

Kvantitativna i izotopna geokemija (1)

Uvod

Geokemijski sustavi

—

Kemijski elementi:

zastupljenost, porijeklo, klasifikacija

Doc. dr. sc. Zorica Petrinec
ak. god. 2020./2021.

Uvod

- geokemija = **kemija** Zemlje
- znanstvena disciplina koja se bavi relativnom zastupljenošću, raspodjelom i migracijom kemijskih elemenata i njihovih izotopa u Zemlji
- Zemlja - sastavljena od kemijskih elemenata → svi geološki materijali mogu se promotriti s kemijskog aspekta
- bavi se primjenom kemije u svim aspektima geologije

- Zemlja = zatvoreni **sustav** u kojem dolazi do kruženja materijala i energije između nekoliko specifičnih sustava ili sfera koje se međusobno prožimaju:
 - geosfera
 - atmosfera
 - hidrosfera
 - biosfera

Geosfera

- sastoji se od krutog, anorganskog materijala koji čini osnovu Zemljinog sustava; vrlo heterogenog sastava
- uključuje elemente koji grade atome, koji zatim grade minerale i stijene

- sastoji se od litosfere i Zemljine krute unutrašnjosti izgrađene od sfera ili lupina:
 - unutarnja jezgra (kruta Fe-bogata, $r=1216$ km)
 - vanjska jezgra (rastaljena, metalna, debljina: 2270 km)
 - plašt (kruti stjenjski omotač, debljina: 2885 km)
 - uključuje i plastični, viskozni gornji dio koji može "teći" - astenosfera
 - litosfera/kora - Zemljina "koža", različite debljine - obuhvaća gornji dio astenosfere i koru (oceansku i kontinentsku)

- iako se sastoji od krutog materijala, ovaj sustav je izrazito dinamičan (litosferna kretanja = tektonika ploča i plaštna strujanja)

Atmosfera

- plinoviti omotač koji obavija Zemljinu površinu
- bitno jednostavnijeg sastava od geosfere
- prosječni sastav elementarnih plinova (volumno): $N_2=78\%$, $O_2=21\%$, $Ar=0.93\%$, $CO_2=0.035\%$, ostalo (uključujući vodenu paru) = u tragovima
- građa: troposfera - stratosfera - mezosfera - termosfera - magnetosfera

- osim ključne uloge za život na Zemlji, u interakciji sa Sunčevom energijom kao egzogenim čimbenikom uvjetuje postojanje klimatskih sustava i različitih tipova vremena

- geokemijski značaj: uključena u stalnu izmjenu tvari s litosferom, hidrosferom i biosferom

Hidrosfera

- Zemljine vode - podzemne, površinske, te voda zarobljena u ledu i ledenjacima
- oceani = 71% Z. površine = 97% Z. vode
- kruženje vode: evaporacija → precipitacija → djelomična infiltracija → otjecanje

5

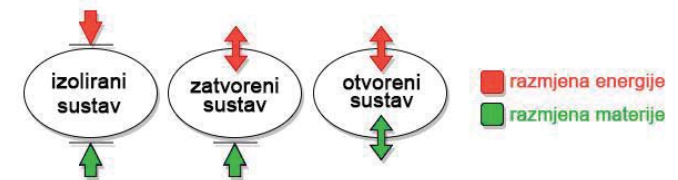
Biosfera

- sva živa tvar i stanična tkiva na Z., svi mikroskopski do makroskopski životni oblici
- život na planetu - koncentriran u najgornjim slojevima Zemlje, uključujući i atmosferu

6

Geokemijski sustavi

- **sustav** (u geokemijskom kontekstu) = dio Svemira koji je od posebnog interesa za naš promatrani problem, svejedno da li se radi o pojedinačnoj mineralnoj čestici ili cijelom Sunčevom sustavu
- rezultati geokemijskog istraživanja - ovisit će o tome kako je definiran sustav koji promatramo → potrebno definirati **granice** sustava
- tri osnovna tipa sustava, definirana stanjem na svojim granicama:
 - izolirani sustavi
 - zatvoreni sustavi
 - otvoreni sustavi



Sl. 1. Usporedba geokemijskih sustava na temelju razlike u stanju na granicama sustava.

7

Izolirani sustavi

- ne mogu izmjenjivati **materijal niti energiju** sa svojom okolinom odnosno onime što se nalazi izvan njihovih granica

Sl. 2. Izolirani sustavi - nema razmjene materije niti energije.



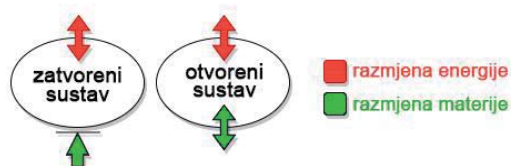
- geokemičari često rade pod **pretpostavkom** da je sustav koji promatraju **izoliran** - tada je lakše (matematički i fizički) pratiti stanje tog sustava, ukoliko se može zamisliti da oko njega postoji dobro definirani zid
- **teorijsko** postojanje izoliranih sustava omogućava nam da definiramo granice ponašanja osnovnih termodinamskih sustava
- u stvarnosti potpuno izolirani sustavi **ne mogu** postojati:
 - zato što ne postoje savršeni izolatori koji bi spriječili razmjenu energije preko granica
 - u prirodi su sustavi otvoreni ili zatvoreni

8

Zatvoreni vs. otvoreni sustavi

- **zatvoreni sustav** - može razmjenjivati energiju, ali ne i materiju, preko svojih granica
- **otvoreni sustav** - može razmjenjivati i energiju i materiju sa svojom okolinom

Sl. 3. Razlika između zatvorenog i otvorenog sustava.



- razlika otvoreni vs. zatvoreni sustav: **umjetna**, najčešće ovisi o npr. vremenskoj dimenziji promatranja sustava
- definicija promatranog sustava često će trebati uključivati **procjenu brzine prijenosa energije i/ili materije** preko granica sustava: ako su te brzine relativno **malene**, sustav se može smatrati **zatvorenim** ili **izoliranim** → zato nam je u geokemiji vrlo bitna **vremenska dimenzija** promatranja sustava

9

Opisivanje geokemijskih sustava: varijable

- većina geokemijskih sustava može se dosta široko opisati **kvalitativno**, kao nekakav općeniti "scenarij" za širu publiku kojim se želi rastumačiti kako stvari funkcioniraju
- vrijedi pravilo: ako želimo kvalitativne argumente učiniti vjerodostojnima, tada ih moramo potkrijepiti **kvantitativnim** podacima
- da bi se moglo istraživati bilo koji kemijski sustav, u prvom je koraku uvijek potrebno **identificirati** skup svojstava (varijabli) koje bi mogle biti odgovorne za potencijalno značajne promjene u promatranom sustavu
- sva **svojstva** odnosno **varijable** mogu se svrstati u dva osnovna tipa:
 - ekstenzivne varijable
 - intenzivne varijable

10

Ekstenzivne varijable

- predstavljaju **mjeru veličine ili rasprostiranja** sustava koji proučavamo
 - primjer: masa (ukoliko su sva ostala svojstva konstantna) - zato što je ona funkcija veličine sustava; isto vrijedi i za volumen
- ekstenzivne varijable mogu se zbrajati



masa

Intenzivne varijable

- njihove vrijednosti su **neovisne** o veličini promatranog sustava
 - dvije najčešće: tlak i temperatura
- geokemijske probleme je iz praktičnih razloga dobro koncipirati kao **intenzivna svojstva** - na taj način se bavimo isključivo ponašanjem sustava
 - pr. stabilnost nekog minerala u određenoj mineralnoj zajednici biti će najbolje promatrati kroz energiju po jedinici mase ili volumena



temperatura

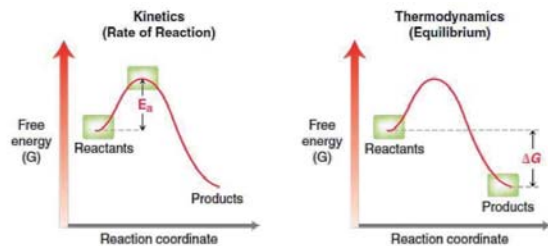
11

- ekstenzivne varijable mogu se "prevesti" u intenzivne - normaliziraju se (dijele) odgovarajućom mjerom veličine sustava
 - npr. masa sustava (ekstenzivno svojstvo) može se podijeliti njegovim volumenom (također ekstenzivno svojstvo) → kao rezultat se dobiva gustoća = stalno ista, bez obzira na veličinu sustava = intenzivno svojstvo
 - slično: masu se može množiti Avogadrovim brojem i podijeliti taj umnožak s brojem formulskih jedinica u promatranom sustavu → dobijemo molekulsku težinu spoja = intenzivno svojstvo
- općenito vrijedi: omjer dviju ekstenzivnih varijabli je intenzivna varijabla

12

Opisivanje geokemijskih sustava: termodinamika vs. kinetika

- dva su različita **seta uvjeta** pod kojima možemo proučavati neki geokemijski sustav:
 - kroz termodinamska svojstva
 - kroz kinetička svojstva
- kao geokemičari želimo utvrditi ne samo **što bi se trebalo dogoditi** u stvarnim geološkim sustavima (termodinamski pristup), već i **na koji način** će se to najvjerojatnije dogoditi (kinetički pristup) = ta dva pristupa su blisko povezana



Sl. 4. Usporedba kinetičkog i termodinamskog pristupa proučavanju geokemijskih sustava: u kinetičkom je naglasak na brzini reakcije i njenoj energetskej zahtjevnosti, dok je u termodinamičkom bitno predviđanje gdje će naš sustav završiti s promjenom parametara.

13

Kinetika

- proučavanje kinetike sustava - alternativa proučavanju termodinamskih uvjeta
- možemo proučavati svaku putanju odnosno **put** duž kojeg sustav može evoluirati između raznih stanja termodinamske ravnoteže + možemo određivati **brzine promjena** svojstava duž tih putanja
- većina geokemijskih sustava može od jednog do drugog ravnotežnog stanja ići **različitim putevima**, pri čemu će nekih od njih biti učinkovitiji od drugih
→ čest zadatak kinetičkih studija je upravo odrediti koji je od mogućih puteva evolucije sustava **dominantan**

