

Strontium (Sr) is een chemisch element uit de groep van de aardalkalimetalen. In oudere boeken worden ze wel eens alkalische aarden genoemd. Magnesium, calcium en barium behoren ook tot deze groep. De aardalkalimetalen hebben met elkaar gemeen dat ze twee elektronen in hun buitenste schil hebben. Ze staan die twee graag af en dat maakt ze zeer reactief. Je treft deze elementen dan ook nooit in zuivere vorm in de natuur aan, maar bijvoorbeeld wel als oxiden of carbonaten.

Strontium isotopen en de ouderdom van belemnieten uit de St. Pietersberg

Jacob Leloux & Hubert Vonhof

J. Leloux, 3e Gortestraat 82, 2311 NM Leiden, jx@fossiel.net

H.B. Vonhof, VU Amsterdam, De Boelelaan 1085, 1081 HV Amsterdam, vonh@geo.vu.nl

Afbeelding 1.

Massaspectrometer, VU Amsterdam. Rechtsvoor is de kamer waar het strontiumpreparaat ingaat. Het preparaat wordt er verhit tot een plasma die naar links weggeschoten wordt. Links zijn de magneten die ervoor zorgen dat de baan van de weggeschoten deeltjes afgebogen gaat worden. Hoe zwaarder een isotoop, hoe rechter zijn baan zal blijven. Achterin staan de tellers. Ieder isotoop zal op zijn eigen specifieke tellertje aanbotsen.



pen de precieze ouderdom van de fossielen uit de Pietersberg te bepalen. Daarvoor moeten we eerst nog wel iets uitleggen over strontium isotopen.

Het element strontium bestaat uit 4 stabiele (dus niet radioactieve) isotopen, namelijk ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr en ^{88}Sr . In een chemische reactie gedragen deze isotopen zich precies hetzelfde, maar toch verschillen ze van elkaar in aantallen neutronen in de kern. Dit verschil resulteert in zeer kleine massaverschillen. Met behulp van een zogenaamde massaspectrometer (Afb. 1) is het mogelijk de verhoudingen tussen de verschillende isotopen van strontium te meten. In de natuur kan vooral ^{87}Sr in variabele hoeveelheden voorkomen. Het is dan ook gebruikelijk dat we de isotopen-samenstelling van strontium in bijvoorbeeld fossiele schelpen karakteriseren door middel van de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ verhouding. Radioactieve isotopen van strontium vinden we niet in fossielen. Daar maak je 'in de natuur' alleen kans op als je een vakantie hebt geboekt naar pittoreske oorden als Tjernobyl of, voor de zoonabidders, de Bikini-eilanden. De hieronder beschreven $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -dateringsmethode heeft dus helemaal niets met radioactieve stoffen te maken.

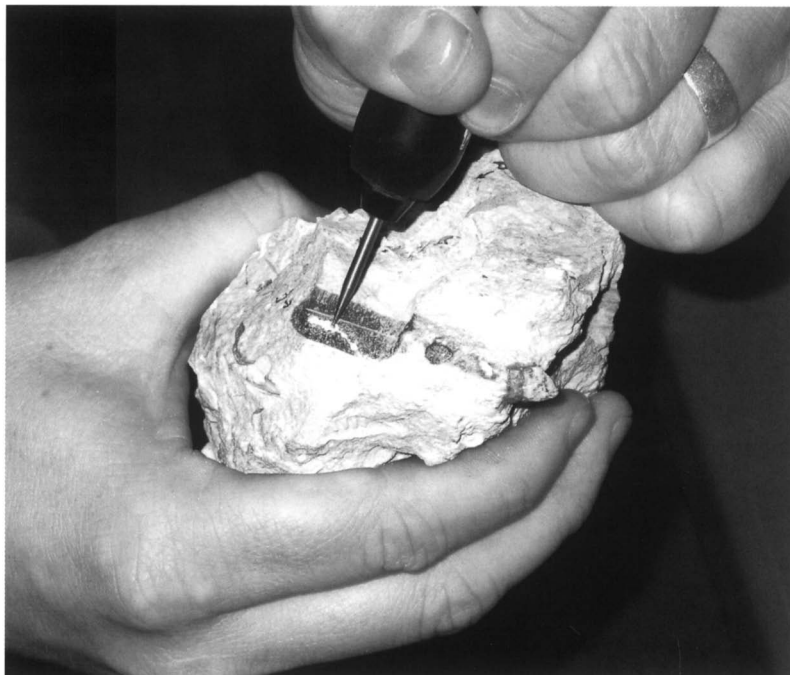
Afbeelding 2.

