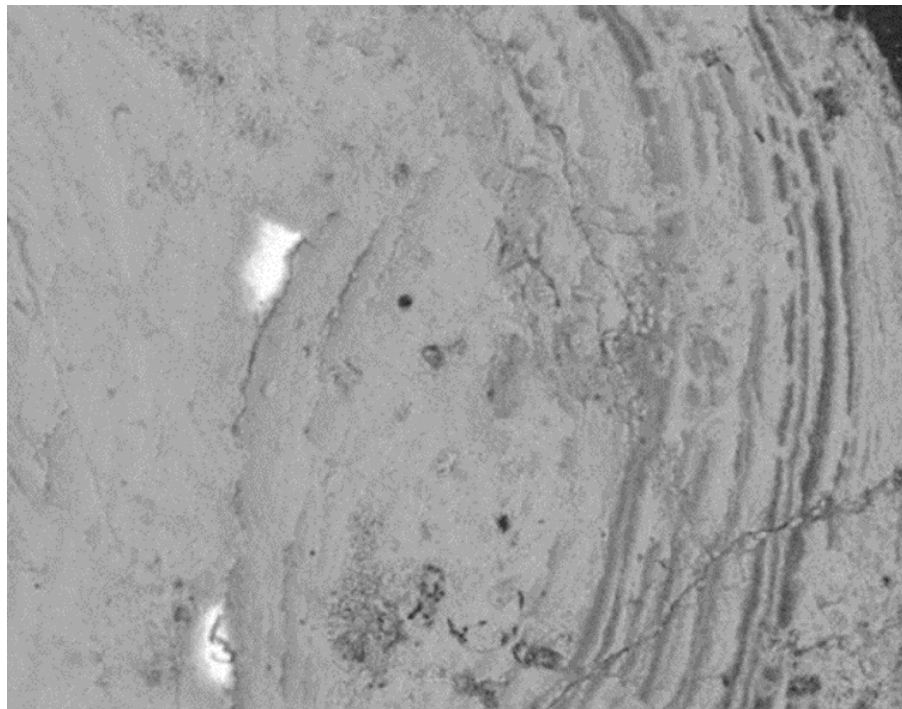


# Ooider som naturliga arkiv för förändringar i havens geokemi och Jordens klimat

***Oscar Önnervik***

Examensarbeten i geologi vid Lunds universitet,  
kandidatarbete, nr 521  
(15 hp/ECTS credits)



Geologiska institutionen  
Lunds universitet  
2017



# **Ooider som naturliga arkiv för förändringar i havens geokemi och Jordens klimat**

Kandidatarbete

Oscar Önnervik

Ooider som naturliga arkiv för förändringar i havens geokemi och Jordens  
klimat

Geologiska institutionen

Lunds universitet

2017

# Innehållsförteckning

<b>1. Introduktion .....</b>	<b>7</b>
<b>2. Bakgrund .....</b>	<b>7</b>
2.1 Geologisk beskrivning .....	7
2.2 Klimat .....	8
2.3 Bottensediment omkring Andros Island och Joulters Cay .....	9
2.3.1 Ooidsand .....	9
2.3.2 Bioklastiska sediment .....	10
2.3.3 Peloider .....	10
<b>3. Material och metoder .....</b>	<b>10</b>
3.1 SEM (Svepelektromikroskop) .....	10
3.2 LA-ICP-MS (Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry) .....	10
<b>4. Resultat .....</b>	<b>11</b>
<b>5. Diskussion .....</b>	<b>13</b>
<b>6. Slutsats .....</b>	<b>14</b>
<b>7. Tackord .....</b>	<b>14</b>
<b>8. Referenser .....</b>	<b>14</b>
<b>Bilaga 1 .....</b>	<b>16</b>

# Ooider som naturliga arkiv för förändringar i havens geokemi och Jordens klimat

OSCAR ÖNNERVIK

Önnervik, O., 2017: Ooider som naturliga arkiv för förändringar i havens geokemi och Jordens klimat. *Examensarbeten i geologi vid Lunds universitet*, Nr. 521, 16 sid. 15 hp.

**Sammanfattning:** Tidigare studier indikerar att ooider har förutsättningar att användas som naturliga arkiv för att undersöka variationer i oceankemin samt klimatförändringar som sträcker sig hundratals år tillbaks. Ooider är sfäriska eller ellipsoidformade karbonatkorn med en medelstorlek mellan 0.25 och 2 millimeter. Ooidens struktur kan variera, men gemensamt för dem är att de utgörs av en kärna som kan vara en bioklast eller ett mineralkorn som är omgiven av ett cortex. Ooiderna som användes i detta projekt kommer från Joulter Cay som ligger på Norra Bahamas. För att karakterisera dessa med avseende på dess struktur och spårelementsammansättning användes SEM-studier och LA-ICP-MS. Resultatet av undersökningen visar på en tydlig koncentrisk uppbyggnad av ooiderna, framförallt litifierade ooider. Bioklaster i ooider som utgör dess kärna har också undersökts. Den absoluta koncentrationen (ppm) av magnesium (Mg), uran (U), barium (Ba) och bly (Pb) undersöktes och visade sig variera mycket över tid inom individuella ooider. Detta indikerar att ooider kan användas som naturliga arkiv för att studera förändringar i oceankemin. Problem med att datera ooider med större noggrannhet försvårar dock tolkning av vilka förändringar som ligger bakom variation i spårelementens koncentrationer.

**Nyckelord:** Ooider, oolit, Bahamas grundhavsområde, karbonatplattform.

**Handledare:** Mikael Calner

**Ämnesinriktning:** Maringeologi

Oscar Önnervik, Geologiska institutionen, Lunds universitet, Sölvegatan 12, 223 62 Lund, Sverige. E-post: [o.onnervik@hotmail.com](mailto:o.onnervik@hotmail.com)

# Ooids as natural archives for changes in the geochemistry in the ocean and the Earth's climate

OSCAR ÖNNERVIK

Önnervik, O., 2017: Ooids as natural archives for changes in the geochemistry in the ocean and the Earth's climate. *Dissertations in Geology at Lund University*, No. 521 16 pp. 15 hp (15 ECTS credits) .

**Abstract:** Preliminary studies have shown that ooids have the potential to work as natural archives for study of changes in ocean chemistry and climate fluctuations over time-scales of a few hundred years. Ooids are tiny spherical carbonate grains with a concentric structure and has a size between 0.25 and 2 millimeters. They consist of a nucleus, which is commonly a mineral grain or a minute shell fragment, surrounded by a cortex of concentric laminae. The ooids used in this project derive from Joulter's Cay on Bahamas, an area known for rich presence of these intriguing carbonate grains. To be able to characterize ooids in terms of structure and trace element substances, methods like SEM and LA-ICP-MS were used. The results show that laminae structures were frequent in ooids from Bahamas, especially from ooids in lithified rock. An observation made was that fossils can represent the nucleus, which was also analyzed. The trace elements in focus in this study were Magnesium (Mg), Uranium (U), Barium (Ba) and Lead (Pb). Variation in the composition of these elements was observed and the reasons for these variations are discussed.

**Keywords:** Ooids, oolite, Great Bahamas Bank, carbonate platform.

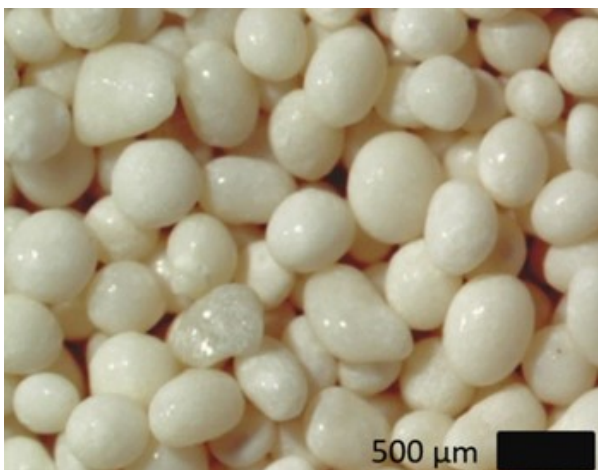
**Supervisor(s):** Mikael Calner

**Subject:** Marine geology

*Oscar Önnervik, Department of Geology, Lund University, Sölvegatan 12, SE-223 62 Lund, Sweden. E-mail: o.onnervik@hotmail.com*

# 1 Introduktion

Marina kalkooider är sfäriska eller ellipsoidformade karbonatkorn i sandfraktion (Fig. 1). Ooider från olika bildningsmiljöer och tidsperioder kan variera i utseende men gemensamt för dem är att de har en kärna, som kan vara en bioklast eller ett mineralkorn, omgiven av ett cortex. Cortex består framförallt av kalciumkarbonat med inslag av eventuella spårämnen (Simone 1981). De ooider som avhandlas i denna uppsats bildades i grunda marina miljöer på låga latituder. Vattenkolumnen i dessa områden är övermättad med avseende på kalciumkarbonat, vilket gör att kalciumkarbonat ständigt kristalliserar på ytan av korn som hålls i suspension till följd av vågenergi (Diaz et al. 2014). Den successiva kristalliseringen bildar lamineringar i ooiden som bara är några mikrometer tjocka. Tillväxten sker tills det att ooiderna sedimenterar och överlagras av nya ooider då  $\text{CaCO}_3$  istället faller ut över dessa (Sealey 2006). Eftersom de yttre förhållandena inte varit konstanta över tid skiljer sig ooidens koncentrisk lamina åt utifrån tjocklek, sammansättning, färg och mängd bioturbation, därmed finns förutsättningar att kunna tolka bildningsmiljön.