15

Termodinamika

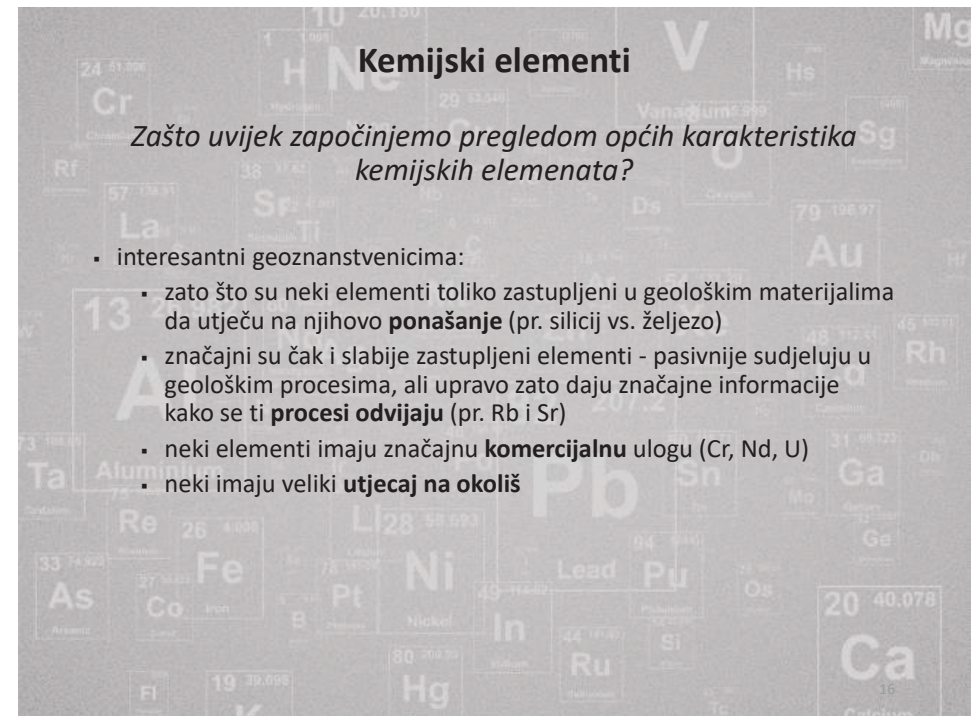
- sustav promatramo kada se on nalazi u **stanju ravnoteže**
→ posljedica: opaziva svojstva sustava ne mijenjaju se s vremenom
- ako je sustav u ravnoteži, obično se ne zamaramo time (a često i ne možemo lako utvrditi) kako je sustav došao do tog ravnotežnog stanja
 - termodinamika nije dobar pristup ako želimo saznati nešto o povijesti evolucije promatranog sustava
- prednost** termodinamskog pristupa: korištenjem odgovarajućih **matematičkih** izraza, možemo procijeniti kako će izgledati **ravnoteža** sustava ako **promijenimo okolišne uvjete** na bilo koji način
 - korištenje termodinamskih metoda omogućava nam da mijenjamo okolišne parametre kao što su **temperatura, tlak i ukupan kemijski sastav** promatranog sustava → možemo predviđati koje će tvari biti **stabilne** i koje će biti njihove relativne količine u tom sustavu
- termodinamski pristup = može pomoći da izmjerimo **stabilnost** geokemijskog sustava i predvidimo **smjer** u kojem će se on mijenjati ukoliko se promjene okolišni parametri

14

Kemijski elementi

Zašto uvijek započinjemo pregledom općih karakteristika kemijskih elemenata?

- interesantni geoznanstvenicima:
 - zato što su neki elementi toliko zastupljeni u geološkim materijalima da utječu na njihovo **ponašanje** (pr. silicij vs. željezo)
 - značajni su čak i slabije zastupljeni elementi - pasivnije sudjeluju u geološkim procesima, ali upravo zato daju značajne informacije kako se ti **proces** odvijaju (pr. Rb i Sr)
 - neki elementi imaju značajnu **komercijalnu** ulogu (Cr, Nd, U)
 - neki imaju veliki **utjecaj na okoliš**

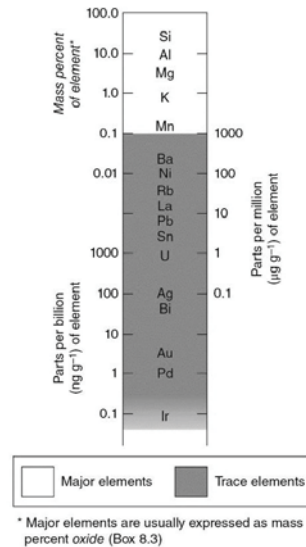


Elementi prema zastupljenosti u geološkim materijalima

- uobičajeno se dijele na glavne elemente i elemente u tragovima

Glavni elementi (*major elements*)

- njihove koncentracije u većini geoloških materijala **prelaze 0.1 tež. %**
- uglavnom: osnovni sastojci **petrogenih** minerala
- Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P
- koncentracije u silikatnim materijalima izražavaju se kao **postotni udjeli oksida**
- ponekad se za slabije zastupljene glavne elemente koristi pojam **sporedni el. (*minor elements*)** - konc. su im najčešće **ispod 1 tež. %** (od gore navedenih: Mn i P)



Sl. 5. Usporedba zastupljenosti različitih elemenata i jedinica u kojima se prikazuju njihove koncentracije. Položaj pojedinog elementa označava prosječnu koncentraciju tog elementa u kontinentskoj kori.

17

Elementi u tragovima (*trace elements*)

- njihove koncentracije u većini geoloških materijala su takve da oni **ne utječu značajno** na to koji će **mineral** kristalizirati - obično **manje od 0.1 tež. %**
- uglavnom se javljaju kao "nečistoće" u glavnim petrogenim mineralima
 - iako neki od njih grade vlastite mineral (cirkonij → cirkon, ZrSiO₄)
- zbog male zastupljenosti uobičajeno je njihove koncentracije izražavati kao **dijelove od milijun** (1 ppm = 1 μgg⁻¹) ili čak kao dijelove od milijardu (1 ppb = 1 ngg⁻¹)
- oprez: ne izražavaju se kao oksidi, već kao **koncentracija elementa!**
- razlikovanje el. u tragovima od glavnih el. na temelju njihove zastupljenosti mora biti **fleksibilno** - neki elementi će se u pojedinom tipu stijena ponašati kao glavni, a u drugom kao el. u tragu
 - pr. K: u granitu = glavi el., u peridotitu = el. u tragu

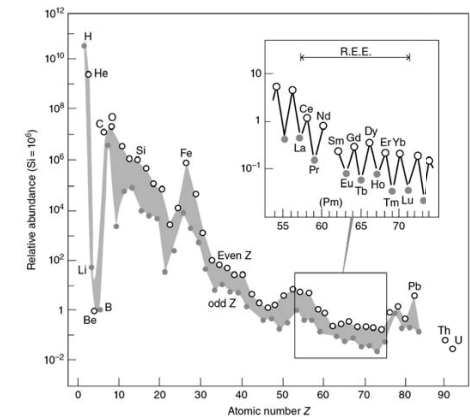
18

Porijeklo kemijskih elemenata - (vrlo) kratki podsjetnik

- većina kemijskih elemenata koji čine Zemlju nastala je za vrijeme Velikog praska (prije **13.8 mlrd godina**)
- mladi Svemir - užaren (10¹⁰ K), prvih nekoliko sekundi sastojao se samo od tvari u njenom najosnovnijem obliku = kvarkova
- nakon 15-ak sekundi počele su iz kvarkova nastajati čestice - protoni, neutroni, elektroni, pozitroni, fotoni, neutriini → u tih nekoliko trenutaka od Velikog praska počele su nastajati prve lake jezgre, tek nakon 100 000 god prvi neutralni atomi (nakon dovoljnog pada temp.)
- protoni se spajaju s neutronima i elektronima → nastaje vodik (¹H) i deuterij (²H ili D) → procesima **fuzije** dolazi do spajanja jezgara manjih atoma i nastaju one većih at. masa, pri čemu se **oslobađa energija**
- prikaz fuzije vodika: ${}^1_1\text{H} + {}^2_1\text{H} = {}^3_2\text{He} + \gamma + \text{e}$
- unutar prvih nekoliko minuta ili sati nakon Velikog praska vjerojatno su proizvedene i male količine elementa litija (Li), također fuzijom
- pojednostavljeno: H + He = Li

19

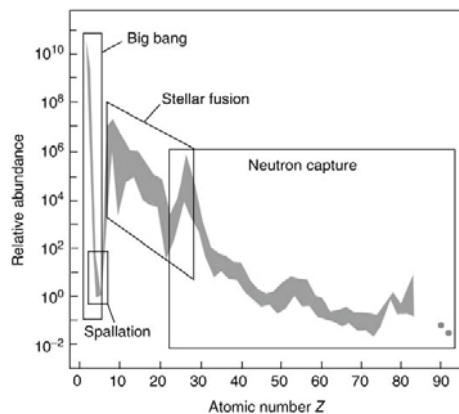
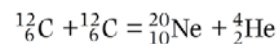
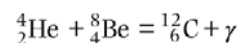
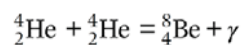
- zastupljenost kemijskih elemenata u Sunčevom sustavu
- osnovne karakteristike:
 - a) vodik i helij najzastupljeniji el. u S. s. = zajedno: 98% mase S.s.
 - b) zastupljenost težih el. eksponencijalno opada
 - c) Li, Be, B - izrazito osiromašenje u odnosu na ostale lake elemente
 - d) elementi parnih at. br. su oko 10x zastupljeniji nego oni neparnih
 - e) općeniti pad zastupljenosti el. prekinut je izraženim vrhom oko Z=26 (elementi oko željeza)
- sve karakteristike u vezi zastupljenosti posljedica su nastanka tih elemenata procesima nuklearne fuzije



Sl. 6. Dijagram zastupljenosti elemenata u Sunčevom sustavu. Vertikalna os je u logaritamskom mjerilu i prikazuje broj atoma normaliziran na 10⁶ atoma silicija. Isječak pokazuje zastupljenost elemenata iz skupine rijetkih zemalja. Nazubljeni trend posljedica je razlike u stabilnosti parnih i neparnih jezgara.

20

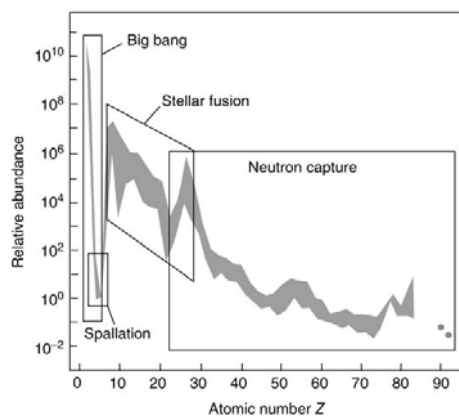
- elementi teži od helija - fuzijski procesi u zvijezdama u prvih nekoliko milijuna ili stotina milijuna godina nakon Velikog praska = procesi: **zvjezdana nukleosinteza (stellar nucleosynthesis)**
- gravitacija → disk → dovoljno energije za nastanak težih elemenata fuzijom kroz reakcije:



Sl. 7. Dijagram zastupljenosti elemenata u Sunčevom sustavu na kojem su naznačeni dominantni procesi nukleosinteze za pojedine skupine elemenata.

21

- u prethodnim reakcijama **preskočeni Li, B**, a Be je vrlo nestabilan te se brzo "transformirao" u ^{12}C ili se radioaktivno raspadao
- male količine prisutnog Be i B - posljedica raspada težih jezgara (^{12}C , ^{16}O) prilikom njihova bombardiranja kozmičkim zračenjem = spalacija (*spallation*)
- elementi oko Fe - najveća stabilnost zbog ravnoteže sila u jezgri



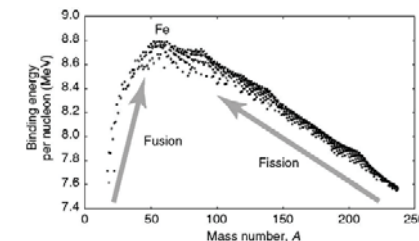
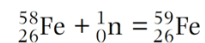
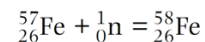
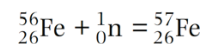
Sl. 7. Dijagram zastupljenosti elemenata u Sunčevom sustavu na kojem su naznačeni dominantni procesi nukleosinteze za pojedine skupine elemenata.