Met behulp van een tandartsboortje wordt een fractie van een belemnietfragment afgeschraapt om in het laboratorium de strontium eruit te halen.

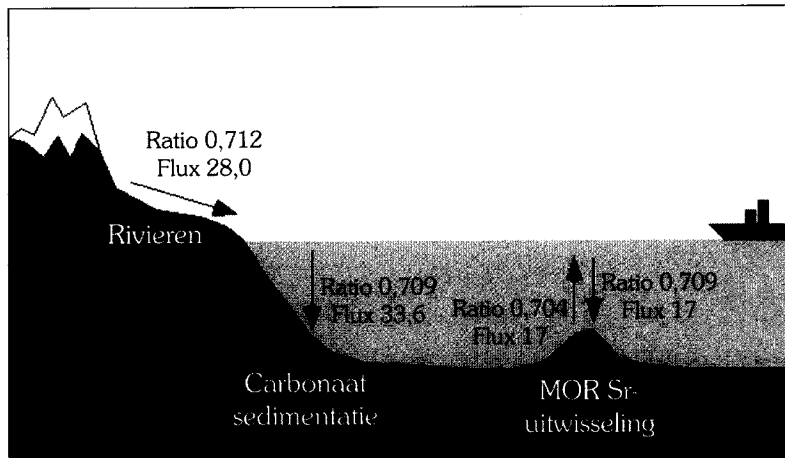
In het zeewater is calcium op magnesium na het meest voorkomende element uit die groep. Het wordt door veel diersoorten (waaronder wijzelf) gebruikt om een in- of uitwendig skelet te bouwen. Bijzonder populair zijn skeletten van calciumcarbonaat (CaCO_3) ofwel kalk. Omdat strontium wat betreft massa en atoomstraal maar nauwelijks van calcium verschilt, is het onvermijdelijk dat er kleine hoeveelheden strontium in de 'biogene' kalk terechtkomen. Kalkige fossielen, zoals die in de Maastrichtse Pietersberg voorkomen, bevatten daarom allemaal een beetje strontium uit het zeewater waarin die fossielen leefden.

Strontium isotopen

Waarom maken we ons zo druk om die kleine hoeveelheden strontium? Dat is omdat strontium ons kan hel-



Afbeelding 3.
 Schema van de strontium isotopen ratio's en fluxen (transport per tijdseenheid) in de oceanen. De oceanen bevatten $1,25 \times 10^{17}$ mol Strontium en de fluxen zijn gegeven in 10^9 mol/jaar.



het Laat-Krijt, dan zien we een vrij gelijkmatige stijging van de strontium-isotopenratio van mariene fossielen. Passen we de gemeten waarden (bijvoorbeeld die in afbeelding 5) in de referentie-curve in, dan kunnen we simpelweg de bijbehorende ouderdommen op de X-as uitlezen. Het wordt dan onmiddellijk duidelijk dat onze metingen inderdaad in de laatste 1,5 -2 miljoen jaar van het Maastrichtien thuishoren. Deze belemnieten hebben de 'Maastrichtien zee-water strontium-isotopenratio' dus meer dan 65 miljoen jaar voor ons bewaard.