Figur 1: Ooider från Joulter Cay på Bahamas. (Modifierad bild av Wilson, 2010)

I denna studie undersöker jag om ooider har förutsättningar att användas som naturliga arkiv för att studera oceankemiska förändringar, exempelvis på motsvarande sätt som hur trädringar användas som klimatarkiv för att studera miljöförändringar i den terrestra miljön. De förändringar som potentiellt skulle kunna tolkas genom att studera ooider är mikrobiell aktivitet/paleoekologi (mätt som bioturbation), salinitet och temperatur.

Arbetet är i huvudsak en litteraturstudie som syftar till att sammanfatta litteratur och beskriva den generella kunskapen om ooider på Bahamas. Utöver detta ingår i arbetet en dokumentation och beskrivning av ooider från Joulter Cay vid norra spetsen av Andros Island (Fig. 2) med avseende på dess storlek och uppbyggnad. Som en viktig del i arbetet har det därför ingått att producera preparat av ooider från Joulter Cay och karakterisera dessa med hjälp av svepelektronmikroskopi (SEM) och laserablation-

masspektrometri (LA-ICP-MS) så att förändringar i koncentrationen av spårämnen kan dokumenteras. Studien är huvudsakligen deskriptiv med utrymme för tolkningar kring havsvattnets kemi och dess möjliga koppling till dåvarande klimat, och möjligtvis nuvarande pågående klimatförändringar.



Figur 2: En översiktsbild över Bahamas. Det som är ljusblått representerar grundhavsområdet med ett vattendjup på maximalt 15 meter. Reven ligger längs övergången mellan ljus till mörkblått. Floridas östkust kan skimras upp till väster på bilden. Rödmarkerade området representerar provtagningsområdet. Modifierad karta från Google Maps.

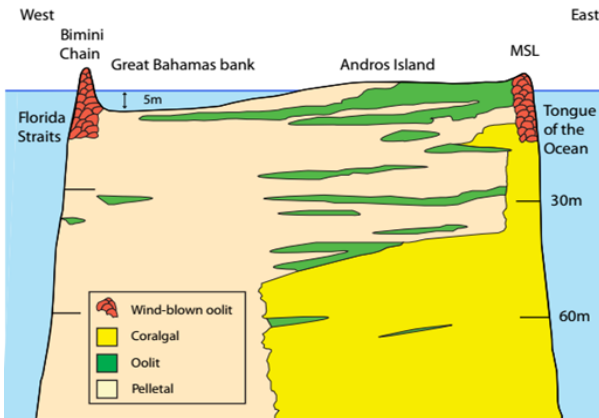
## 2 Bakgrund

### 2.1 Geologisk beskrivning

Bahamas omfattande grundhavsområde började bildas för knappt 200 miljoner år sedan under den tid då Atlanten började öppnades (Harris et al. 2015). Under senare år har flera djupborrningar genomförts där den djupaste borrningen kom ner till 5,766 meters djup. Ingen av de borrkärnor som tagits upp har nått ner till kristallint berg. Den sedimentära berggrunden på Bahamas präglas av kalksten och evaporiter. Man har även identifierat sandsten, lerskiffer och kritkalk, som dock endast förekommer på stora djup (Sealey 2006). Vidare präglas berggrunden i stor utsträckning av oolit, som huvudsakligen består av ooider. Oolit förekommer där det tidigare eller än idag präglas av ett subtropiskt klimat eller vid arida karbonatplattformar. På Joulter Cay förekommer oolit främst vid de nordöstra delarna av ön eftersom den största andelen av ooidbildningen sker här. Oolitbildningen sker när ooidrika sediment genomgår diagenes, det vill säga utsätts för tryck och dess porutrymmen fylls av cement. Den äldsta ooliten på Bahamas har daterats till 135 miljoner år, vilket motsvarar övergången mellan jura- och kritaperioden.

Geomorfologiskt består Bahamas av 29 öar samt 661 "cays" vilket kan beskrivas som små öar. (Seibold & Berger 1982). Cays har en genomgående låg topografi och är avskilda av områden med stora vattendjup, såsom Tongue of the Ocean (Fig.3) (Turpin et al. 2011). Bahamas grundhavsområde kan beskrivas som en upphöjd kalkplata i Atlanten som gör att området är isolerat från omkringliggande hav vilket har en stor betydelse för kalkbildningen. Området är extremt grunt och över 60 % av grundhavsområdet är mindre

än 5 meter djupt. Samtidigt råder en hög evaporation kombinerat med låg nederbörd som gör att saliniteten överstiger 40 ‰ (Seibold & Berger 1982).



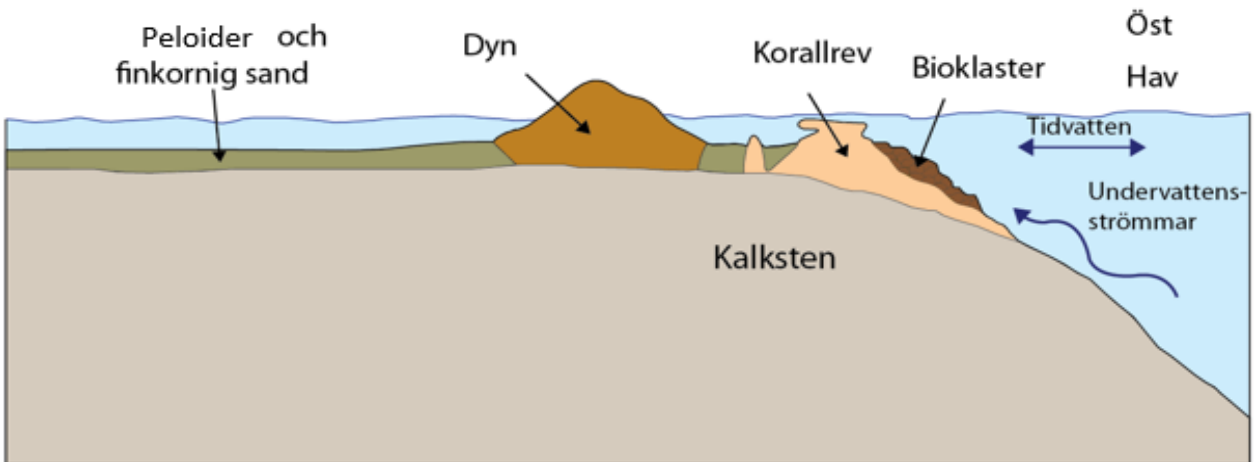
Figur 3: En bild som beskriver geologin och topografin i genomskärning på Bahamas. Visar samt att Bahamas grundhavsområde är isolerat från Atlanten. Modifierad från Sealey 2006).