22

- **do ^{56}Fe** su reakcije **egzotermne** - oslobađa se energija
- nakon toga = potrebno uložiti dodatnu energiju → **endotermne reakcije**

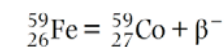
- ne mogu se odvijati djelovanjem istog mehanizma kao fuzija jer u zvijezdama **nema izvora topline (energije)** koji bi pogonio te procese

- novi mehanizam = **uhvat (zarobljavanje) neutrona (n. capture)**



Sl. 8. Energija vezivanja po nukleonu za različite nuklide: maksimalna je za željezo. Obzirom da je fisija atoma težih od Fe spontani proces, njihova nukleosinteza će zahtijevati dodatnu energiju.

- ^{59}Fe nije stabilno, pa se spontano radioaktivno raspada emisijom β^- čestice (e^-) = transformacija neutrona u proton

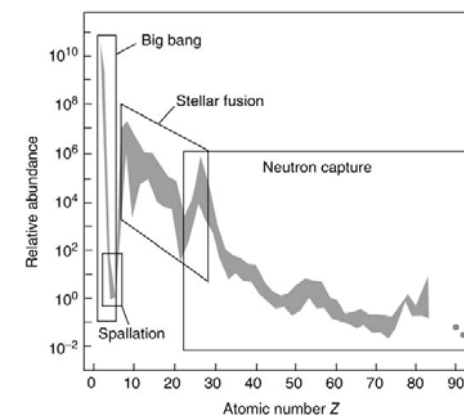


23

- proces uhvata neutrona + radioakt. raspad - progresivno dovode do nastanka elemenata do uranija

- elementi poput ^{56}Ni i ^{56}Co - **nestabilni**, raspadaju se → kao produkt nastaje **stabilni ^{56}Fe**
 - zato Fe u dijagramu pokazuje veće zastupljenosti nego okolni elementi!

- proces uhvata neutrona - odvija se kroz 2 različita mehanizma: **r-proces i s-proces**



24

Izvori podataka o sastavu materijala u Svemiru

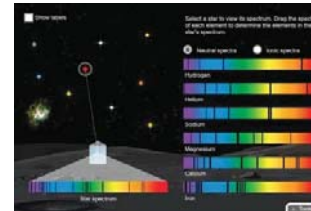
r-proces ($r = \text{rapid/brzi}$)

- događa se u **supernovama** gdje dolazi do urušavanja jezgre → postoji **visok tok (fluks) neutrona** i **vrlo visoke temperature** ($>10^9$ K)
- nukleosinteza u takvim uvjetima uključuje brzi slijed reakcija uhvata neutrona koji (tipično) počinju sa ^{56}Fe
- tim procesima objašnjava se postanak ~50% elemenata težih od Fe

s-proces ($s = \text{secondary/sekundarni}$)

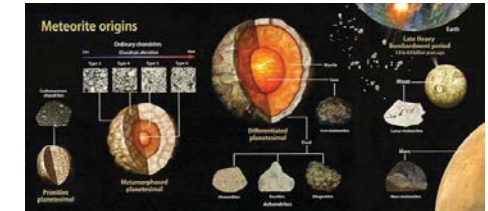
- drugi skup procesa kojima dolazi do nastanka težih elemenata koji također obuhvaća uхват neutrona, ali u ovom slučaju **spori**
- odvijaju se u zvijezdama koje pripadaju grani asimptotskih divova
- temperature su **niže** nego u supernovama (10^3 - 10^4 K) tako da je za odvijanje s-procesa potrebno da već postoji **starija jezgra težih izotopa** koji služe kao jezgra-zametak → od tuda "sekundarni"

- poznavanje **vidljive** materije u Svemiru počiva na dvije vrste analiza:
 - **spektralna analiza svjetla** koje primamo sa zvijezda (uključujući Sunce) i od drugih tijela koja zrače u vidljivom dijelu spektra (nebule tj. oblaci plina)
 - **laboratorijske kemijske analize meteorita** koji predstavljaju krute građevne jedinice Sunčevog sustava



Sl. 9. Princip spektralne analize zvijezda.

Izvor:
<https://www.explorellearning.com/index.cfm?method=cResource.dspDetail&resourceID=558>

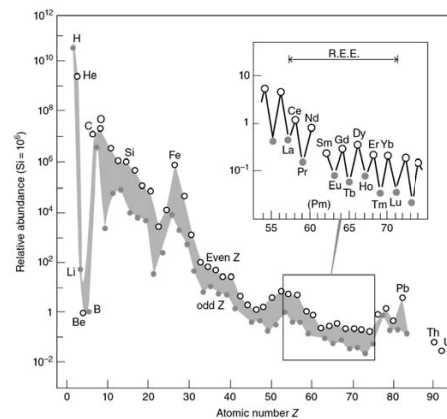


Sl. 10. Pojednostavljeni prikaz porijekla meteoritnog materijala.

Izvor:
<https://people.duke.edu/~ng46/00-2013-Spring-METEORITICS/calendar.htm>

25

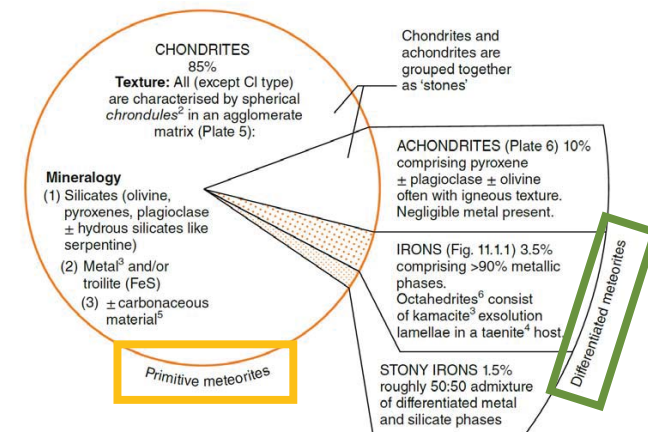
- uvećani dio: zupčasti trend?
- dio objašnjenja: vezan uz procese **fuzije** - zato što uključuju jezgre s parnim at. br., jezgre koje nastaju će isto imati parni at. broj
- drugi faktor - **Oddo-Harkinsovo pravilo**: atomi s **parnim** brojem protona u jezgri su **stabilniji** nego oni s neparnim → zato što su, tijekom procesa nukleosinteze, jezgre s neparnim brojem protona imale veću vjerojatnost (zbog većeg radijusa) da će uhvatiti još jedan proton i na taj način postići stabilniju konfiguraciju jezgre



26

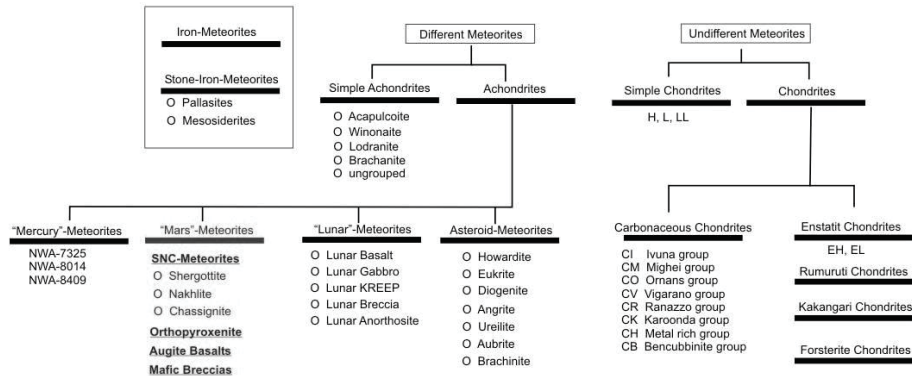
Meteoriti

- **primitivni** (→ hondriti) - najmanje termički i kemijski izmijenjeni = dobri predstavnici primordijalnog materijala
- **diferencirani** (→ ahondriti, željezoviti m., željezovito-kameni m.) - bili su sastavni dio manjih planetarnih tijela → povišena temp. i gravitacija uzrokovale odjeljivanje materijala = uvid u procese nastanka terestričkih planeta



28

- još jedan (detaljniji) prikaz klasifikacije meteorita:

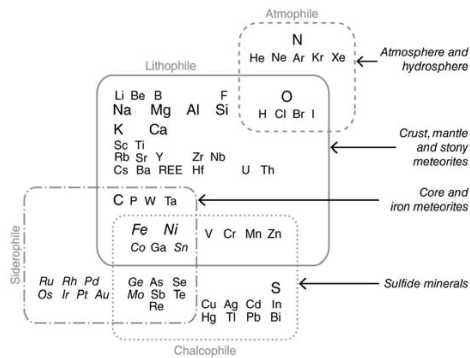


<http://www.b14643.de/SNC-Meteorites/>

29

Kozmokemijska (geokemijska) klasifikacija elemenata

- diferencirani meteoriti sadrže tri široke kategorije krutog materijala: silikate, "metale" i sulfide
- analize su pokazale da većina elemenata ima **veći afinitet** prema jednoj od tih skupina - npr. Mg → silikati, Cu → sulfidi
- V. M. Goldschmidt - definirao podjelu elemenata na:
 - litofilne
 - siderofilne
 - halkofilne
 - atmofilne
- neki elementi imaju **više** od jednog afiniteta!



Sl. 11. Afiniteti elemenata u Zemlji i meteoritima. Područja preklapanja odnose se na elemente koji dolaze u dvije ili više faza. Elementi koji su dominantno siderofilni prikazani su u kurzivu.

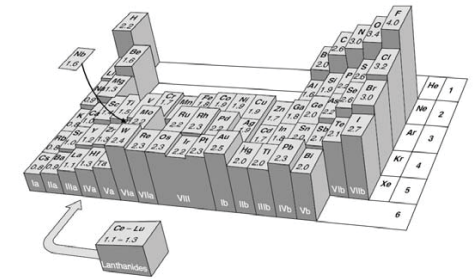
30

- među metalima postoji izrazita **korelacija** njihovih afiniteta i **elektronegativnosti**

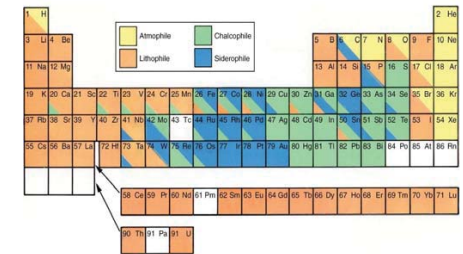
• elektronegativnost = sposobnost nekog atoma da privuče elektrone

- **litofilni metali** (bez B i Si) imaju elektronegativnosti <1.7
- **halkofilni metali**: većinom 1.8-2.3
- **siderofilni metali**: većinom >2.2

- Goldschmidtov pristup omogućava procjenu koji će se elementi javiti gdje u S. sustavu, u orudnjeljima...



Sl. 12. Varijacija elektronegativnosti slikovito prikazana različitom visinom stupaca.

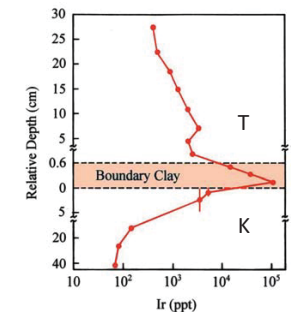


Sl. 13. Alternativni prikaz afiniteta elemenata iz kojeg je vidljiva poveznica s elektronegativnošću.