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios en het dateren van fossielen

Nu we in staat zijn om de isotopenverhoudingen binnen die kleine hoeveelheden fossiel strontium te bepalen, kunnen we de stap maken naar het dateren van fossielen. Dit kunnen bijvoorbeeld foraminiferen zijn of oesters, maar voor de St. Pietersberg bij Maastricht zijn vooral belemnieten zeer geschikt. Andere fossielen zijn gevoeliger gebleken voor diagenese: dat wil zeggen dat in de loop der tijd het bodemwater heeft in kunnen werken op de kalk, waardoor de oorspronkelijke strontium-isotopenverhouding verstoord is. Belemnieten blijken uit testen minder tot niet gevoelig hiervoor. Van de Pietersberg fossielen weten we al langer dat ze uit het Laat-Krijt stammen; om precies te zijn uit het Maastrichtien. Een tijdvak dat naar,

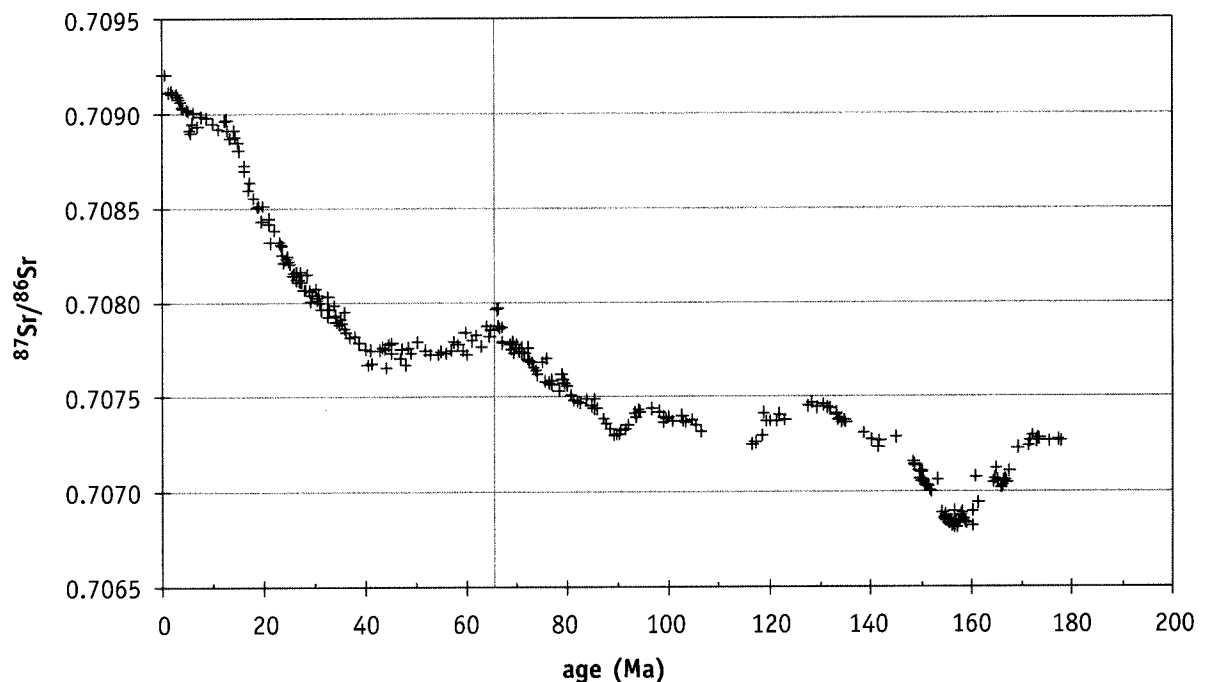
u raad het al, Maastricht vernoemd is en waarvan de type lokaliteit bij de ingang van de ENCI groeve ligt. Op basis van goede dateringen van Maastrichtien sedimenten op andere locaties in de wereld weten we dat dit tijdvak van 71,3 tot 65,5 miljoen jaar geleden duurde.