Inom Bahamas förekommer litifierade eoliska dyner bestående av ooider (så kallade eolianiter) som har bildats under den senaste glaciationen (Fig. 4). När vindar blåste in över landet transporterades ooider från stränder och torrlagda tidvattenområden inåt land och bildade dyner som formades efter vindens riktning (Rankey et al. 2006). Studerar man dessa avlagringar idag kan man konstatera att de har en komplex upp-

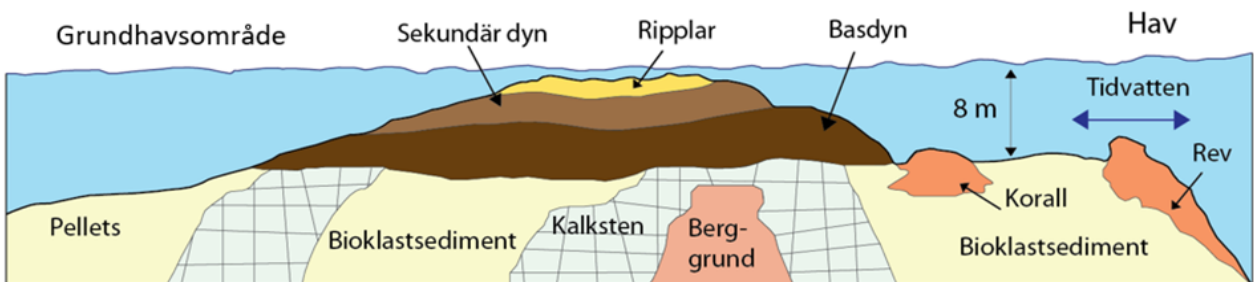
byggnad eftersom de successivt har eroderats och överlagrats av nya dyner (Fig. 5) (Sealey 2006). Man kan även se spår i eolianiterna att Bahamas har utsatts för flertalet orkaner. Kraftfulla händelser som orkaner har en tydlig effekt på ett sediments innehåll och geomorfologi. Dessutom har de nya strukturerna som bildas en hög bevaringspotential eftersom mycket sediment deponeras på kort tid (Major et al. 1996). Kalkstenen på Bahamas visar på variationer i havsnivån under sen kvartär tid enligt petrografi. Minst åtta fossila strandlinjer har studerats och som sedan har visat på perioder med transgression mellan pleistocen och sen holocen (Kindler & Hearty 1996). Dessa kunde därefter dateras genom att undersöka aminosyror från fossil i sedimentet för att stödja den stratigrafiska kronologin (Hearty 1998).

## 2.2 Klimat

Klimatet på Bahamas varierar regionalt. De norra delarna präglas av subtropiskt tempererat klimat med en medeltemperatur av 18°C under vinterhalvåret och 28°C under sommarhalvåret. På öns södra delar är det halvtorr med en medeltemperatur på 24°C under vinterhalvåret och 29°C under sommaren vilket gör att medeltemperaturen är betydligt lägre kring Andros Island (Myroie & Carew 1997). Dock är havstemperaturen konstant hög, 18°C under vinterhalvåret och 28°C under sommarhalvåret. Den årliga nederbörden är ungefär 700 mm i de södra delarna av Bahamas, vilket är lite i förhållande till de norra delarna som har



Figur 4: Översiktsbild på geologin längs Joulter's Cay. Vänster på bilden representerar grundhavsområdet där ytsedimenten mestadels utgörs av peloider och finkornig sand. Höger på bilden är geologin komplex innehållande ooidrika dyner samt korallrev. De mörkblå pilarna visar ur färskt havsvatten strömmar upp till grundhavsområdet. Områdets geologi kan studeras mer detaljerat i figur 5. Modifierad figur från Sealey 2006.



Figur 5: Detaljerat och förstort område från figur 4. I bilden framgår dyners komplexitet samt underliggande sediment som utgörs mestadels av bioklastiska sediment och kalksten. Modifierad figur från Sealey 2006.

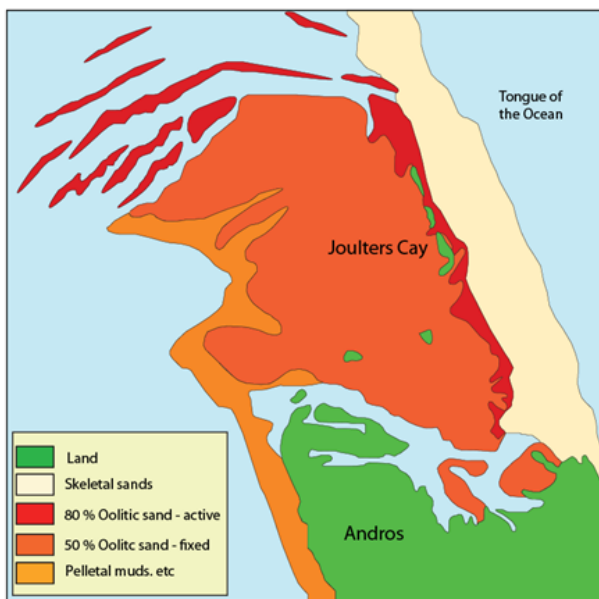


en nederbörd på 1355 mm per år. Rapporter har indikerat att vegetationen tidigare har bestått av lövskog. Idag präglas den norra delen av öns vegetation av palmer med ett tropiskt klimat (Myroie & Carew 1997).

## 2.3 Bottensediment omkring Andros Island och Joulters Cay

### 2.3.1 Ooidsand

Stora delar av sedimenten på Joulters Cay består av ooidsand där mer än 50 % utgörs av ooider. Detta beror på att ooidbildningen sker längs östkusten då kalkrikt havsvatten kontinuerligt sveper in via havsströmmar som sedan hastigt värms upp. Detta gör att mängden ooider i sedimenten minskar successivt desto längre västerut man kommer (Fig. 6). Resterande del av sedimentet består av bioklaster och kvartskorn (Edgcomb et al. 2013).

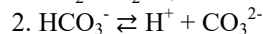
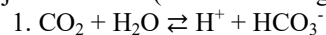


Figur 6: Bilden beskriver vilka sediment som har deponerats utanför Andros Island. Det grönmärkade betyder landområde där resterande är vattenbelagt. Ooidbildningen sker kring det rödmärkade området. Modifierad figur från Sealey 2006.

Ooidsanden förekommer huvudsakligen längs östra och norra delen av Joulters Cay. Ooiderna är sfäriska eller ellipsoidformade karbonatkorn med en storlek av mellan 0.25 och 2 millimeter. Ooiders cortex som omger kärnan består framförallt av kalciumkarbonat som extraherats från vattenkolumnen och som byggs upp med en koncentrisk struktur. Till skillnad från bioklaster har de ett huvudsakligen inorganiskt bildningssätt. Tjockleken samt antalet lager som omger kärnan beror på vilka yttre förhållanden som påverkat ooiden, där temperatur och vattenkemi har stor inverkan (Simone 1981). Strukturella skillnader i ooiden kan exempelvis vara lamineringar som skiljer sig åt vad gäller t ex tjocklek, sprickbildning samt mängd bioturbation i form av borrhål. Dessa hål kommer troligtvis från endolitiska cyanobakterier (Macintyre et al. 2000). Dessa organismer har förmågan att lösa upp det kalk som utgör ooidens cortex som resulterar i borrhål. Hålen har sedan fyllts igen med aragonitnålar som har fällts ut på grund av omfattande endolitisk aktivitet

(Macintyre et al. 2000). Ooider förekommer i varma miljöer med turbulenta grundvattenområden som exempelvis Bahamas, Röda havet och Shark Bay på Australiens västkust (O'reilly et al. 2017).

Ooider bildas främst i grundhav på arida och subtropiska latituder. Spontan utfällning av  $\text{CaCO}_3$  sker när havsvattnet är mättat vilket gör att allt överskott som ackumuleras fälls ut på havsbotten. Om utfällningen är lika stor som upplösningen av  $\text{CaCO}_3$  uppstår kemisk jämvikt mellan lösningen och det fasta ämnet. Låg halt av  $\text{CO}_2$  och hög vattentemperatur gör att mängden kalciumjoner ( $\text{Ca}^{2+}$ ) ökar i samband med att koncentrationen karbonatjoner ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) stiger. Effekten av att subtrahera eller addera  $\text{CO}_2$  resulterar i följande resultat (Seibold & Berger 1982):



Om man subtraherar  $\text{CO}_2$  i jämvikt 1 triggas det reaktionen att gå till vänster vilket leder till att mängden vätejoner ( $\text{H}^+$ ) minskar. Om jämvikt 2 går åt höger ger det en motsatt utveckling av mängden vätejoner. Faktorer som påverkar mängden  $\text{CO}_2$  är exempelvis temperatur eftersom vid varma förhållanden så sänks lösligheten hos  $\text{CO}_2$ . Processerna kan sammanställas i följande jämviktsförhållande (Seibold & Berger 1982):



Upplösning av  $\text{CaCO}_3$  sker från vänster till höger medan utfällning sker från höger till vänster (Seibold & Berger 1982). Eftersom jämvikt 3 varierar leder det till att ooidtillväxten genomgår perioder med snabb tillväxt samt perioder där ooiden "vilar", vilket påverkar ooidens cortex (Diaz et al. 2015).