31

Zanimljive implikacije geokemijskog afiniteta - primjer iridija (Ir)

- izrazito siderofilni karakter → gotovo sav zemaljski iridij trebao bi se nalaziti u Zemljinoj jezgri
 - koncentracije u Z. kori su iznimno niske
 - posljedica: većina iridija koji se nalazi danas na Z. površini (npr. u dubokomorskim sedimentima) tu je dospio kao jedan od sastojaka meteoritske prašine
 - neki željezoviti meteoriti sadrže i do 20 ppm Ir = 20 000x nego što ga ima u stijenama Zemljine kore
 - ta karakteristika omogućava nam procjenu godišnjeg "donosa" meteorita na Z. površinu (~40 000 t godišnje!)
- zanimljivost: **pozitivna anomalija Ir u glinovitim materijalima iz vremena kredno-tercijarnog izumiranja** - tada se dogodio nekakav veliki impakt!



Sl. 14. Iridijeva anomalija u glinovitim sedimentima Novog Zelanda nastala kao posljedica Chicxulub meteoritskog udara.

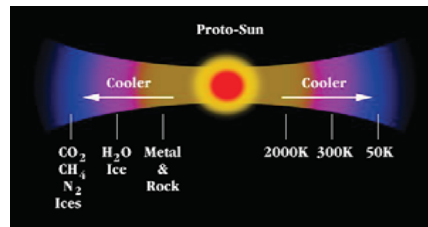
Izvor: www.lpi.usra.edu/science/kring/Chicxulub/global-effects/

32

Evolucija Svemira/planeta - još nekoliko natuknica

Dodatna mogućnost klasifikacije: volatilitet

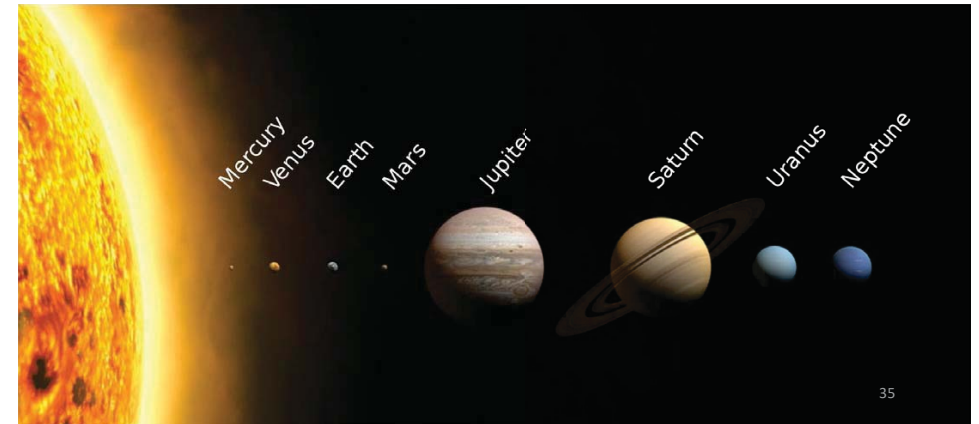
- ponašanje elemenata u Svemiru - pod kontrolom **volatiliteta** odnosno refraktornosti elemenata
 - dodatni kriterij za geokemijsku (kozmochemijsku) klasifikaciju elemenata
- kvantifikacija volatiliteta:
 - izražavanjem temperaturnog intervala u kojem dolazi do promjene agregatnog stanja elementa iz plinovitog u kruto prilikom hlađenja (tekuće ne postoji pri niskim tlakovima kakvi vladaju u Svemiru)
- formiranje skupina:
 - na temelju temperature pri kojoj 50% elementa kondenzira u krutu fazu



Sl. 15. Ovisnost temperature kondenzacije elemenata i udaljenosti od izvora toplote.

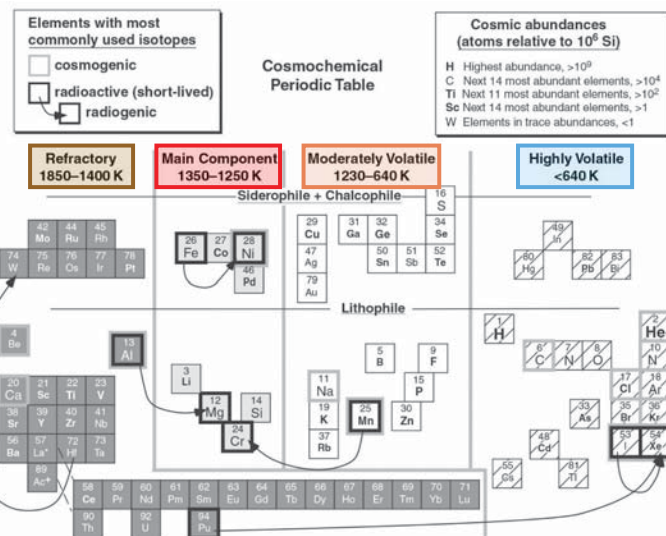
Izvor:
<http://lasp.colorado.edu/~bagenal/1010/SESSIONS/11.Formation.html>

33



35

Različiti aspekti (geokemijskog) ponašanja elemenata



Sl. 16. Kozmochemijski periodni sustav elemenata koji prikazuje ponašanje elemenata u hondritskim meteoritima. Kozmičke zastupljenosti naznačene su veličinom simbola. Volatiliteti elemenata odražavaju temperature pri kojima 50% svakog elementa kondenzira u čvrstu fazu iz plina solarnog sastava. Naznačeni su i geokemijski afiniteti elemenata. Stablni, radioaktivni i radiogeni izotopi koji se koriste u kozmochemiji označeni su bold obrubima. [9]

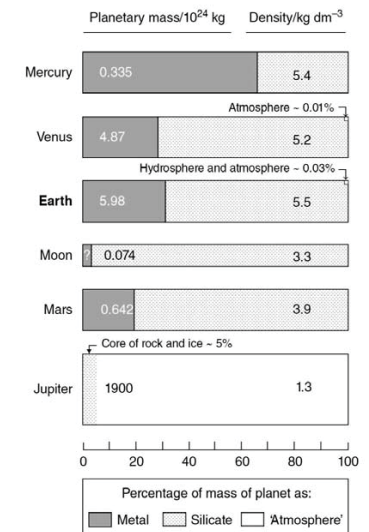
34

- Svemir se hladi, nastaju galaksije i brojni sunčevi sustavi
- Sunčeva maglica iz koje je nastao naš S.s. također se hladi i počinju se formirati male nakupine krutog materijala poznate kao hondriti
- nakon toga nastaju i nešto krupnija tijela - planetezimali (nekoliko desetaka km u promjeru), a njihovom akrecijom i planeti

- kruta tijela koja su bila **najbliže** mladom Suncu - obogaćena **težim** elementima (posebno Si, Al, Mg, Fe, Ca, Na, K)

- dijelom je to posljedica djelovanja **centrifugalnih sila** koje su lakše el. (H i He) vrlo učinkovito izbacivale u udaljenije dijelove S.s.
- dodatni utjecaj:** temperatura, tlak, redoks uvjeti, gustoća maglice...

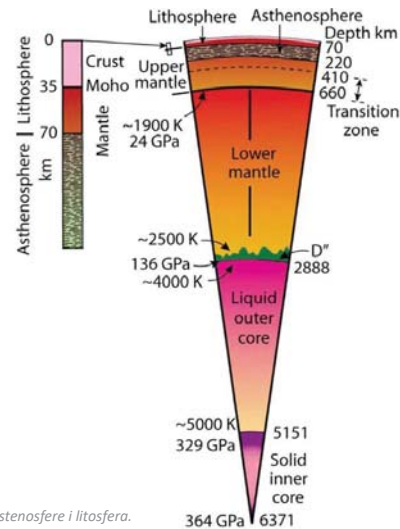
- konačni rezultat diferencijacije:
 - unutarnji planeti slični Zemlji i obogaćeni težim elementima (terestrički)
 - vanjski, plinoviti planeti (jovijanski) obogaćeni lakšim elementima



Sl. 17. Maseni udjeli metala, silikata i "atmosfera" u terestričkim planetima i Jupiteru. Jasno se opaža korelacija s gustoćom planeta.

36

- akrecija tijela koja će naknadno postati naša Zemlja ostavila je naš protoplanet u (polu)rastaljenom stanju → omogućilo tonjenje relativno gušćih elemenata (Fe i Ni) prema središtu i nastanak Zemljine jezgre
- lakši el. (Si, Al, Mg, Ca, Na i K) - "isplivali" prema površini i stvorili Zemljinu koru
- između jezgre i kore ostao je Fe-Mg-Ni-Cr-Si plašt
- sve ovo je vrlo gruba generalizacija, bitan je konačan rezultat = diferencirana Zemlja



Sl. 18. Shematski prikaz građe Zemlje. Posebno je izdvojen vršni dio astenosfere i litosfera.

37

Kvantitativna i izotopna geokemija (2)

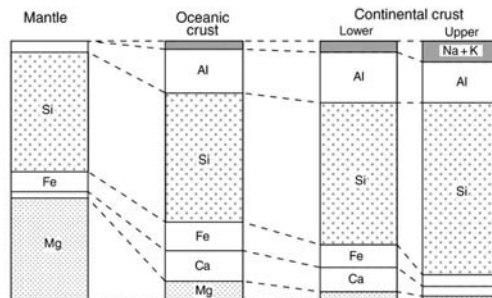
Atomi, ioni, molekule, veze
Periodičnost svojstava elemenata

—
Kemijske veze i minerali
Supstitucije

Doc. dr. sc. Zorica Petrincec
ak. god. 2020./2021.

Uvod

- sastav plašta: **ultrabazičan** - peridotit, dunit
- prosječna kont. kora (~25-60 km) **felsičnog** sastava sličnog granitu
- bazičnija oc. kora (~5-10 km) prosječno **bazaltnog** sastava, obogaćena na Fe, Mg i Ca u odnosu na kont. koru
- diferenciranost Z. materijala - bitna i u pitanjima okoliša - razlika stijenske podloge, dostupnosti nutrijenata, potencijalnih onečišćivača...



Sl. 19. Usporedni prikaz prosječnog sastava (postoci oksida elemenata) Zemljinog plašta i različitih tipova kore.

38

- submikroskopski svijet atoma vs. događaji u velikom mjerilu (npr. potresi, vulk. erupcije) = ???
- neka vrlo značajna svojstva geoloških materijala - izravna veza sa **tipovima atoma** od kojih su sačinjeni i **vezama** koje te atome drže na okupu
- jedan od petroloških primjera: ponašanje i izgled tokova lave u ovisnosti o viskoznosti magme

bazaltna lava - manji viskozitet, fluidnija;
prostrani pločasti tokovi, štitasti vulkani



dacitna/riolitna lava - veći viskozitet,
ispupčeniji, stožasti vulkani



2

- **viskoznost lave** = određena izgledom strukture koja povezuje pojedinačne atome u mrežu → ovisno o tipu prisutnih atoma
- atomske karakteristike silicija su takve da taljevine bogate sa SiO₂ (daciti i rioliti, 65-75 tež. % SiO₂) imaju puno veći viskozitet od bazičnih (bazalt, 45-52 tež. % SiO₂) → interakcije među atomima imaju izravan utjecaj na geološke strukture koje su od njih veće nekih 10¹³ puta!