De strontium-ratio's van de Maastrichtse fossielen kunnen ons helpen die dateringen nog wat aan te scherpen. Hiervoor vergelijken we de gemeten isotopenverhoudingen van de belemnieten met een zogenaamde $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -zeewater referentie-curve (Afb. 4). Deze curve is feitelijk een grote database waarin alle strontium-isotopenverhoudingen van fossielen zijn opgenomen waarvan de ouderdom zeer precies bekend is. Deze curve laat een wat complex patroon zien. Zoomen we echter in op

De $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ zeewater referentie-curve

Overigens is er nog veel meer leuks te zien in de referentie-curve van afbeelding 4. Vooral als we een beetje begrijpen waardoor dit wat ingewikkelde patroon veroorzaakt wordt. Daarvoor kijken we eerst eens naar het transport van strontium in de hedendaagse oceaan. Afbeelding 3 geeft, sterk vereenvoudigd, de belangrijkste transporten van opgelost strontium aan van en naar de oceaan met de bijbehorende $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ waarden. Er zijn twee belangrijke toevoerbronnen, te weten rivierwater van de continenten en hydrothermaal water bij de Mid-Oceanische Ruggen (MOR). De sterk contrasterende $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ verhouding van deze twee bronnen wordt veroorzaakt door de veel hogere concentraties van het element rubidium (Rb) in de continentale korst. Het isotoop

Afbeelding 4.
 De referentiecurve van de verhouding tussen de concentratie van ^{87}Sr vergeleken met die van ^{86}Sr in het zee-water in de afgelopen 180 miljoen jaar.

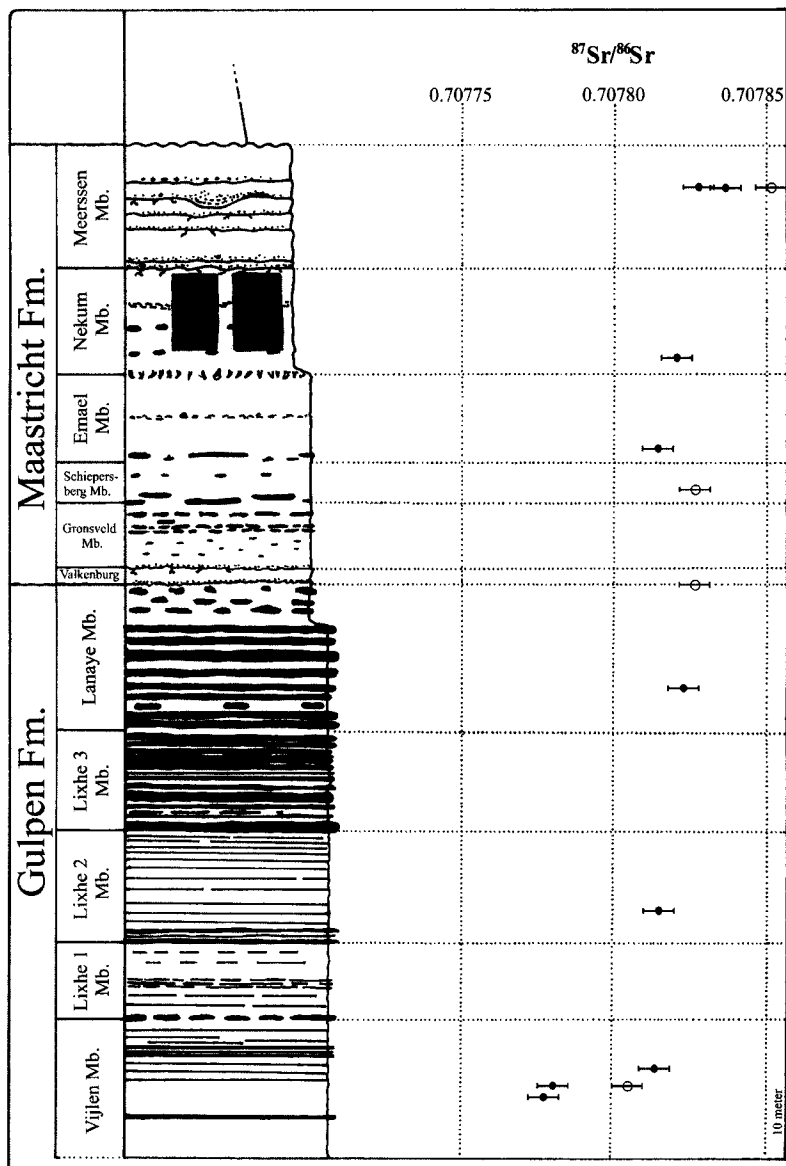


^{87}Rb vervalt radioactief tot ^{87}Sr . Hierdoor is in de loop van de tijd de relatieve hoeveelheid ^{87}Sr in de continentale korst veel hoger geworden dan die in de rubidiumarme mantelgesteenten.