En förutsättning för ooidbildning är kontinuerlig tillförsel av färskt havsvatten. Längs nordöstra kustområdet utanför Joulters Cay har ständigt ett inflöde via tidvatten och östliga havsströmmar som pressar upp havsvattnet så att det når grundavsområdet uppe på plattformen. Vid varje flod sveper kallt kalkrikt havsvatten in längs reven där det hastigt värms upp. Subtropiskt havsvatten är mättat på kalciumkarbonat vilket gör att det endast krävs en liten ökning i temperatur för att aragonit ska kristalliseras. Det sker även en salinitetsökning från 35 ‰ till 40 ‰ som ytterligare bidrar till bildningen av kalciumkarbonat och således ooidbildningen (Rankey 2013). Noterbart är att vid upplösning av  $\text{CaCO}_3$  konsumeras  $\text{CO}_2$  och frigörs till atmosfären vid utfällning (Seibold & Berger 1982).

Tidigare försök till att datera ooider från Sharks Bay har utförts. Metoden gick ut på att man stegvis löste upp ooidens cortex med en syra. Därefter fångades gaserna upp som beräknade kronologin genom kol-14 datering. Resultatet från undersökningen visar på att ooiderna är mellan 1000 och 1500 år där ooidbildningen fortfarande var aktiv (Beaupré et al. 2015).

### 2.3.2 Bioklastiska sediment

De bioklastiska sedimenten består främst av eroderade bioklaster i form av korallrester, skal, bottenlevande djur och kalkalger. Algsediment är den dominerande komponenten utanför Andros Island och som kontinuerligt deponeras kring Bahamas grundavsområde. Grönalger bidrar till den största tillväxten av kalksediment och existerar över hela Bahamas (Steadman et al. 2014). Sedimentet är främst lokaliserat kring områden

där liv frodas eftersom det innehåller rikligt med bioklaster. Eftersom näringsrikt vatten sveper in österifrån via strömmar gynnas levande varelser i området, vilket leder till att bioklastiska sediment bildas, se figur 6 (Sealey 2006).

### 2.3.3 Peloider

Det finns sedimentära avlagringar som varken består av bioklaster eller oolitisk kalksten. Kalkpartikeln som är dominerande är peloider, vilket är små ovala korn som består av fullständigt mikritiserade bioklaster eller fekalier från maskar. Denna sedimenttyp är framför allt lokaliserad till lågenergimiljöer väster om Joulters Cay då ooidbildningen sker på östkusten (Fig. 6) (Sealey 2006). Historiskt sett kan man se att sedimentet har bildats under förhållanden då havsnivån var högre än vad den är idag (Kindler & Hearty 1996).

## 3. Material och metoder

För detta projekt analyserades tre sedimentprover från Joulters Cay (Fig. 7). Prov 1 är samlat direkt på stranden i vattenbrynet. Prov 2 något högre upp på stranden och på ett djup av 0,4 m. Prov 3 utgörs av ooider från litifierad berggrund (eolianit) högre upp på stranden.

För att studera och karakterisera ooiderna från Joulters Cay gjordes ett antal förberedelser för att undersöka dess inre struktur. Initialt avskildes ca 20 ooider från varje prov under ljusmikroskop. Dessa var jämnstora korn med sfärisk struktur vilket skapar gynnsammare förutsättningar för provpreparering och dokumentation. Därefter göts ooiderna in i en epoxysock. Denna polerades försiktigt ned så att ooidernas inre struktur kunde studeras och analyseras med hjälp av SEM och LA-ICP-MS.

### 3.1 SEM (Svepelektronmikroskop)

För att dokumentera och karakterisera ooiderna utfördes SEM-studier. Metoden går ut på att skapa bilder av föremål genom att scanna ett preparat med ooider med en elektronstråle i form av ett rastermönster. När elektronerna interagerar med atomerna i provet reflekterar signaler tillbaka som beskriver föremålets sammansättning och yttopografi (Xingjian et al. 2016). Huvudsyftet med SEM-studien var att studera ooidernas strukturella uppbyggnad och lamineringar.

### 3.2 LA-ICP-MS (Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry)

LA-ICP-MS är en användbar metod vid spårelementanalys för både vätskor och fasta ämnen (t.ex. mineral, ben och skal) med hög noggrannhet. Provet som undersöks beskjuts av en laserstråle som kontrolleras av en dator som är kopplad till maskinen. Laserstrålen skickar ut pulser som värmer upp provet vilket gör att det sker ablation samt gör så att beståndsdelarna smälter så de kan tas upp i vätska (Yoshikazu et al. 2016). Den leds vidare till nebulisatorn som omvandlar provet till gasform (plasma). Därefter transporterar plasman provet vidare till en spraykammare som separerar plasmas gas till mindre droppar innan den går igenom ICP-facklan där ämnena finfördelas så att alla be-



Figur 8: En bild över Andros Island som var arbetets provtagningsområde. Den gula stjärnan visar var samtliga prover tagits. Modifierad från Google maps.

ståndsdelar bildar joner. Slutligen förs provet vidare till masspektrometern, dock måste jonerna separeras från plasman innan kvantifieringen kan genomföras. Således kan provets elementkoncentrationer bestämmas i masspektrometern. För att kontrollera att resultatet blir korrekt används ett referensmaterial med känt innehåll från National Institute of Standards and Technology (NIST) (Yoshikazu et al. 2016).

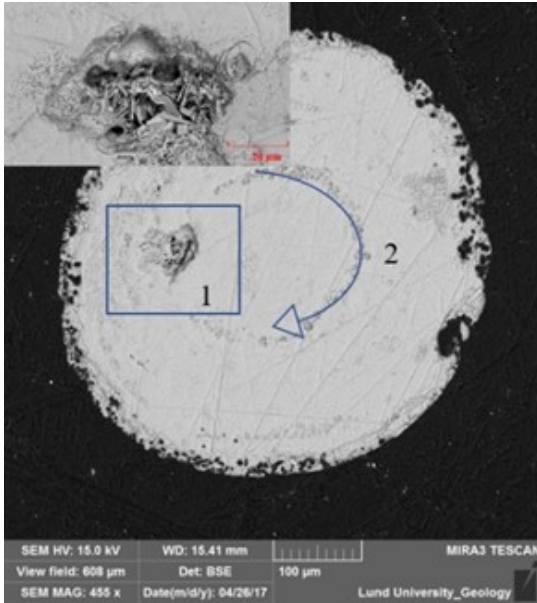
I detta projekt har man valt att undersöka den absoluta koncentrationen kvantifierat som ppm på kalcium (Ca), barium (Ba), magnesium (Mg), uran (U), bly (Pb), strontium (Sr) och zink (Zn). Detta har gjorts genom att undersöka via transekter tvärs över ooiderna för att se eventuella förändringar i spårelementens koncentration. En kartläggning av hela ytan av en ooid gjordes (så kallad *mapping*) för att se den spatiala koncentrationen av olika spårelement.

## 4. Resultat

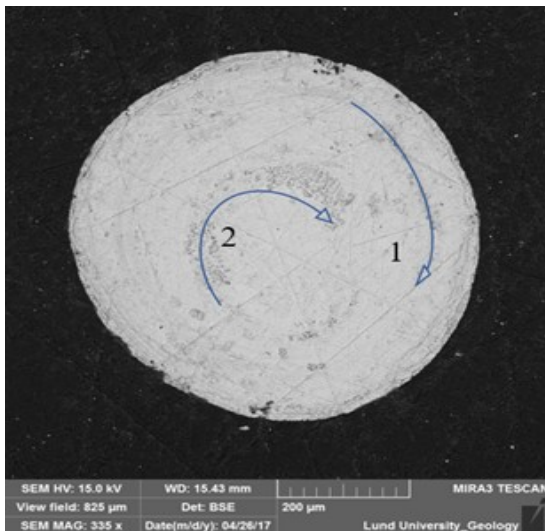
Efter att ha undersökt preparat av moderna ooider och därefter karakteriserat dessa med hjälp av SEM-studier och LA-ICP-MS så kan man konstatera att både struktur och den kemiska sammansättningen är varierar något mellan olika ooider. Det prov som innehöll äldre, litifierade ooider visade på mer påtaglig förekomst av sprickor eller deformationer i ooiden samt förekomst av cementrester längs ooidens yta. Den kemiska sammansättningen, med avseende på spårelement, varierade mellan olika ooider (se nedan). Ooiderna som analyserades var sfäriska och hade en diameter på 500-600  $\mu\text{m}$ . Medelstorleken på ooiderna var den samma i alla tre proven och hade liknande förhållande mellan sfäriska och ellipsoidformade ooider. Nucleus var svårdefinierad eftersom man inte såg tydliga strukturförändringar i ooidens centrum, dock fanns **det** en ooid där kärnan var mer tydlig och således kunde undersökas.