Hawaii
štitasti vulkan

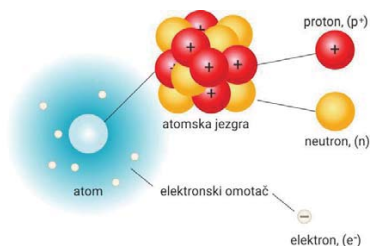


Mount St Helens
stratovulkan

3

Atomi

- dva osnovna dijela svakog atoma:
 - (a) **jezgra** - u njoj je sadržana gotovo sva masa atoma (tek 10 000-ti dio promjera atoma!)
 - čine ju protoni i neutroni - subatomske čestice koje imaju masu od 1 atomske jedinice mase (*atomic mass unit, amu*; alternativno: 1 Dalton [Da])
 - (b) skupina **elektrona** okupljena u formi oblaka - čini gotovo sav volumen atoma
 - zanimljiviji u geokemiji
 - elektron = "valuta" kemijskih reakcija (razmjena ili međusobno dijeljenje → kemijske veze)



4

Protoni

- masa: 1.6726×10^{-24} g (= 1 amu = 1 Da)
- naboj: +1 odnosno 1.602×10^{-19} coloumba
- $N(p) = Z$

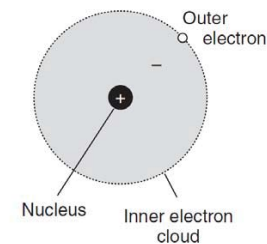
Neutroni

- masa: 1.6749×10^{-24} g
- broj neutrona se ne navodi uz oznaku elementa, ali se podrazumijeva (zato što je najčešće uz maseni broj naveden i broj protona)
- $A = \text{atomska masa, maseni broj, atomska težina} = N(p) + N(n) \approx Ar$

5

Elektroni

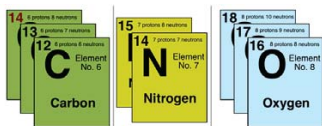
- ujednačavaju pozitivan naboj atoma
- naboj: -1 odnosno -1.602×10^{-19} coulomba
- nalaze se na specifičnim položajima unutar atoma → **energetski nivoi**
- svi elektroni mogu se podijeliti na:
 - (a) **valentne e.** = "tekuća sredstva" kojima atom "trguje" s ostalim atomima pri stvaranju kemijskih veza
 - (b) **unutarnje e.** = "kapitalna rezerva", prečvrsto vezani na jezgru da bi sudjelovali u kemijskim vezama



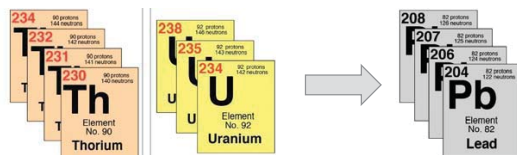
6

- svi atomi nekog elementa sadrže isti broj protona u jezgri, ali se mogu razlikovati po broju neutrona → **izotopi**
- dvije vrste izotopa:

stabilni izotopi

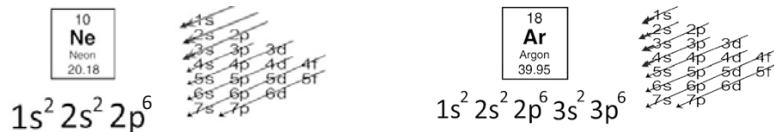


radioaktivni izotopi



7

- ovisnost elektronske konfiguracije i atomskog broja:
 - atomi sa $Z < 20$: 1-7 elektrona u valentnoj ljusci, dok plemeniti plinovi Ar i Ne imaju 8 elektrona
 - za $Z < 20$ najstabilnija je upravo konfiguracija s 8 elektrona → može se postići gubitkom, prisvajanjem ili dijeljenjem elektrona



8

- atomi sa $Z > 20$: postoje d i f orbitale - ne može se primijeniti pravilo okteta (iako i neki teži elementi mogu gubiti elektrone na predvidiv način i postizati stabilne konfiguracije)

Pojednostavljena teorija o elektronima

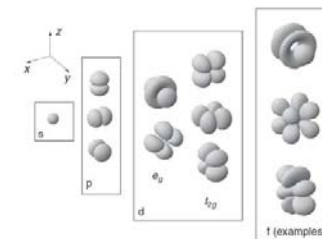
- elektroni - čestice, ali posjeduju i valna svojstva → nemaju jednu fiksnu, točkastu poziciju u prostoru negdje oko jezgre, već mogu biti "negdje" unutar određenog balončića tj. prostora koji se naziva orbitala
- ali ne mogu zauzimati baš bilo koje pozicije - moraju se pokoriti zakonitostima koje se mogu brojčano definirati kao tzv. **kvantni brojevi**
- položaj svakog elektrona u prostoru može se opisati sa tri kvantna broja:

Quantum number	Permitted values	Influence on geometry of orbital
Name	Symbol	
Principal quantum number	n	integer 1, 2, 3 .. (a) Determines the size of the orbital: low n : compact orbital high n : spread-out orbital (Figures 5.3 and 5.4) (b) $(n-1)$ is the number of nodal surfaces, where $\psi^2 = 0$.
Angular momentum quantum number	l	integer 0 to $n-1$ Determines the shape of the orbital: $l=0$ s-orbital: spherical symmetry $l=1$ p-orbital: polar symmetry – electron density forms 2 balloons on opposite sides of the nucleus (Figure 5.4). $l=2$ d-orbital: electron density forms 4 balloons (Figure 5.4). $l=3$ f-orbital : still more complex
Magnetic quantum number	m	integer $-l$ to $+l$ Determines the orientation of the orbital: e.g. indicates whether a p-orbital is aligned along the x, y or z axis.

Note: The spin quantum number, s , only becomes relevant when multi-electron atoms are concerned. It has only 2 permitted values, $-\frac{1}{2}$ and $+\frac{1}{2}$.

9

- poznavanje osnova geometrije orbitala pomaže u razumijevanju oblika molekula i unutarnje strukture kristala



Primjeri geometrije orbitala. Prikazane su površine s maksimalnom vjerojatnošću lokalizacije elektrona oko jezgre.

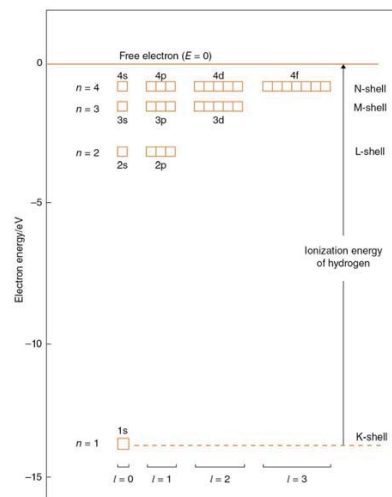
- npr. struktura minerala **dijamanta** je izravna posljedica načina na koji je gustoća elektrona uređena unutar svakog ugljikovog atoma koji izgrađuje taj mineral
- položaj elektronski orbitala u **kisikovu** atomu odgovoran je za povijeni oblik molekule vode o kojem ovisi jedinstvenost vode kao otapala

- specifična svojstva nekih skupina elemenata izravno ovise o orbitalama:
 - d-orbitale** - odgovorne za specifična svojstva prijelaznih metala (Fe, Cu, Au...) i imaju velik utjecaj na formiranje **vodenih kompleksa** tih elemenata → o njima ovisi **hidrotermalni transport** tih elemenata i formiranje njihovih rudnjenja
 - f-orbitale** - značajna uloga kod **težih** elemenata (Ce, U, cijele skupine REE)

10

Energetski nivoi → ljuske

- negativan iznos energije elektrona znači da je on zarobljen u atomu u njegovom polju jezgre → što je negativna vrijednost veća (max. je u K ljusci), to znači da je elektron jače vezan u atomu i da će ga biti teže ukloniti
- da bi iz atoma izbacili najslabije vezani elektron, potrebno je uložiti određenu energiju – predstavlja razliku energije između nivoa (ljuske) u kojoj se nalazi taj elektron i stanja u kojem je njegova energija $E=0$ t.j. od njegovog nultog stanja = energija ionizacije

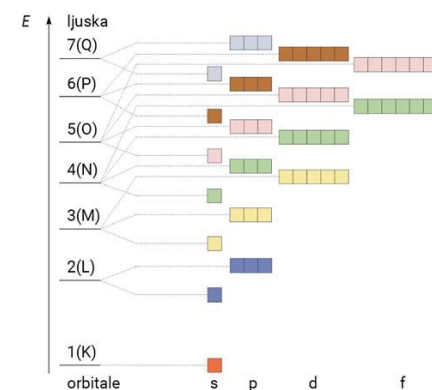


Primjer - dijagram energetske strukture orbitala u atomu vodika. Energija je izražena u elektron-voltima.

11

Elektronske konfiguracije

- simboličan kod kojim se opisuje smještaj elektrona unutar različitih orbitala nekog atoma

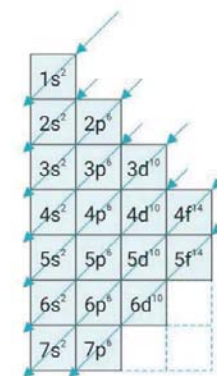


13

- kod atoma koji sadrže više elektrona, nisu sve orbitale istog glavnog kvantnog broja na istoj energiji, već njihove energije dijelom ovise i o orbitalnom kvantnom broju t.j. obliku (geometriji) orbitala u prostoru i njihovom međusobnom odbijanju
 - znači da će sve 3d orbitale imati isti energetske nivo, ali će njihova ukupna energija biti viša od 3p odnosno 3s orbitala
- atomi s većim brojem elektrona – dolazi i do povećanja naboja same jezgre (zbog povećanja broja protona u jezgri) → utjecaj na elektron: on biva jačom elektrostatskom silom privučen jezgri
 - pri tome oblik orbitala ostaje isti, ali dolazi do smanjenja njihove veličine (rasprostiranja) jer se povećava gustoća elektrona u blizini jezgre
- usporedba jačine privlačenja:
 - dva 1s elektrona uranija su 2000x jače vezana uz svoju jezgru nego 1s elektronu atomu litija

12

- način na koji se popunjavaju orbitale – sistematičan, može se opisati "**Aufbau**" načelom: elektroni zauzimaju orbitale fiksne energetske razine i teže tome da popunjavaju one s najnižom energijom kako bi stvorili stabilan atom
- orbitale se popunjavaju **stupnjevito** – počinje se od najnižeg glavnog kvantnog broja ($n=1$) u kojim postoji samo jedna, s-orbitala, u koju se mogu smjestiti dva elektrona suprotnog spina
- slijed popunjavanja orbitala: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^{14} 7p^6$
- kod lakših atoma teži se samo postizanju oktetne konfiguracije, kod težih je situacija kompliciranija