Het patroon van de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ zeewater referentie-curve is daarmee de optelsom van variatie in zowel de rivierflux als de hydrothermale flux door de tijd heen. De al enige tijd bekende hoge MOR activiteit (vulkanisme op de mid-oceanische ruggen) in de Krijtperiode vertaalt zich dan ook als relatief lage waarden in de referentie-curve. Volgens dezelfde gedachtegang is de grote stijging in de laatste 40 miljoen jaar waarschijnlijk het resultaat van sterk toegenomen vertering van de nieuwgevormde Alpiene gebergtekets (Himalaya, Alpen etc). Op deze manier geeft deze $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ curve ons dus zeer nuttige informatie over de timing van grootschalige geologische processen en hun weerslag op de chemie van de wereldoceanen.

Vooruitblik

Hoe nu verder met de dateringen van de ENCI groeve (Pietersberg)? Op dit moment is Hubert bezig met een zeer gedetailleerde Sr-isotopenstudie van de belemnieten uit het Maastrichtse Krijt. Wij hopen hiermee vergelijkingen met enkele andere 'beroemde' Maastrichtien secties in Europa te maken. Als dit goed lukt dan kunnen we in feite weer een nieuw zeer gedetailleerd stukje referentie-curve aan de nog altijd groeiende database toevoegen, zodat toekomstige dateringen met behulp van strontium isotopen voor het Maastrichtien met grotere nauwkeurigheid uitgevoerd kunnen worden.



Afbeelding 5. Strontiummetingen bij belemnieten in de St. Pietersberg. De open cirkeltjes slaan op strontium metingen aan totale belemnieten, die geheel gecrusht zijn. Het nadeel hierbij is dat langs de groeijlijnen van de belemnieten vaak diagenetische veranderingen van de strontiumisotoopverhoudingen hebben plaats gevonden. Hierdoor kan een afwijking zijn ontstaan. De gesloten cirkeltjes slaan op precisiemonsters, waarbij de jaarringen zijn vermeden. Deze metingen geven strontium isotoopverhoudingen van het toenmalige zeewater het meest nauwkeurig weer. De weergave van de groeve is naar Felder & Bosch, 1998 in combinatie met eigen waarnemingen. De strontium curve is naar Vonhof et al. (in prep.)

Literatuur

W. M. Felder & P. W. Bosch, 1998. Geologie van de St. Pietersberg bij Maastricht. Gronboor & Hamer 52 (3): 53-63.

H. Vonhof, Smit, J. & J. W. M. Jagt (artikel in Netherlands Journal of Geosciences/ Geologie en Mijnbouw in voorbereiding). Titel nog onbekend.



Internationale mineralen en fossielenbeurs te Den Haag

2 en 3 april 2005 van 10.00 tot 17.00

U kunt in de Haagse Hogeschool te Den Haag, genieten van de vele natuurschatten die er door de beursanten zijn uitgesteld.

Zowel verblindend kleurrijke mineralen als de meest verbluffend goed geconserveerde fossiele vondsten, kunt u er vinden. Activiteiten voor kinderen, gratis determinatie van eigen vondsten en diverse demonstraties: deze beurs is dus verrassend veelzijdig.

Plaats Haagse Hogeschool tegenover het station H.S. te Den Haag.
 Voor bezoekers is er een ruime parkeergelegenheid onder het gebouw, met fikse korting.
Toegang € 4,- voor volwassenen en € 2,- voor kinderen.
 Meer informatie en routebeschrijving: www.mineralennic.nl