Bilderna som togs i SEM visar att ooiderna är bioturbade i varierande utsträckning. Slutsatsen baseras på jämförelse med liknande borrhål i tidigare undersökningar då man studerat mikritiserade korn (Macintyre et al. 2000). I ooiden i figur 9, som kommer från prov 1, kunde man se två vanligt förekommande struk-

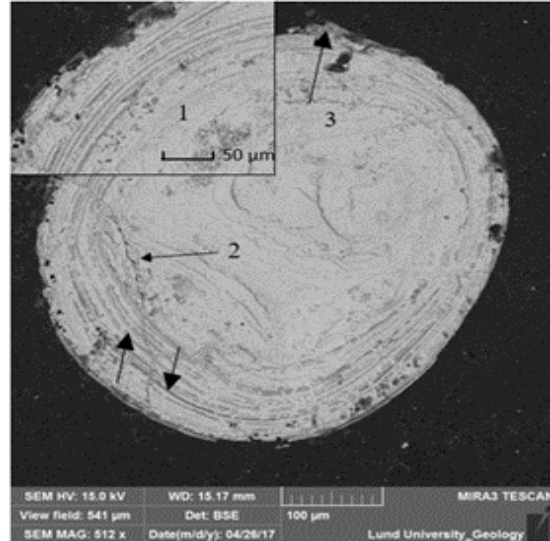
turer. Struktur 1 utgörs av ett större borrhål på ca 50 µm i diameter. Hålen har senare blivit fyllda då aragonitnålar har kristalliserat. Struktur 2 är vanligt förekommande i alla tre proven och visar på perioder med ökad bioturbation. Samtliga cykler omfattar hål på ca 2–3 µm i diameter och bildar tillsammans en zon som omger kärnan. Vid undersökning av ooidytans deformationsgrad kunde inga tydliga mönster kopplas till ett specifikt prov, utan ytans strukturella karaktär varierar från ooid till ooid.



Figur 9: En bild från SEM som visar två vanligt förekommande strukturer. Uppe till vänster är en förstord bild av aragonitnålar (Foto: Oscar Önnervik)



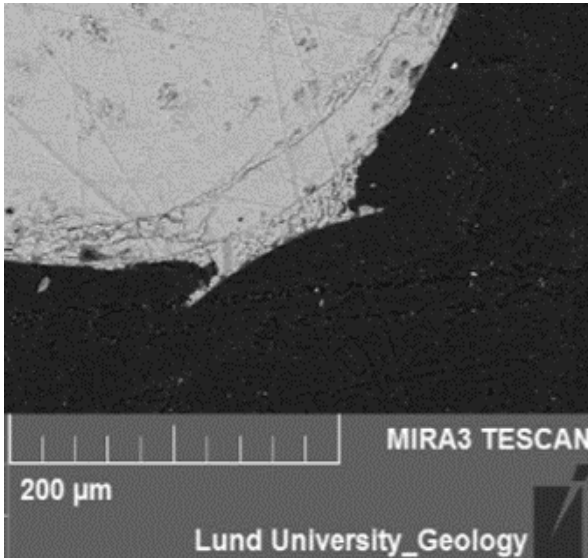
Figur 10: En ooid som är förstord i ett svepelektronmikroskop (SEM) inställd på BSE. I ooiden kan man se två bioturbationscykler där de är numrerade med nummer 1 och 2. (Foto: Oscar Önnervik)



Figur 11: Representerar en ooid från prov 3 innehållande strukturer som lamineringar (1), sprickbildning (2) och cement (3). (Foto: Oscar Önnervik).

I figur 11 kan man studera en ooid från prov 3 som har varit fastcementerad i en oolit som visar på tydlig lamineringsstruktur. Lamineringar sågs i alla tre proven, dock hade prov 3 påtagligare lamineringsstrukturer än både prov 1 och 2 när det gäller faktorer som tjocklek, färg och antal. Lamineringarna omger hela ooiden, dock kan man bara notera dessa kring de yttre lagren då lamineringarna försvinner successivt ju närmare kärnan man kommer. Den andra strukturen som var vanligt förekommande i prov 3 var sprickbildning. I ooidens vänstra del kan man se en tydlig sprickbildning som går genom hela ooiden. Man kan även se att lamineringarna vid sprickzonen är förskjutna. Överst på bilden kan man skönja ett tunt lager cement som var vanligast i prov 3.

I LA-ICP-MS har jag undersökt den absoluta koncentrationen kvantifierat som ppm vid analys av en hel ooids kemiska sammansättning (mapping). I undersökningen noterades framförallt strukturerade förändringar i magnesium (Mg), uran (U), barium (Ba) och bly (Pb). Ooiden som analyserades kommer från prov 2 och är tagen från Joulter's Cay på 0,4 meters djup. Utifrån figur 13, som är en bild från SEM, kan en strukturförändring noteras i kornets kärna. Till vänster om SEM-bilden är en karta som visar magnesiumhalten i ooiden där det mest märkbara är den höga halten i mitten där kärnan är lokaliserad. Gula fält representerar alltså områden med höga halter Mg och mörka områden låga halter. På bilden kan man därför urskilja områden där koncentrationen av magnesium cykliskt ökar och minskar.



Figur 12: Ooid från prov 3 där cement har kristalliserat i en kornkontakt. (Foto Oscar Önnervik).

## 5. Diskussion

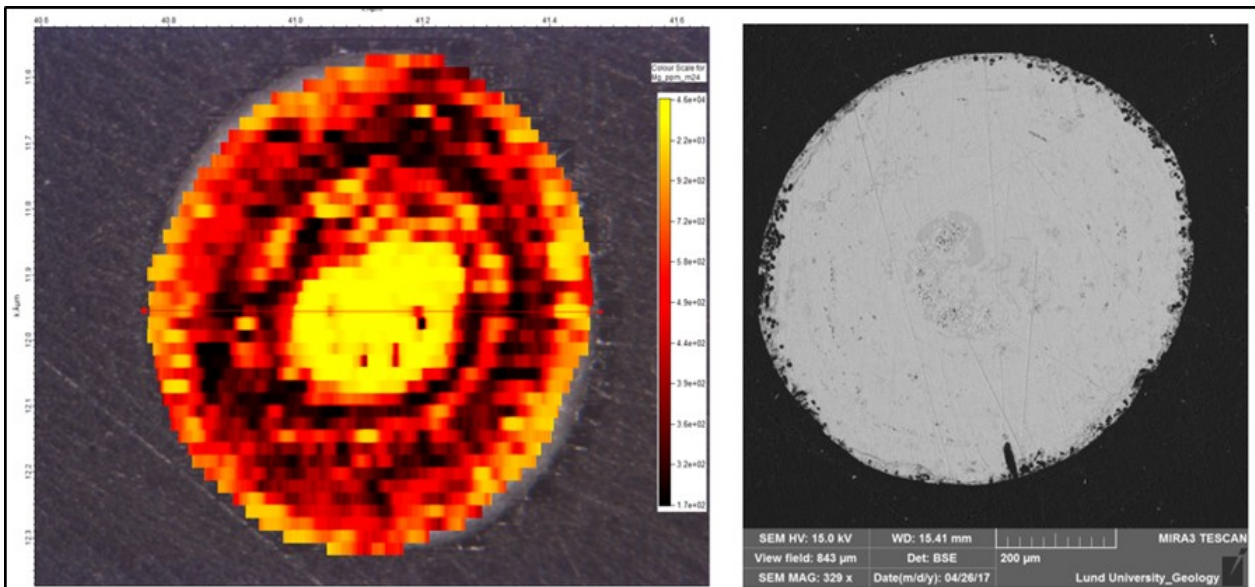
I denna studie analyserades ooider från Bahamas i ljusmikroskop, med SEM och med LA-ICP-MS. Syftet var att komplettera den strukturella informationen från SEM med LA-ICP-MS för att studera den kemiska sammansättningen i lamineringar och bioturbade områden.

