

## Streszczenia rozprawy doktorskiej mgr inż. Alicji Wudarskiej

*Exploring history of the early Archean Isua supracrustal belt (SW Greenland)  
by investigation of H and Cl isotopes in apatite*

*Badania wczesnoarchaicznej formacji geologicznej Isua (płd.-zach. Grenlandia)  
w oparciu o analizy izotopów H i Cl w apatycie*

Supervisor (Promotor):

Prof. dr hab. Ewa Słaby

Institute of Geological Sciences, Polish Academy of Sciences, Warsaw

Assistant Supervisor (Promotor pomocniczy):

Dr Michael Wiedenbeck

GFZ German Research Centre for Geosciences, Potsdam

### Abstract

Geochemical studies of the oldest rock formations help us to understand the environmental conditions of the early Earth, which have evolved over time and made it possible for life to emerge, survive and develop. The Isua supracrustal belt (SW Greenland; >3.7 Ga; e.g. Black *et al.* 1971) is one of few remaining geological formations which consist of Precambrian metasedimentary and metavolcanic units. These rocks contain abundant, volatile-rich apatite crystals. The hydrogen and chlorine isotope compositions of apatite have been intensively studied in lunar and Martian materials (e.g., Sharp *et al.* 2010, Tartèse *et al.* 2014, Bellucci *et al.* 2017), providing information on the origin and evolution of volatiles (including water) within the solar system. Such isotope data, however, is scarce for terrestrial apatite samples (Morton and Catanzaro 1964, Nadeau *et al.* 1999, Kusebauch *et al.* 2015). In particular, no study to date had examined H and Cl isotopes in apatite from the Isua supracrustal belt. Therefore, the main objective of this thesis was to describe in detail the volatile compositions and their evolution in apatite crystals from banded iron formations (BIFs), metacarbonates and mafic dykes sampled in the Isua belt. The isotope data (D/H and  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ ) collected using secondary ion mass spectrometry (SIMS) was combined with information on

chemical composition and crystal homogeneity of apatite (e.g., microdomain textures and microinclusions), which was obtained using complementary analytical techniques: electron probe microanalysis, laser ablation ICP-MS, transmission electron microscopy, and cathodoluminescence imaging, and spectroscopy.

The results described in this thesis suggest that these isotope measurements are rather challenging to apply to overprinted apatite crystals from Archean rocks. Moreover, recent experimental work on apatite (Higashi *et al.* 2017) suggests that the hydrogen isotopes easily undergo exchange processes, which makes them a dubious tool for exploration of the early Earth's history. In contrast, the chlorine isotope signatures to some extent reflect a degree of secondary alteration of apatite crystals; however, they do not unambiguously identify the origin of a crystal, nor can they be used as the only tool to trace back through a multistage metamorphism. Therefore, my conclusion is that the chlorine isotope signatures of apatite would be more appropriate for studies of less altered rock formations and primordial extraterrestrial materials rather than vastly overprinted Archean formations. Additional geochronological data from Isua apatite would be crucial for assessing the time and sequence of the secondary processes and such data could help draw more specific conclusions from the isotope data collected within this study. Moreover, the oxygen isotope measurements of apatite could shed light on the extent of secondary overprint, especially related to the exposure of apatite to CO<sub>2</sub>-rich hydrothermal fluids, and provide clarification on the variable  $\delta^{37}\text{Cl}_{\text{SMOC}}$  signatures of apatite from the Isua BIFs.

Despite the great efforts made to collect high quality data using SIMS, the  $\delta^{37}\text{Cl}_{\text{SMOC}}$  values of Isua apatite crystals could only be partially correlated with their chemical compositions (e.g., REE, F-Cl-OH). Nonetheless, all data obtained in this study – H and Cl isotopes, major and trace element compositions, and micron-scale imaging – suggest that the secondary processes, which influenced metasedimentary and metavolcanic rocks in Isua, occurred at variable spatial (micro-) scale. This should be focus of any search for ancient biological processes in highly metamorphosed early Archean formations.

The key contribution of this work is the foundations it offers for future chlorine isotope studies. Prior to the SIMS data acquisition it was necessary to develop a suite of reference samples closely matching the chemical composition of the studied apatite samples, which were crucial to address matrix-dependent isotope mass fractionation of SIMS measurements. Therefore, a key by-product of this dissertation is the characterization of six new reference materials for chlorine isotope analysis, which will support the scientific community over decades to come (Wudarska *et al.* submitted).

