360	0,0816	0,2940	0,4664
Rel. $3*\sigma$	0,7139	1,3021	1,1517	1,5113	0,3683	0,6301	1,4454

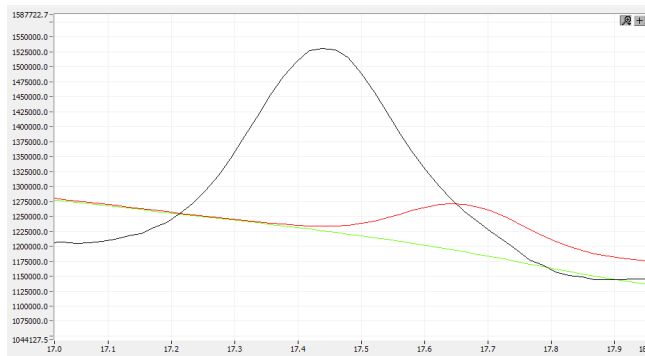
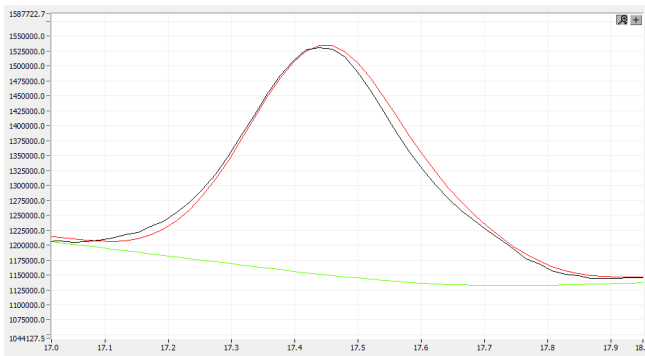
Tabel 4: Angiver Q-specs rel. DL for molybdæn og den målte relative standardafvigelse gange 3.

Generelt ligger de $3*\sigma$ langt over den angivne rel. DL med en faktor 2 til 10. Derfor er Q-specs rel. DL ikke et godt mål for usikkerheden på Mo, da Q-spec generelt underestimerer den reelle usikkerhed. Men det kunne også skyldes at Q-spec har defineret: rel. DL = σ . For hvis der ses bort fra USGS SDO, ligger alle $3*\sigma$ omkring en faktor 3 højere end rel. DL.

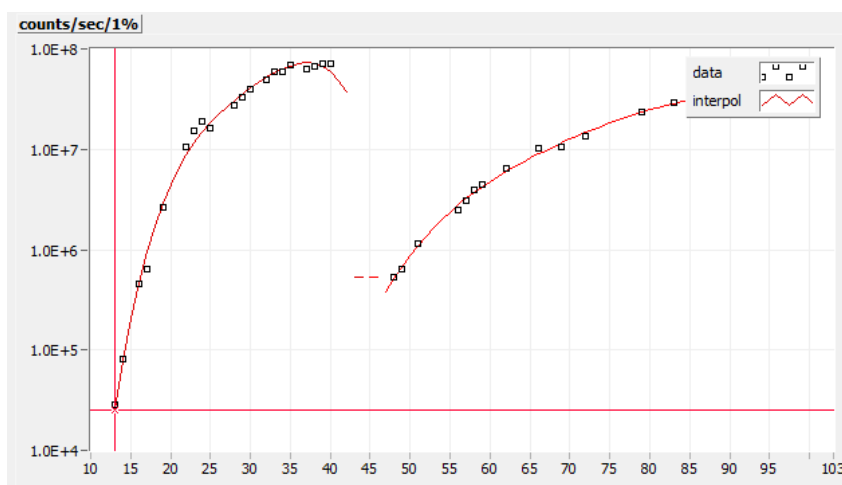
Udklip fra Q-spec



Figur 19: U's K_α linje. Fittet til funktionen er markeret med rødt. Den målte data er markeret med sort. X-aksen angiver energi i keV og y-aksen angiver tælleantal. Til venstre er U tilføjet og til højre er U ikke tilføjet til funktionen for fittet.



Figur 20: Mo's K_α linje. Fittet til funktionen er markeret med rødt. Den målte data er markeret med sort. X-aksen angiver energi i keV og y-aksen angiver tælleantal. Til venstre er Mo tilføjet og til højre er Mo ikke tilføjet til funktionen for fittet.



Figur 21: Sensitivitet udregnet af Q-spec fra sumspektrummet af det scannede interval med en stratigrafisk dybde på 67,25-68,84 m for Fågeltofta-2 borekernen. X-aksen angiver atomnummer.