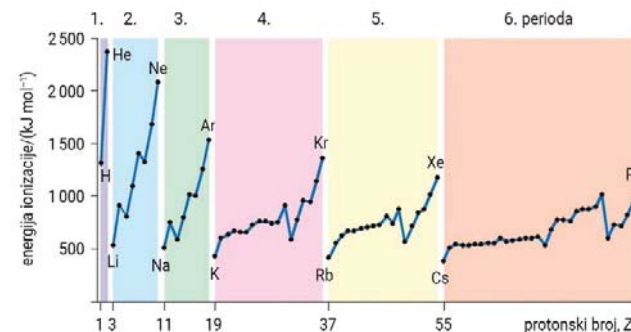
14

Kratki podsjetnik na periodičnost svojstava elemenata

- PSE = popis elemenata prema rastućoj atomskoj masi i prema sličnosti kemijskih svojstava
- relativna atomska masa svakog elementa – težinski postotak mase svih izotopa koji čine taj element, normaliziran na izotop ^{12}C
- stupci PSE = **grupe/skupine**
 - sadrže elemente sa sličnom konfiguracijom valentnih elektrona → vanjska ljuska kod takvih elemenata ponaša se na sličan način
- PSE – prezentacija informacija na sistematičan način = može pomoći u predviđanju geokemijskog ponašanja elemenata
- broj protona i energetska struktura elektrona - određuju kemijska svojstva elemenata

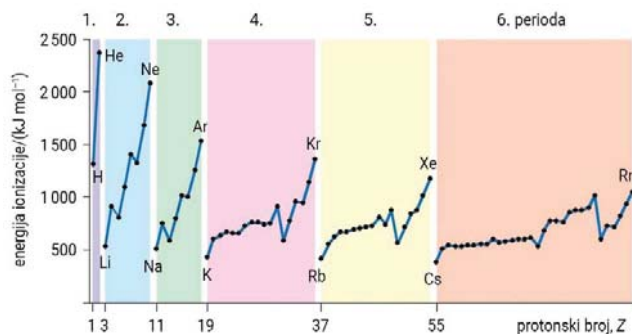
15

- zbog porasta naboja jezgre (odnosno snage nuklearnog polja), s porastom atomskog broja energija ionizacije ne opada po jednostavnom pravcu → prijelazi su uzlazno stepeničasti odnosno postoje strmine između pojedinih skupina elemenata
 - uzlazni trend e.i. odražava povećanje privlačne sile jezgre
 - uzlazne strmine odijeljene su naglim padovima → opaža se periodičnost varijacije ionizacijske energije (odnosi se na el. $Z < 20$)
 - na vrhu svake uzlazne strmine nalazi se plemeniti (inertni) plin → imaju toliko stabilnu strukturu da ih ostali žele imitirati



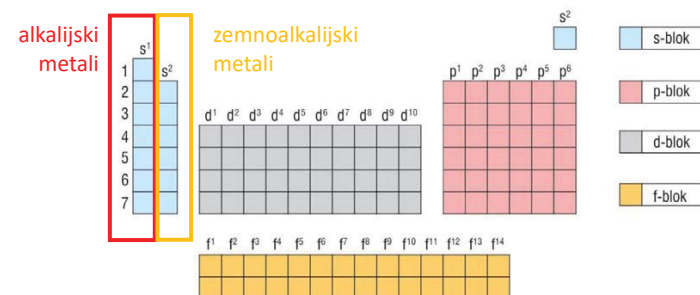
17

- **veze** koje atomi stvaraju uključuju **transfer ili dijeljenje elektrona**
 - periodni sustav sadrži i informacije o tome koliko je teško ili lako ukloniti elektron iz atoma odnosno ionizirati atom
- **energija ionizacije elementa** = utrošak energije (izražen u Jmol⁻¹) koju je potrebno uložiti da bi se uklonio najslabije vezani elektron iz neutralnog atoma nekog elementa
 - mala e.i. = elektron se lako uklanja, velika e.i. = elektron se teško uklanja



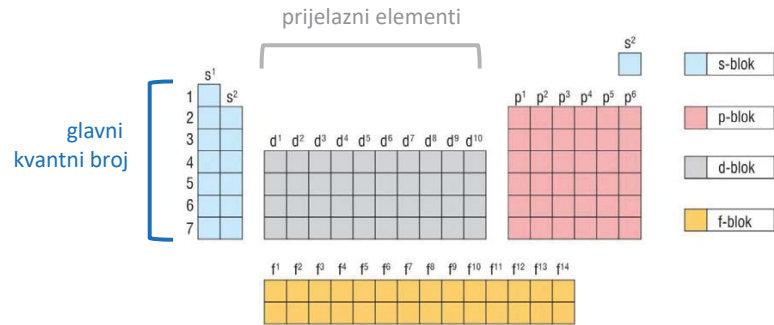
16

- kemijsko ponašanje **alkalijskih metala**
 - pod dominantnim utjecajem postojanja tog jednog valentnog elektrona
 - zbog malih energija ionizacije lako formiraju **M⁺ kation**
- **zemnoalkalijski metali**
 - posjeduju 2 elektrona koje je potrebno ukloniti – još se relativno lako uklanjaju, iako ne tako lako kao kod alkalijskih metala
 - prilikom vezivanja koriste oba elektrona stvarajući **M²⁺ katione**



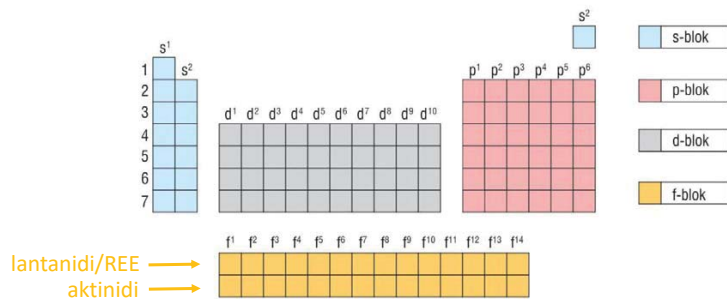
18

- numeriranje **perioda** = odgovara **glavnom kvantnom broju (ljusci)**
- numeriranje **grupa** = koliko je **elektrona** dostupno u valentnoj ljusci
- između II. i III. grupe ubačen cijeli blok elemenata poput skandija (Sc), titanija (Ti) i željeza (Fe) → kod njih dolazi do popunjavanja d-orbitala = **prijelazni elementi**



19

- popunjavanjem **4f** orbitala nastala je specifična skupina elemenata u tragovima – **lantanidi**
- najvažniji teški elementi: U i Th = **aktinidi** (**5f** orbitale) → uslijed radioaktivnog raspada značajno doprinose ukupnom toplinskom budžetu Zemlje + značajni su u geokronologiji



20

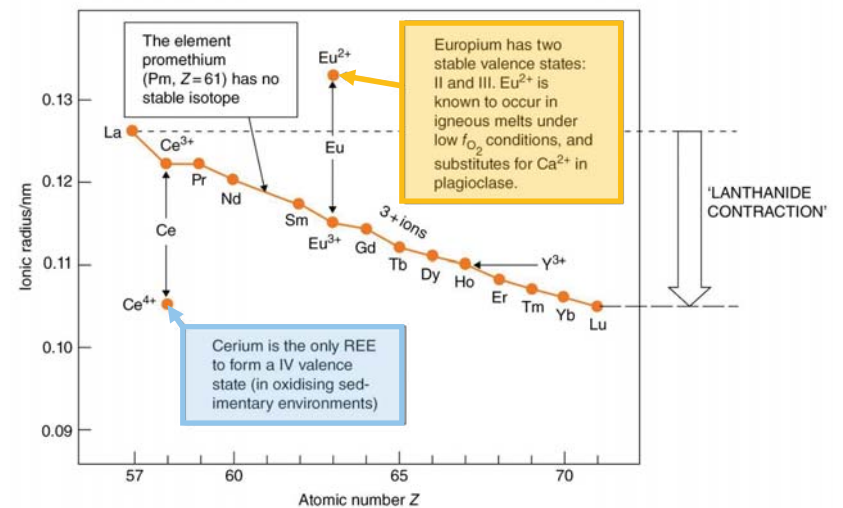
Elementi od posebnog značaja: elementi rijetkih zemalja

- elementi rijetkih zemalja (REE, Rare Earth Elements)
 - at. br. 57-71: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu
 - povremeno se priključi i Y = ionski radijus sličan Ho
- lantan (La) - prvi član treće skupine prijelaznih elemenata
- nakon njega, pa do kraja REE skupine elektroni počinju popunjavati sedam 4f orbitala → 14 metala od cerija (Ce) do lutecija (Lu) = koherentna skupina
- razlike među pojedinim rijetkim zemljama - upravo po broju 4f elektrona
 - oni uglavnom nisu uključeni u formiranje veza, tako da su kemijska svojstva svih REE-ova izuzetno slična

21

REE: općenito

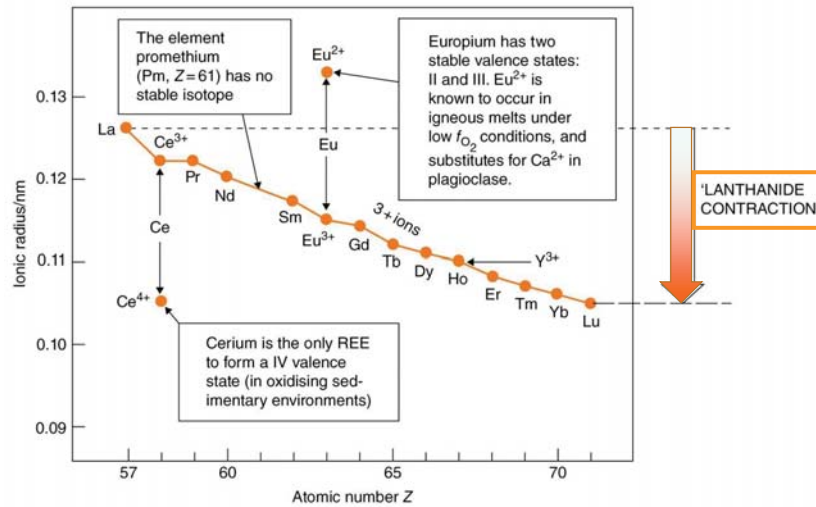
- svi stabilni u **trivalentnom** (3+) stanju, neki imaju i katione drugih valentnih stanja (Eu²⁺ i Ce⁴⁺)



22

Ioni i molekule

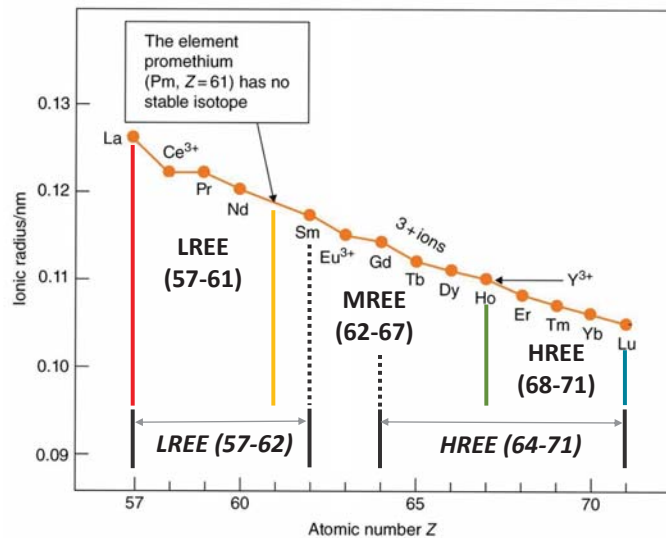
- ionski radijus REE-ova - blago sistematično smanjivanje od La^{3+} prema Lu^{3+} = "lantanidna kontrakcija"



23

25

- različite podjele: (a) lake (LREE), srednje (MREE) i teške (HREE) rijetke zemlje ili samo (b) lake i teške rijetke zemlje