## Streszczenie

Przedmiotem rozprawy jest zastosowanie badań izotopów wodoru i chloru w minerałach z grupy apatyty  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{Cl},\text{OH})_2$  do rekonstrukcji procesów geochemicznych, które ukształtowały środowisko abiotyczne we wczesnoarchaicznej formacji geologicznej Isua w południowo-zachodniej Grenlandii. Praca skupia się w głównej mierze na charakterystyce substancji lotnych oraz procesach ich ewolucji: od pierwotnego wbudowania w strukturze fosforanu wapnia, poprzez wtórną wymianę, aż do finalnego produktu, który obserwujemy obecnie.

Badania geochemiczne najstarszych utworów skalnych są źródłem wiedzy na temat warunków środowiska w początkowym okresie istnienia Ziemi, w którym następnie powstało i rozwijało się życie. Jednym z nich jest Isua – jednostka geologiczna datowana na co najmniej 3,7 mld lat (np. Black *et al.* 1971), w skład której wchodzi rzadko występujące utwory wulkaniczno-osadowe, w tym wstęgowe rudy żelaziste (BIF, od ang. *banded iron formation*). Skały te są wzbogacone w minerały akcesoryczne z grupy apatyty, które zawierają substancje lotne: F, Cl i OH (np. Lepland *et al.* 2002). Szczegółowe badania tych składników (m.in. pomiary izotopów wodoru i chloru) w apatytyce z próbek księżycowych i meteorytowych dostarczają informacji na temat pochodzenia i ewolucji substancji lotnych w Układzie Słonecznym (np. Sharp *et al.* 2010, Tartèse *et al.* 2014, Bellucci *et al.* 2017). Dotychczasowe prace badawcze nie obejmowały jednak analizy materiału pochodzenia ziemskiego, który mógłby być źródłem podobnej wiedzy o początkach dziejów Ziemi. Dlatego celem tej rozprawy było wykorzystanie kryształów apatyty z utworów wulkaniczno-osadowych formacji Isua oraz ich składu izotopowego (H i Cl) do badań procesów kształtujących Ziemię w Archaiku. Materiałem badawczym, na którym została oparta niniejsza praca, są kryształy z próbek skalnych reprezentujących wstęgowe rudy żelaziste, metacerty, skały metawęglanowe (ang. *metacarbonates*) i intruzje maficzne.

Rozprawa opiera się na dwóch publikacjach naukowych dotyczących następujących głównych zagadnień: 1) zastosowania sygnatury izotopowej wodoru (D/H) w apatytyce z Isui do charakterystyki źródeł pochodzenia substancji lotnych (w tym wody) we wczesnym Archaiku oraz 2) zastosowania izotopów chloru ( $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ ) do identyfikacji i charakterystyki procesów przeobrażeń apatyty z formacji Isua.

Pierwsze zagadnienie zostało szczegółowo omówione w artykule pt. *Halogen chemistry and hydrogen isotopes of apatite from the >3.7 Ga Isua supracrustal belt, SW Greenland* (Wudarska *et al.* 2018). Praca ta przedstawia wyniki pomiarów zawartości pierwiastków głównych, w tym składników lotnych (F, Cl i OH), wykonanych przy użyciu mikros sondy elektronowej (EPMA) oraz zawartości pierwiastków ziem rzadkich (REE) określonych metodą ablacji laserowej połączonej ze spektrometrią mas plazmy indukcyjnie sprzężonej (LA-ICP-

MS). Dane te posłużyły do oceny stopnia zmian metamorficznych i metasomatycznych, którym uległy kryształy apatyty z formacji Isua. Na tej podstawie wydzielono następnie grupy kryształów o różnej genezie: osadowej, metasomatycznej lub magmowej. Stosunki izotopów wodoru D/H zostały zmierzone *in situ* przy użyciu spektrometrii mas jonów wtórnych (SIMS), a następnie porównane z pochodzeniem badanych kryształów. Rezultaty przeprowadzonych badań wskazały na istotne przeobrażenia apatyty, które spowodowały w nim wymianę izotopów wodoru, uniemożliwiając w tym przypadku określenie pierwotnej sygnatury izotopowej hydrosfery Archaiku i wnioskowanie na temat pochodzenia wody. Ponadto znaczne zróżnicowanie zawartości składników głównych i śladowych sugeruje, że procesy wtórne były niejednorodne i z różną intensywnością oddziaływały na skały w Isui. Stosunki izotopów D/H w apatytyce magmowym pochodzącym z intruzji maficznej były zbliżone do wartości oznaczonych w kryształach apatyty o podobnej genezie opisywanych w innych pracach (np. Nadeau *et al.* 1999). Nie jest jednak pewne, czy oznaczone sygnatury są pierwotne czy wtórne, gdyż intruzje maficzne, tak jak większość innych utworów w Isui, noszą ślady metamorfizmu.