Resultatet från SEM-studien visar att ooiderna från de olika proven skiljer sig åt strukturellt beroende var provet togs. Ooiderna som var insamlade direkt från

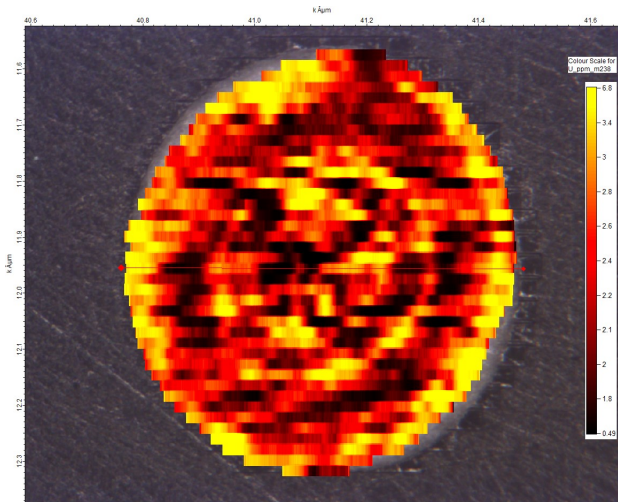
stranden på Joulter's Cay (prov 1) uppvisar generellt en låg grad av deformation jämfört med de som togs på större djup eller från litifierad berggrund. Erosion, sprickbildning och bioturbation inte var lika påtaglig i prov 1. Det är sannolikt resultatet av att ooider som överlagrats av recenta ooider och/eller har litifierats till en oolit har utsatts för ett högre tryck. Bioturbationen i alla tre proven hade liknande karakteristiska drag vilket tyder på att ooiderna har angripits av samma typ av bakterier. Bioturbationen bestod mestadels av hål på ca 3 µm i diameter som återkom i cykler. Hålen har därefter börjat fyllas av att aragonitnålar har börjat kristallisera. Bioturbationen tyder på att ooider vid vissa tillfällen (cykliskt) varit inaktiva och legat på havsbotten där de angripits av bakterier. I SEM kunde man konstatera att lamineringen i cortex inte var lika påtaglig i alla tre proven. Prov tre som hade tydligast lamineringar fanns dessa bara längs ooidens yttre skikt vilket betyder att dessa måste bildats sent under tillväxten.

Eftersom cementering av ooider påbörjas direkt på havsbotten kunde man se cementbildning i alla tre proven, dock var cement mer påtagligt i prov 2 och 3. Detta beror på att ooiderna i dessa prov har haft mer tid för diagenetiska processer och därför innehåller mer cement, se figur 12 som representerar en ooid från prov 3.

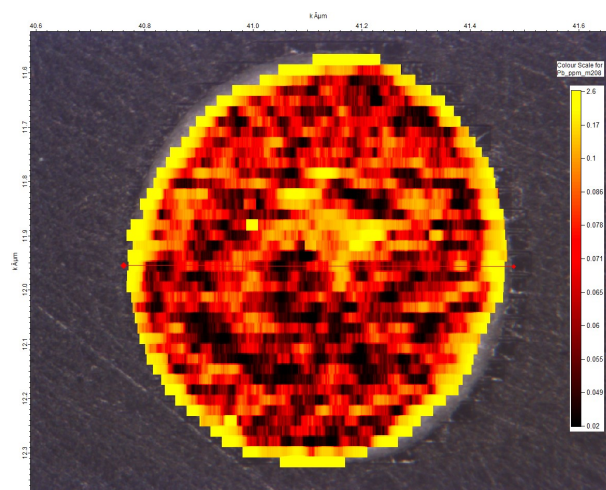
Från LA-ICP-MS-analysen undersöktes spårelementkoncentrationen i lamineringen i ooidernas koncentriskt uppbyggda cortex. Dessa strukturer var inte lika påtagliga i alla tre proven, vilket möjligtvis det bero på att havskemin inte varit lika varierande under senaste tiden då ooiden är mer homogen. Det kan även bero på att ooidtillväxten skett snabbt vilket gör att eventuella kemiska förändringar i ooiden blir svåra att notera. Man kan dock konstatera är att spårelementfördelningen i



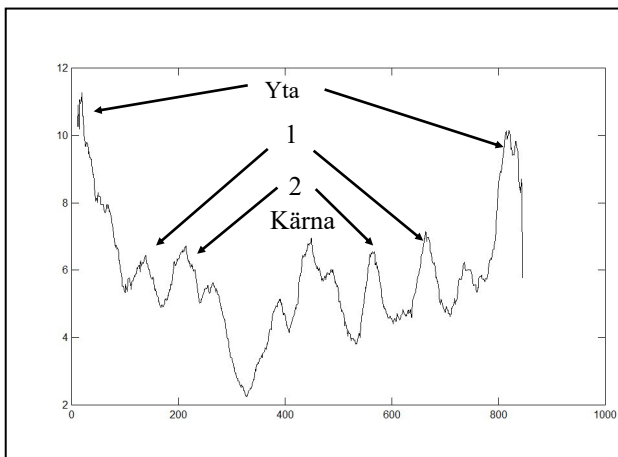
Figur 13: Bilden till vänster kommer från en LA-ICP-MS analys och visar halten magnesium i en ooid från prov 2. Bilden till höger är tagen i ett SEM på samma ooid. Figur 17 visar variationer i Mg-koncentrationen i diagramform (Foto: Oscar Önnervik)



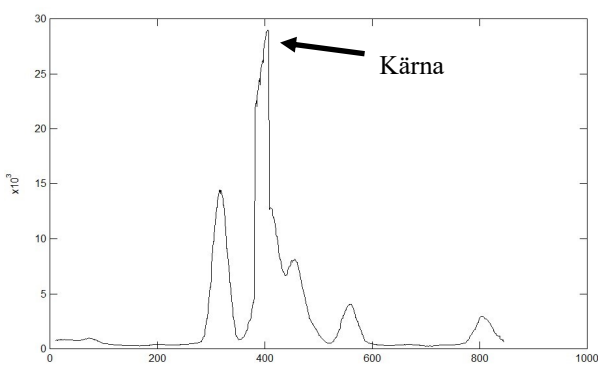
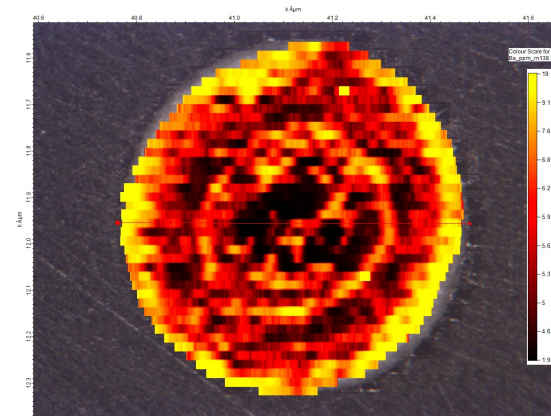
Figur 14: Koncentrationen av uran i ooid från prov 2 (Foto :Oscar Önnervik)



Figur 15: En mapping över en ooid från prov 2 som visar Pb-halten. (Foto:Oscar Önnervik)



Figur 16: Visar symmetrin då liknande halter återkommer i ooiden som kan studeras i diagrammet. Kärnan är lokaliserad i mitten av diagrammet därefter kan man se att koncentrationstopp 1 och 2 har upprepande halter samt ooidytan. (Foto: Oscar Önnervik)



Figur 17: Ett diagram som visar hur Mg-koncentrationen varierar i ooiden som tidigare undersökts i figur 13. Här kan man se att ooiden har högst koncentration i kärnan där ytterligare ett fåtal zoner med högre koncentrationer noteras.

ooiderna är cyklisk. Detta betyder att då ooiden successivt tillväxer tas spårämnen upp vilket lagrar den kemiska informationen i en viss symmetri eftersom halter-

na stiger parallellt från ooidens kärna. Symmetrin kan studeras i figur 16 som beskriver skillnader i bariumhalt.

Vid undersökning av hela ooidens kemiska sammansättning (mapping) användes en ooid från prov 3 vars kärna består av en bioklast, se figur 13. Troligtvis kan fossilet vara en gastropod eftersom man kan se fickor av en ny struktur som sannolikt är aragonitnålar. Hela ooidens sammansättning analyserades och resultatet visar att Mg, U, Ba, och Pb varierar kraftigt i ooiden. Magnesiumhalten i ooiden ökar kraftigt kring kärnan. Detta betyder alltså att den eventuella gastropoden består av betydligt högre halter Mg än resterande ooiden vilket är märkligt då gastropoders skal är aragonitisk och borde därför bestå av lite Mg. Studerar man på uranhalt kan man se att halterna ökar kraftigt ca 150 µm in i ooiden. Här är alltså en laminering som visar på höga halter uran. Detta är i nuläget svårt att veta vad som orsakat denna uppgång, dock under 50-talet lät man sig provspränga atom-bomber som innehöll radioaktiva ämnen. Detta påver-

kade den globala havskemin (Ruff 2015) och kan möjligtvis vara den period med höga uranhalter som man kan se i figur 14.

Undersöker man den kemiska sammansättningen vid ooidens yta så kan man konstatera att här är höga halter Pb (Fig. 15). Anledningen till varför halterna är så höga just längs ytan kan bero på att man har använt sig av Pb i bensinen, men den faktiska anledningen är idag oklar. Men det man kan konstatera är att halterna har varit höga när ooiden var som störst, alltså under ooidtillväxtens slutskede.