24

- elementi se u prirodi rijetko nalaze u elementarnom (samorodnom) stanju: H_2 , O_2 , N_2 , Au, C, plemeniti plinovi
 - većina se javlja u obliku spojeva u raznim agregatnim stanjima ili u obliku iona
- ioni = atomi koji posjeduju određeni naboj iz razloga što su dobili ili izgubili jedan ili više elektrona u odnosu na svoje osnovno stanje
 - većina elemenata – u formi kationa – zato što metali uglavnom gube elektrone, a većina elemenata i jesu metali
 - samo elementi u desnom gornjem dijelu periodnog sustava stvaraju anione
 - oksidacijsko stanje – termin koji se koristi za naboj iona
- dva osnovna tipa veza među atomima uslijed čega i nastaju molekule i spojevi: ionske i kovalentne veze – samo dva krajnja člana cijelog raspona

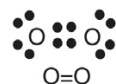
Ionske veze

- nastaju između atoma elemenata koji imaju jako različite konfiguracije valentnih elektrona
- kada su naboji suprotni, dolazi do privlačenja (Coulombove sile)
- interakcije između istovjetno nabijenih čestica - odbijanje
- klasičan primjer Coulombovog privlačenja:
 - formiranje veza između kationa alkalnih metala (Na^+) i halogenidnog iona (Cl^-) → kation i anion se elektrostatski privlače, što rezultira formiranjem ionske veze kojom nastaje krutina halit, NaCl
- prikaz Lewisovim simbolima: $\text{Na}^{\ominus} \cdot \cdot \text{Cl}^{\ominus}$
- do ovakve reakcije u prirodnim otopinama dolazi kada su oba elementa prisutna u dovoljno velikim koncentracijama

26

Kovalentne veze

- dolazi do **preklapanja** elektronskih orbitala tj. dijeljenja elektrona među atomima
 - atomi koji stvaraju vezu imaju slične elektronske konfiguracije
 - valentni elektroni privučeni s k svojim jezgrama sličnom silom → to im omogućava da si međusobno "posuđuju" elektrone
 - primjer: dvoatomni plinovi – kako su atomi ustvari jednake strukture, zadovoljavanje pravila okteta podrazumijeva reorganizaciju elektrona i njihovo preklapanje, uslijed čega nastaju valentne ljuske koje sadrže 8 elektrona (primjer kisika)

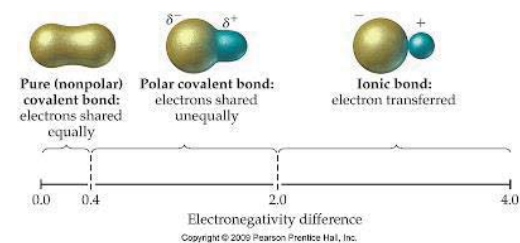


- kovalentne veze – pojavljuju se između atoma **sličnih** elektronegativnosti
- postoje i veze koje su **mješavina** ionske i kovalentne (pr. SiO_2) → nazivaju se **polarne kovalentne**

27

Značaj tipa veze

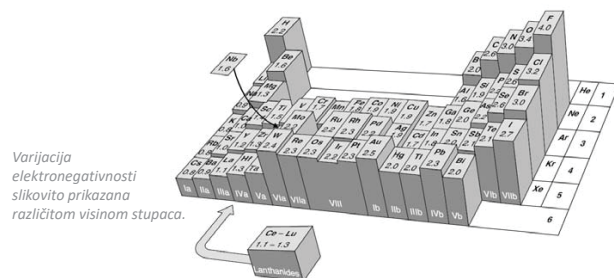
- npr. topljivost u vodi:
 - halit (NaCl) – ionski vezan, izuzetno topljiv
 - kvarc (polarna kovalentna veza) – izuzetno netopljiv
- sve snažne veze u **petrogenim** mineralima su prvenstveno **polarne kovalentne** – zato voda ne može tako lako uništavati odnosno formirati reljef u silikatnim stijenkama (za razliku od karbonata gdje CaCO_3 posjeduje vezu s ~80% ionskog karaktera)



Shematski prikaz različitih tipova veza. Već na temelju takvog grafičkog prikaza može se naslutiti razlika u ponašanju ovih veza.

29

- elektronegativnost** – mjera privlačenja između jezgre i njenih valentnih elektrona
 - elementi koji lako gube svoje elektrone imaju **niske** elektronegativnosti (npr. Na i K)
 - elementi koji vrlo snažno privlače elektrone u svojoj valentnoj ljusci imaju **visoke** vrijednosti elektronegativnosti – imaju sposobnost privlačenja i **tudih** elektrona
- elektronegativnost omogućava predviđanje tipa kemijske veze koja će nastati između elemenata
 - elementi s velikim razlikama u elektronegativnostima formirat će dominantno ionske veze, dok će oni s malim razlikama formirati kovalentne ili polarne kovalentne veze

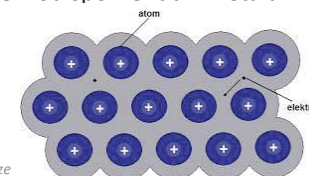


28

- ostali tipovi veza: metalna, vodikova i van der Waalsove sile

Metalna veza

- između metala poput Cr, Cu, Fe, Ni i Zn u krutinama
- kada atom jednom otpusti valentne elektrone, oni nisu vezani za jedan jedinstveni, točno određeni atom, već migriraju kroz kristalnu strukturu
- ovaj tip veze javlja se u sulfidnim mineralima (pirit) te kod samorodnih elemenata (Cu, Au, Ag)
- metalne veze – slabije od kovalentnih i ionskih i jedan su od razloga zašto su sulfidni minerali koji sadrže neki od spomenutih metala relativno nestabilni na Z. površini

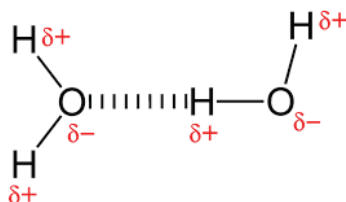


Shematski prikaz metalne veze

30

Van der Waalove veze

- dipolne veze
- postoje između električno neutralnih molekula ili spojeva s djelomično neravnomjernom raspodjelom naboja
- najpoznatiji primjer: veze među molekulama vode
 - voda – dipolna molekula s pozitivno i negativno nabijenim polom
 - ta specifična dipolna veza naziva se i vodikova veza
 - može se javiti i između H i O (čak i N) unutar jedne molekule
 - voda ima trajni dipolni karakter ponašanja



31

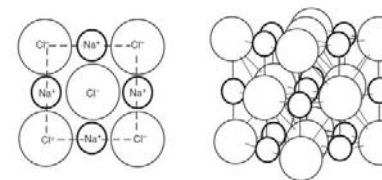
Kemijske veze i minerali

- geologija – jedna od rijetkih znanosti koja se bavi proučavanjem izuzetno velikog raspona različitih materijala:
 - od užarene silikatne taljevine do voda oceana,
 - od inženjerskih svojstava kristalino granita do onih mekane gline ili mulja,
 - od optičkih i električnih svojstava kvarca i zlata....

→ ta raznolikost geoloških materijala u velikoj je mjeri upravo posljedica razlika u kemijskim vezama koje ih drže na okupu
- stvarna interakcija među atomima – najčešće kombinacija više od jednog tipa vezivanja
- razmjeri u kojem svaki od spomenutih mehanizama vezivanja doprinosi stvarnoj vezi ovisi o razlici između elektronegativnosti atoma koji su „u igri“

32

- **ionska veza** – ona koja nastaje između atoma s velikom razlikom elektronegativnosti
 - obuhvaća doniranje i prihvaćanje elektrona između elemenata
- ionski spojevi – postoje u krutom i rastaljenom (tekućem) agregatnom stanju, ali ne u plinovitom
- struktura ionskih spojeva – pod izravnom kontrolom međusobnog slaganja (pakiranja) kuglastih iona različitih veličina → moguće ju je predvidjeti na temelju omjera radijusa kationa i aniona
- jedan od tipičnih primjera:
 - kristal NaCl - stabilnost je posljedica međusobnog privlačenja iona suprotnog naboja koji se nalaze oko nekog promatranog iona



33

- da bi **ionski** spojevi postigli **maksimalnu stabilnost** (odnosno minimalnu potencijalnu energiju), trebaju biti zadovoljena tri uvjeta:
 - (a)** ioni se moraju kombinirati u omjerima koji će dati, električno gledano, neutralni kristal → Na⁺ i Cl⁻, Ca²⁺ i 2F⁻
 - (b)** razmak (točnije, udaljenost među jezgrama) između susjednih, suprotno nabijenih iona trebala bi biti približno jednaka ravnotežnoj duljini veze r_0 za taj spoj, tako da dođe do maksimalnog "iskorištavanja" privlačnih sila koje određenu kristalnu strukturu drže na okupu
 - istezanje/produljivanje veze čini ju nestabilnijom
 - (c)** svaki kation trebao bi biti okružen s maksimalnim brojem aniona koliko dopušta njegova relativna ("fizička") veličina → na taj način se postiže maksimalno privlačenje između aniona i kationa
 - isto vrijedi i za anione: svaki mora biti okružen maksimalnim mogućim brojem kationa
- važan parametar u kristalnoj kemiji: koordinacijski broj = broj susjeda suprotnog naboja koji okružuju ion

34

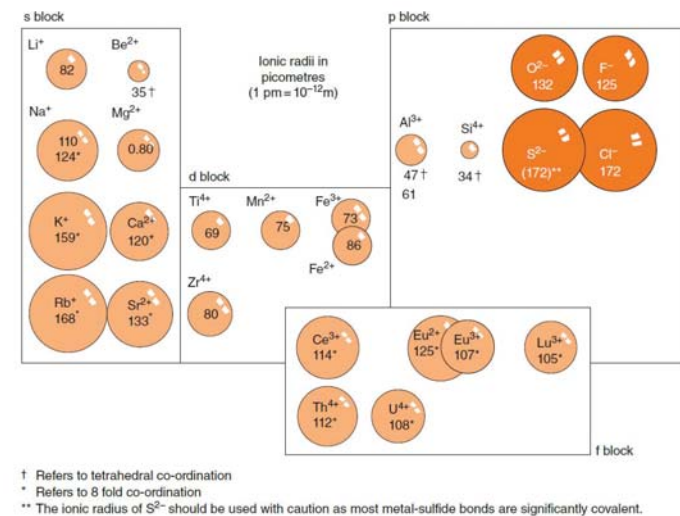
CN	Ion arrangement	Radius ratio		Example
2	Linear	<0.155		Carbon dioxide
3	Trigonal	0.155–0.225		C in carbonate
4	Tetrahedral	0.225–0.414		Si, Al in silicates (As, P)
6	Octahedral	0.414–0.732		Mg, Fe, Al, Ni, other heavy metals, As
8	Cubic e.g. body-centered	0.732–1.00		Large ions, e.g. Ca, K, Na (U, Th, Pb)

35

- veličina iona → **ionski radijus** = mjerljivo svojstvo (npr. difrakcijom RTG zračenja) = dužina veze, ali je pitanje koliki dio pripada kojem ionu – radijusi se računaju kemijski
- mineralozima i geokemičarima radijusi su iznimno korisni pri objašnjavaњу kemijske građe kristaliziranih materijala
- vrijedi ponoviti: s lijeva na desno u periodnom sustavu dolazi do smanjenja radijusa kationa zbog povećanja naboja jezgri
- anionski radijusi su veći, zato što su oni stekli dodatne elektrone i zato što među njima postoji odbijanje
- posljedica: mnoge **kristalne strukture** mogu se vizualizirati kao **guste oblagline velikih aniona**, pri čemu kationi zauzimaju manje tzv. intersticijske šupljine među njima