Drugie zagadnienie zostało przedstawione w artykule pt. *Chlorine isotope composition of apatite from the >3.7 Ga Isua Supracrustal Belt, SW Greenland* (Wudarska *et al.* 2020). Praca ta stanowi kontynuację badań omówionych w pierwszym artykule. Jej celem było rozwinięcie opisu procesów wtórnych, którym uległy skały osadowe formacji Isua po ich utworzeniu w okresie wczesnoarchaicznym. Utwory tej jednostki geologicznej są od ponad 30 lat intensywnie badane pod względem śladów pojawienia się życia na Ziemi. Dogłębne poznanie historii geochemicznej obszaru (również w mikro- i nanoskali) jest niezbędne w tego typu rozważaniach do odróżnienia świadectwa obecności życia od produktów wtórnych przeobrażeń. Zastosowanie pomiaru izotopów chloru do określenia stopnia przemian metasomatycznych apatyty zostało wstępnie udokumentowane w literaturze (Kusebauch *et al.* 2015), dlatego w tej pracy analiza stosunków  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  przy użyciu SIMS stanowiła główne narzędzie do opisu procesów zapisanych w skałach Isui. Dodatkowe informacje na temat jednorodności kryształów zostały zebrane przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) i badań katodo-luminescencyjnych (CL). W przebadanych próbkach stwierdzono ślady świadczące o znacznych przeobrażeniach apatyty, m.in. niejednorodną dystrybucję jonów  $\text{Mn}^{2+}$ , które stanowią w tym przypadku główne centra luminescencyjne, i szereg różnorodnych, ale stosunkowo nielicznych nanoinkluzyj, porów i dyslokacji. Zmierzone stosunki izotopów chloru  $\delta^{37}\text{Cl}_{\text{SMOC}}$  (wartości  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  porównane do składu wzorca *Standard Mean Ocean Chloride*) zawierają się w zakresie na tyle wąskim, że ich powiązanie z określonymi fazami wtórnych procesów okazało się niemożliwe z uwagi na wieloetapową historię formacji geologicznej, w której powstały badane kryształy. Ponadto próbki apatyty pochodzące

z różnych źródeł, np. wchodzące w skład BIF lub obecne w intruzji maficznej, cechują się podobną sygnaturą  $\delta^{37}\text{Cl}_{\text{SMOC}}$ , utrudniając jednoznaczną interpretację wyników.

Mimo że wcześniejsze prace dotyczące wykorzystania izotopów H i Cl dostarczyły nowych informacji na temat pochodzenia i ewolucji substancji lotnych w Układzie Słonecznym, wyniki analiz opisane w niniejszej rozprawie oraz najnowsza literatura tematu (np. Higashi *et al.* 2017) wskazują, że – z uwagi na podatność składników lotnych H i Cl na procesy wymiany i dyfuzji – interpretacja sygnatur izotopowych dla skał silnie przeobrażonych jest niejednoznaczna i wymaga pozyskania dodatkowych informacji, np. z zakresu geochronologii. Dotychczasowe dane prowadzą do wniosku, że izotopy chloru lepiej odzwierciedlają procesy, które ukształtowały środowisko abiotyczne w początkowych dziejach Ziemi, niż izotopy wodoru zmierzone w tym samym materiale badawczym. Zróżnicowane sygnatury  $\delta^{37}\text{Cl}_{\text{SMOC}}$  mogły być częściowo skorelowane ze składem chemicznym (m.in. REE i F-Cl-OH) kryształów apatyty. Niemniej, ze względu na stosunkowo małą zmienność izotopów Cl w warunkach ziemskich i dodatkowe ograniczenia analityczne metod izotopowych rozkładanie zebranych danych na części pierwsze mogłoby doprowadzić do nadinterpretacji. Bardziej pomocne w wyciągnięciu sprecyzowanych wniosków powinny być dane na temat izotopów tlenu ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ;  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ ), które w połączeniu z datowaniem mogłyby dostarczyć informacji m.in. na temat przeobrażeń metasomatycznych, których wtórnym produktem są minerały węglanowe towarzyszące kryształom apatyty (Wudarska *et al.* in preparation).

Istotnym wnioskiem z badań będących przedmiotem rozprawy jest to, że wyniki analiz chemicznych i izotopowych apatyty wskazują na bardzo zróżnicowane procesy geochemiczne o zasięgu lokalnym oddziaływujące w nierównym stopniu na skały wulkaniczno-osadowe Isui. Jednym z przykładów może być odmienna sygnatura REE dla apatyty w dwóch próbkach BIF pobranych w odległości kilku metrów. Miejsce poboru i cechy makroskopowe obu skał początkowo nie wskazywały, że mogłyby one zawierać kryształy apatyty o odmiennej genezie: osadowej i metasomatycznej. Obserwacje te prowadzą również do konkluzji, że rozważania na temat śladów życia w zmetamorfizowanych utworach archaicznych powinny być każdorazowo poprzedzone szczegółową analizą lokalnych warunków paleośrodowiska.