## 6. Slutsats

Ooiderna från Joulter's Cay varierar något i strukturell uppbyggnad beroende på ålder och huvudsakligen de som samlats från litifierad, holocen berggrund uppvisar en relativt tydlig koncentrisk uppbyggnad med återkommande nivåer av mikrometersmå hål som tolkas som bioturbation. Koncentrationen av en rad spårelement uppvisar relativt stora förändringar mellan olika lamina i ooiderna. Det indikerar att ooider har förutsättningar att användas som ett naturligt arkiv för att beskriva oceankemiska förändringar då man kan studera variationer i ooidens sammansättning under tillväxten. Det som är problematiskt med ooider är att de är svårdaterade vilket i nuläget gör det svårt att koppla förändringar i ooidens sammansättning till en tidsskala och därmed olika processer. Detta är dock utanför ramen för detta examensarbete.

## 7. Tackord

Jag vill tacka min handledare Mikael Calner för att ha föreslagit detta intressanta projekt och för att ha hjälpt mig under resans gång. Jag vill också tacka Carl Alwmark för att ha hjälpt mig under SEM samt Tomas Naeraa för LA-ICP-MS-analysen.

## 8. Referenser

- Beaupré, S. R., Roberts, M. L., Burton, J. R. & Summons, R. E., 2015: Rapid, high-resolution <sup>14</sup>C chronology of ooids: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 159, 126-138. doi: 10.1016/j.gca.2015.03.009
- Diaz, M. R., Swart, P. K., Eberli, G. P., Oehlert, A. M., Devlin, Q., Saeid, A. & Altabet, M. A., 2015: Geochemical evidence of microbial activity within ooids: *Sedimentology* 62, 2090-2112. doi: 10.1111/sed.12218
- Diaz, M. R., Van Norstrand, J. D., Eberli, G. P., Piggot, A. M., Zhou, J. & Klaus, J. S., 2014: Functional gene diversity of oolitic sands from Great Bahama Bank: *Geobiology* 12, 231-249. doi: 10.1111/gbi.12079
- Edgcomb, V. P., Bernhard, J. M., Beaudoin, D., Pruss, S., Welander, P. V., Schubotz, F., Mehay, S., Gillespie, A. L. & Summons, R. E., 2013: Molecular indicators of microbial diversity in oolitic sands of Highborne Cay, Bahamas: *Geobiology* 11, 234-251. doi: 10.1111/gbi.12029
- Harris, P. M. M., Purkis, S. J., Ellis, J., Swart, P. K., Reijmer, J. J. G. & Porta, G. D., 2015: Mapping bathymetry and depositional facies on Great Bahama Bank: *Sedimentology* 62, 566-589. doi: 10.1111/sed.12159
- Hearty, P. J., 1998: The geology of Eleuthera Island, Bahamas: A Rosetta stone of quaternary stratigraphy and sea-level history.
- Kindler, P. & Hearty, P. J., 1996: Carbonate petrography as an indicator of climate and sea-level changes - new data from Bahamian Quaternary units.
- Macintyre, I. G., Prufert-Bebout, L. & Reid, R. P., 2000: The role of endolithic cyanobacteria in the formation of lithified laminae in Bahamian stromatolites: *Sedimentology* 47, 915-921.
- Major, R. P., Bebout, D. G. & Harris, P. M., 1996: Recent evolution of a Bahamian ooid shoal Effects of Hurricane Andrew.
- Myroie, J. E. & Carew, J. L., 1997: Geology of the Bahamas.
- O'reilly, S. S., Mariotti, G., Winter, A. R., Newman, S. A., Matys, E. D., Mcdermott, F., Pruss, S. B., Bosak, T., Summons, R. E. & Klepac-Ceraj, V., 2017: Molecular biosignatures reveal common benthic microbial sources of organic matter in ooids and grapestones from Pigeon Cay, The Bahamas: *Geobiology* 15, 112-130. doi: 10.1111/gbi.12196
- Rankey, E. C., 2013: Contrasts between wave- and tide-dominated oolitic systems: Holocene of Crooked-Acklins Platform, southern Bahamas: *Facies* 60, 405-428. doi: 10.1007/s10347-013-0385-x
- Rankey, E. C., Riegl, B. & Steffen, K., 2006: Form, function and feedbacks in a tidally dominated ooid shoal, Bahamas: *Sedimentology* 53, 1191-1210. doi: 10.1111/j.1365-3091.2006.00807.x
- Ruff, T. A., 2015: The humanitarian impact and implications of nuclear test explosions in the Pacific region: *International Review of the Red Cross* 97, 775-813. doi: 10.1017/S1816383116000163
- Sealey, N. E., 2006: Bahamian landscapes. an introduction to the geology and physical geography of the Bahamas. Oxford Macmillan Education 2006
- Seibold, E. & Berger, W. H., 1982: The sea floor : an introduction to marine geology. Berlin : New York : Springer, 1982.
- Simone, L., 1981: Ooids; a review: *Earth-Science Reviews* 16, 319-355.
- Steadman, D. W., Albury, N. A., Maillis, P., Mead,

- J. I., Slapcinsky, J., Krysko, K. L., Singleton, H. M. & Franklin, J., 2014: Late-Holocene faunal and landscape change in the Bahamas: *The Holocene* 24, 220-230. doi: 10.1177/0959683613516819
- Turpin, M., Emmanuel, L., Reijmer, J. J. G. & Renard, M., 2011: Whiting-related sediment export along the Middle Miocene carbonate ramp of Great Bahama Bank: *International Journal of Earth Sciences* 100, 1875-1893. doi: DOI: 10.1007/s00531-010-0627-x.
- Xingjian, L., Zhongwei, L., Miraldo, P., Kai, Z. & Yusheng, S., 2016: A framework to calibrate the scanning electron microscope under variational magnifications: *IEEE Photonics Technology Letters* 28, 1715-1718. doi: DOI: 10.1109/LPT.2016.2522758.
- Yoshikazu, Y., Satoshi, F., Ayano, T., Yoshiyuki, K. & Akihiko, S., 2016: Histopathological localization of cadmium in rat placenta by LA-ICP-MS analysis: *Journal of Toxicologic Pathology* 29, 279-283. doi: 10.1293/tox.2016-0022

## Bilaga 1

LA-ICP-MS metodologi, Lunds universitet.

<b>Laboratory &amp; Sample Preparation</b>	
Laboratory name	Department of geology LA-ICP-MS laboratory
Sample type / mineral	Calcite
Sample preparation	Polished epoxy mounts
Imaging	
<b>Laser ablation system</b>	
Make, Model & type	Photon machines, Analyte G2 excimer laser
Ablation cell & volume	HelEx 2 sample cell
Laser wavelength	193 nm
Pulse width	<4 ns
Fluence	2 J/cm <sup>2</sup>
Repetition rate	7 Hz (mapping 8 Hz)
Spot size	7x50 µm
Sampling mode / pattern	7x50 µm line scan
Carrier gas	He and N <sub>2</sub> . Ar make-up gas combined using a Y-connector down-stream from sample chamber.
Background collection	20 seconds
Scanning speed	7 µm/s (mapping 8 µm/s)
Wash-out delay	10 seconds
Cell carrier gas flow	0.75 l/min He and 4ml/min N <sub>2</sub>
<b>ICP-MS Instrument</b>	
Make, Model & type	Bruker Aurora Elite Quadrupole ICP-MS
Sample introduction	Via conventional tubing with insert "squid"
RF power	1300 W
Make-up gas flow	0.95 l/min Ar
Detection system	Single collector discrete dynode electron multiplier or DDEM
Masses measured (dwell time in milliseconds profile/mapping)	Mg <sup>24</sup> (10/15), Ca <sup>43</sup> (8/10), Zn <sup>64</sup> (20/no), Sr <sup>88</sup> (5/no), Ba <sup>138</sup> (15/15), Pb <sup>208</sup> (40/40), U <sup>238</sup> (25/25)
Total scan time profile/mapping	150/130 milliseconds
<b>Data Processing</b>	
Gas blank	20-40 second
Calibration strategy	USGS reference material - MACS3
Internal standard	Ca <sup>43</sup> with following concentrations: MACS3 (37.7 wt. %) and ootide (38 wt. %)
Reference Material info	GeoRem ( <a href="http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/">http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/</a> )
Data processing	lolite software (Paton et al. 2011, Journal of Analytical Atomic Spectrometry 26, 2508-2518.