Badania przeprowadzone przy realizacji niniejszej pracy przyczyniły się również do szczegółowego opracowania metody analiz izotopów chloru przy użyciu SIMS oraz doboru i charakterystyki odpowiednich materiałów odniesienia, co znacznie podnosi jakość takich analiz. W efekcie szczegółowo opisano sześć nowych wzorców o różnych proporcjach F-Cl-OH, które zostaną udostępnione społeczności naukowej na potrzeby przyszłych projektów badawczych opartych na analizach izotopów chloru w apatyty (Wudarska *et al.* submitted).

## References

- Bellucci J.J., Whitehouse M.J., John T., Nemchin A.A., Snape J.F., Bland P.A. and Benedix G.K., 2017. Halogen and Cl isotopic systematics in Martian phosphates: Implications for the Cl cycle and surface halogen reservoirs on Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, 458, 192–202.
- Black L.P., Gale N.H., Moorbath S., Pankhurst R.J. and McGregor V.R., 1971. Isotopic dating of very early Precambrian amphibolite facies gneisses from the Godthaab district, West Greenland. *Earth and Planetary Science Letters*, 12, 245–259.
- Higashi Y., Itoh S., Hashiguchi M., Sakata S., Hirata T., Watanabe K. and Sakaguchi I., 2017. Hydrogen diffusion in the apatite-water system: Fluorapatite parallel to the c-axis. *Geochemical Journal*, 51, 115–122.
- Kusebauch C., John T., Whitehouse M.J. and Engvik A.K., 2015. Apatite as probe for the halogen composition of metamorphic fluids (Bamble Sector, SE Norway). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 170, 34.
- Lepland A., Arrhenius G. and Cornell D., 2002. Apatite in early Archean Isua supracrustal rocks, southern West Greenland: its origin, association with graphite and potential as a biomarker. *Precambrian Research*, 118, 221–241.
- Morton R.D. and Catanzaro E.J., 1964. Stable chlorine isotope abundances in apatites from Ødegårdens verk, Norway. *Norsk Geologisk Tidsskrift*, 44, 307–313.
- Nadeau S.L., Epstein S. and Stolper E., 1999. Hydrogen and carbon abundances and isotopic ratios in apatite from alkaline intrusive complexes, with a focus on carbonatites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 1837–1851.
- Sharp Z.D., Shearer C.K., McKeegan K.D., Barnes J.D. and Wang Y.Q., 2010. The chlorine isotope composition of the moon and implications for an anhydrous mantle. *Science*, 329, 1050–1053.
- Tartèse R., Anand M., Joy K.H. and Franchi I.A., 2014. H and Cl isotope systematics of apatite in brecciated lunar meteorites Northwest Africa 4472, Northwest Africa 773, Sayh al Uhaymir 169, and Kalahari 009. *Meteoritics & Planetary Science*, 49, 2266–2289.
- Wudarska A., Wiedenbeck M., Słaby E., Lepland A., Birski Ł., Simon K., 2018. Halogen chemistry and hydrogen isotopes of apatite from the >3.7 Ga Isua supracrustal belt, SW Greenland. *Precambrian Research*, 310, 153–164.
- Wudarska A., Słaby E., Wiedenbeck M., Birski Ł., Wirth R., Götze J., Lepland A., Kusebauch C., Kocjan I., 2020. Chlorine isotope composition of apatite from the >3.7 Ga Isua supracrustal belt, SW Greenland. *Minerals*, 10, 27.
- Wudarska A., Słaby E., Wiedenbeck M., Barnes J.D., Bonifacie M., Sturchio N.C., Bardoux G., Couffignal F., Glodny J., Heraty L., John T., Kusebauch C., Mayanna S., Wilke F. and Deput E. Inter-laboratory characterisation of apatite reference materials for chlorine isotope analysis. *Manuscript submitted to Geostandards and Geanalytical Research*.
- Wudarska A., Wiedenbeck M., Słaby E., Harris C., Joachimski M.M., Lécuyer C., MacLeod K., Pack A., Vennemann T., Lempart M., Couffignal F., Glodny J., Kusebauch C., Rocholl A., Spier L., Sun Y., Wilke F. Inter-laboratory characterisation of apatite reference materials for oxygen isotope analysis. *Manuscript in preparation*.