467. Olsson, Andreas, 2016: Metamorphic record of monazite in aluminous migmatitic gneisses at Stensjöstrand, Sveconorwegian orogen. (45 hp)
468. Liesirova, Tina, 2016: Oxygen and its impact on nitrification rates in aquatic sediments. (15 hp)
469. Perneby Molin, Susanna, 2016: Embryologi och tidig ontogeni hos mesozoiska fisködlor (Ichthyopterygia). (15 hp)
470. Benavides Höglund, Nikolas, 2016: Digitization and interpretation of vintage 2D seismic reflection data from Hanö Bay, Sweden. (15 hp)
471. Malmgren, Johan, 2016: De mellankambriska oelandicuslagren på Öland - stratigrafi och facietyper. (15 hp)
472. Fouskopoulos Larsson, Anna, 2016: XRF -studie av sedimentära borrhälskärnor - en metodikstudie av programvarorna Q-spec och Tray-sum. (15 hp)
473. Jansson, Robin, 2016: Är ERT och Tidsdomän IP potentiella karteringsverktyg inom miljögeologi? (15 hp)
474. Heger, Katja, 2016: Makrofossilanalys av sediment från det tidig-holocena undervattenslandskapet vid Haväng, östra Skåne. (15 hp)
475. Swierz, Pia, 2016: Utvärdering av vattenkemisk data från Borgholm kommun och dess relation till geologiska förhållanden och markanvändning. (15 hp)
476. Mårdh, Joakim, 2016: WalkTEMundersökning vid Revingehed provpumpningsanläggning. (15 hp)
477. Rydberg, Elaine, 2016: Gummigranulat - En litteraturstudie över miljö- och hälsopåverkan vid användandet av gummigranulat. (15 hp)
478. Björnfors, Mark, 2016: Kusterosion och äldre kustdyners morfologi i Skälderviken. (15 hp)
479. Ringholm, Martin, 2016: Klimatutlöst matbrist i tidiga medeltida Europa, en jämförande studie mellan historiska dokument och paleoklimatarkiv. (15 hp)
480. Teilmann, Kim, 2016: Paleomagnetic dating of a mysterious lake record from the Kerguelen archipelago by matching to paleomagnetic field models. (15 hp)
481. Schönström, Jonas, 2016: Resistivitetsoch markradarmätning i Ängelholmsområdet - undersökning av korrosiva markstrukturer kring vattenledningar. (15 hp)
482. Martell, Josefin, 2016: A study of shockmetamorphic features in zircon from the Siljan impact structure, Sweden. (15 hp)
483. Rosvall, Markus, 2016: Spår av himlakroppskollisioner - bergarter i nedslagskratrar med fokus på Mien, Småland. (15 hp)
484. Olausson, My, 2016: Resistivitets- och IPmätningar på den nedlagda deponin Gustavsält i Halmstad. (30 hp)
485. Plan, Anders, 2016: Markradar- och resistivitetmätningar – undersökningar utav korrosionsförhöjande markegenskaper kring fjärrvärmeledningar i Ängelholm. (15 hp)
486. Jennerheim, Jessica, 2016: Evaluation of methods to characterise the geochemistry of limestone and its fracturing in connection to heating. (45 hp)
487. Olsson, Pontus, 2016: Ekologiskt vatten från Lilla Klåveröd: en riskinventering för skydd av grundvatten. (15 hp)
488. Henriksson, Oskar, 2016: The Dynamics of Beryllium 10 transport and deposition in lake sediments. (15 hp)
489. Brådenmark, Niklas, 2016: Lower to Middle Ordovician carbonate sedimentology and stratigraphy of the Pakri peninsula, north-western Estonia. (45 hp)
490. Karlsson, Michelle, 2016: Utvärdering av metoderna DCIP och CSIA för identifiering av nedbrytningszoner för klorerade lösningsmedel: En studie av Färgaren 3 i Kristianstad. (45 hp)
491. Elali, Mohammed, 2016: Flygsanddyners inre uppbyggnad – georadarundersökning. (15 hp)
492. Preis-Bergdahl, Daniel, 2016: Evaluation of DC Resistivity and Time-Domain IP Tomography for Bedrock Characterisation at Önnestöv, Southern Sweden. (45 hp)
493. Kristensson, Johan, 2016: Formation evaluation of the Jurassic Stø and Nordmela formations in exploration well 7220/8-1, Barents Sea, Norway. (45 hp)
494. Larsson, Måns, 2016: TEM investigation on Challapampa aquifer, Oruro Bolivia. (45 hp)
495. Nylén, Fredrik, 2017: Utvärdering av borrhålskartering avseende kalksten för industriella ändamål, File Hajdarbrottet, Slite, Gotland. (45 hp)
496. Mårdh, Joakim, 2017: A geophysical survey (TEM; ERT) of the Punata alluvial fan, Bolivia. (45 hp)
497. Skoglund, Wiktor, 2017: Provenansstudie av detritala zirkoner från ett guldförande alluvium vid

- Ravlunda skjutfält, Skåne. (15 hp)
498. Bergcrantz, Jacob, 2017: Ett fönster till Kattegatts förflutna genom analys av bottenlevande foraminiferer. (15 hp)
499. O'Hare, Paschal, 2017: Multiradionuclide evidence for an extreme solar proton event around 2610 BP. (45 hp)
500. Goodship, Alastair, 2017: Dynamics of a retreating ice sheet: A LiDAR study in Värmland, SW Sweden. (45 hp)
501. Lindvall, Alma, 2017: Hur snabbt påverkas och nollställs luminiscenssignaler under naturliga ljusförhållanden? (15 hp)
502. Sköld, Carl, 2017: Analys av stabila isotoper med beräkning av blandningsförhållande i ett grundvattenmagasin i Älvkarleby-Skutskär. (15 hp)
503. Sällström, Oskar, 2017: Tolkning av geofysiska mätningar i hammarborrhål på södra Gotland. (15 hp)
504. Ahrenstedt, Viktor, 2017: Depositional history of the Neoproterozoic Visingsö Group, south-central Sweden. (15 hp)
505. Schou, Dagmar Juul, 2017: Geometry and faulting history of the Long Spur fault zone, Castle Hill Basin, New Zealand. (15 hp)
506. Andersson, Setina, 2017: Skalbärande marina organismer och petrografi av tidigcampanska sediment i Kristianstadsbassängen – implikationer på paleomiljö. (15 hp)
507. Kempengren, Henrik, 2017: Föroreningsspredning från kustnära deponi: Applicering av Landsim 2.5 för modellering av lakvattentransport till Östersjön. (15 hp)
508. Ekborg, Charlotte, 2017: En studie på samband mellan jordmekaniska egenskaper och hydrodynamiska processer när erosion påverkar släntstabiliteten vid ökad nederbörd. (15 hp)
509. Silvé, Björn, 2017: LiDARstudie av glaciala landformer sydväst om Söderåsen, Skåne, Sverige. (15 hp)
510. Rönning, Lydia, 2017: Ceratopsida dinosauriers migrationsmönster under krittiden baserat på paleobiogeografi och fylogeni. (15 hp)
511. Engleson, Kristina, 2017: Miljökonsekvensbeskrivning Revinge brunnsfält. (15 hp)
512. Ingered, Mimmi, 2017: U-Pb datering av zirkon från migmatitisk gnejs i Delsjöområdet, Idefjordenterängen. (15 hp)
513. Kervall, Hanna, 2017: EGS - framtidens geotermiska system. (15 hp)
514. Walheim, Karin, 2017: Kvartsmineralogins betydelse för en lyckad luminiscensdatering. (15 hp)
515. Aldenius, Erik, 2017: Lunds Geotermisystem, en utvärdering av 30 års drift. (15 hp)
516. Aulin, Linda, 2017: Constraining the duration of eruptions of the Rangitoto volcano, New Zealand, using paleomagnetism. (15 hp)
517. Hydén, Christina Engberg, 2017: Drumlinerna i Löberöd - Spår efter flera isrörelseriktningar i mellersta Skåne. (15 hp)
518. Svantesson, Fredrik, 2017: Metodik för kartläggning och klassificering av erosion och släntstabilitet i vattendrag. (45 hp)
519. Stjern, Rebecka, 2017: Hur påverkas luminiscenssignaler från kvarts under laboratorieförhållanden? (15 hp)
520. Karlstedt, Filippa, 2017: P-T estimation of the metamorphism of gabbro to garnet amphibolite at Herrestad, Eastern Segment of the Sveconorwegian orogen. (45 hp)
521. Önnervik, Oscar, 2017: Ooider som naturliga arkiv för förändringar i havens geokemi och jordens klimat. (15 hp)



# LUNDS UNIVERSITET

Geologiska institutionen  
Lunds universitet  
Sölvegatan 12, 223 62 Lund