36

- vrlo ilustrativni prikaz odnosa ionskih radijusa nekih elemenata



37

- kovalentne veze u mineralima
 - podrazumijevaju dijeljenje elektrona među atomima elemenata sličnih ili istih elektronegativnosti
- metalna veza u mineralima
 - stvara se među elementima sličnih elektronegativnosti kod kojih je nisam prosječna vrijednost tog parametra
 - metalna svojstva – posljedica postojanja slobodnih (vakantnih) kondukcijskih vrpca elektronskih energetskih nivoa koje se protežu kroz kristal
 - neki sulfidi pokazuju metalna svojstva kao što su sjaj i mjerljiva električna provodljivost
- Si-O veza u silikatnim mineralima – 50:50 ionska tj. kovalentna → zato ima velik utjecaj na određivanje arhitekture silikatnih minerala i taljevina

38

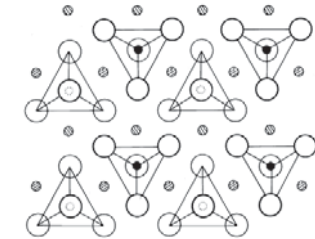
Silikati - specijalni slučaj

- većina glavnih petrogenih minerala = silikati → spojevi u kojima su metali kombinirani sa silicijem i kisikom
- karakter veza u silikatima utječe na morfološka i fizička svojstva minerala i taljevina
- relativna kovalentnost Si-O veze daje siliciju glavnu strukturnu ulogu → on je glavni element **graditelj mreže** (*network-forming*) u silikatnim kristalima i taljevinama jer stvara strukturni skelet o kojem ovise njihova svojstva
- u tom pogledu se silicij (zajedno s fosforom i djelomično aluminijem) značajno razlikuje od izrazitije ionskih konstituenata u silikatima, kao što su Mg^{2+} i K^+ , koji se nazivaju **modifikatorima mreže** (*network-modifying elements*) → oni utječu na mineralnu strukturu samo utoliko što ograničavaju načine na koje dolazi do slaganja Si-O mreža

39

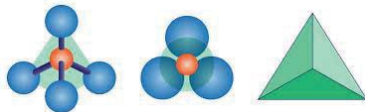
- ukoliko prilikom procesa kristalizacije silikata postoji velika koncentracija elektropozitivnih elemenata poput magnezija, postoji velika vjerojatnost da će se uspostaviti relativno ionske veze između svakog "tetraedarskog" kisika i obližnjih Mg^{2+} iona
- u cijelom tom procesu SiO_4 grupa poprima negativan ukupni naboj, -4

- na opisani način nastaje jednostavna kristalna struktura olivina (tj. njegovog krajnjeg člana forsterita, Mg_2SiO_4) u kojoj se Mg^{2+} ioni izmjenjuju sa SiO_4^{4-} tetraedrima → nema izravnih SiO_2 veza između susjednih tetraedara
 - kohezija u kristalu kao cjelini posljedica je ionskog vezivanja kationa Mg^{2+} sa SiO_4^{4-} anionima: kovalentno vezane SiO_4 "cigle" vezane su "cementom" Mg^{2+} iona

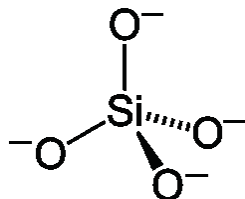


41

- silicij – uvijek u središtu tetraedra, okružen s četiri atoma/iona kisika → SiO_4 tetraedar = osnovna gradbena jedinica silikatnih kristala i taljevina



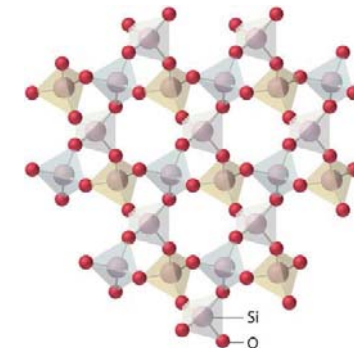
- no, silicij zadovoljava samo polovicu kapaciteta vezivanja svakog kisika koji ga okružuje → drugi elementi će se moći vezivati na njih



40

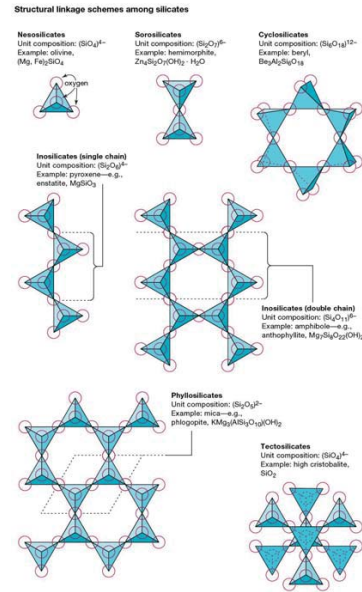
- ako je Mg^{2+} kationa malo prilikom kristalizacije, veća je vjerojatnost da će kisik uspostaviti izravnu vezu između 2 silicija, tvoreći tako relativno kovalentni "most" među njima

- u krajnjem slučaju to može dovesti do situacije da je svaki kisik dijeljen između susjednih tetraedara, uslijed čega se ustvari proširuje Si-O vezivanje na cijeli kristal, čiju osnovu sada čini trodimenzionalna mreža međusobno povezanih tetraedara → kvarc



42

- **polimerizacija** = stvaranje Si-O mreža u silikatima → povezivanje uvijek ide preko kisika (-Si-O-Si-O-Si-)
- stupanj polimerizacije silikatne strukture prikladno se izražava brojem tzv. **ne-premosnih kisika** (*non-bridging oxygens* = oni koji su vezani samo na jedan Si atom) po SiO₄ skupini → taj broj varira od 4 (u olivinu) do 0 (u kvarcu)
- postojanje velikog raspona vrijednosti između ta dva krajnja člana uvjetuje veliki strukturni diverzitet silikata



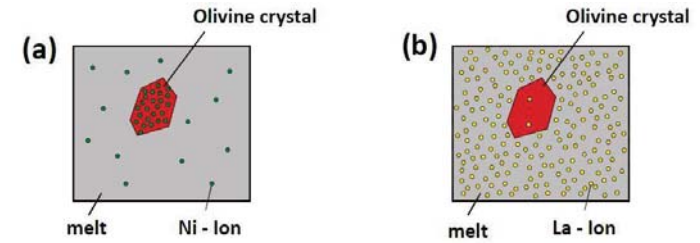
43

Supstitucije u mineralima

- pravila supstitucije (poznata i kao izomorfna supstitucija) u mineralima – definirao V. M. **Goldschmidt**:
 1. ionski radijusi **ne smiju** se razlikovati za $\geq 15\%$
 2. ionski naboji mogu se razlikovati za ± 1 ukoliko se uravnotežuju uparenom supstitucijom (*paired substitution*) → Ca²⁺ za Na⁺, mora se uravnotežiti zamjenom Al³⁺ za Si⁴⁺; rijetko može i za ± 2 , ukoliko dolazi do uparene/vezane supstitucije
 3. ioni sa **većim ionskim potencijalom** (=omjer ionskog naboja i ionskog radijusa) težiti će popunjavanju mjesta u strukturi više od onih s manjim ionskim potencijalom
 4. supstituirajući ioni moraju moći stvarati **slične kemijske veze** (trebaju imati slične vrijednosti elektronegativnosti)
- ova pravila mogu se primjenjivati za predviđanje koji će element u tragu moći doći u kojem mineralu

44

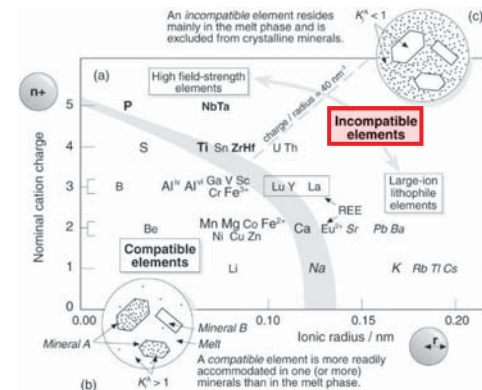
- rastaljeni Z. plašt - el. u tragovima = 2 tipa ponašanja: preferiraju taljevinu ili krutu (mineralnu) fazu



- **kompatibilni el.** = preferiraju ugrađivanje u mineralnu fazu
- **nekompatibilni (inkompatibilni) elementi** - preferiraju taljevinu = higromagmatofilni
- nisu kompatibilni u mineralnoj strukturi plaštnih mineralnih faza i napustit će ju prvom prilikom

45

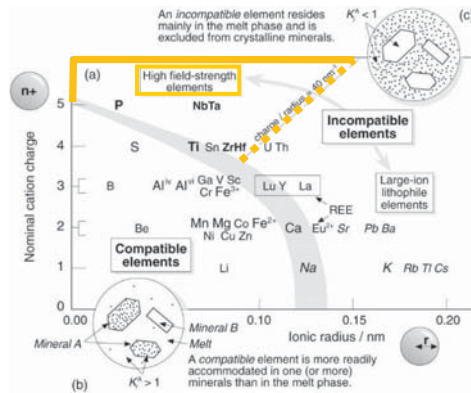
- **nekompatibilni elementi** - dodatna podjela → na temelju omjera između **naboja i veličine** (ionskog radijusa) = **snaga polja**
- snaga polja
 - "količina" elektrostatskog naboja raspodijeljena po jediničnoj površini kationa
 - ionski potencijal elementa = omjer valencije i ionskog radijusa



46

a) elementi velike snage polja (High Field Strength, HFS)

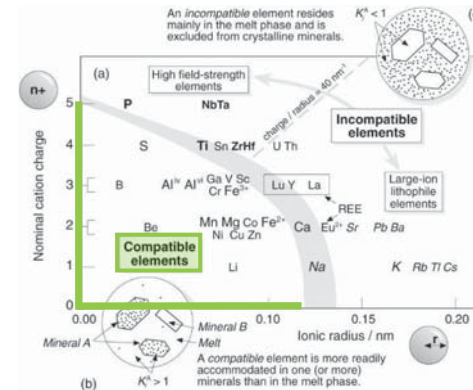
- ionski potencijal $\geq 40 \text{ nm}^{-1}$
- maleni, snažno nabijeni kationi
- obuhvaćaju: Sc, Y, Th, U, Pb, Zr, Hf, Ti, Nb, Ta



47

- elementi malih ionskih radijusa i relativno malih naboja - uglavnom kompatibilni

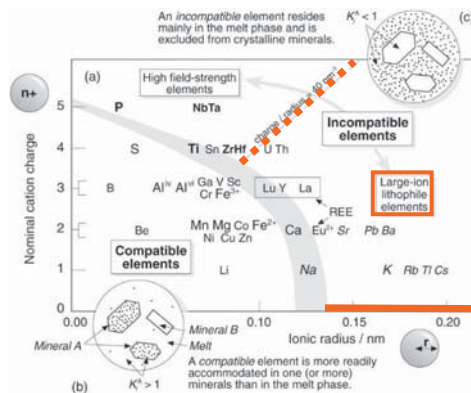
- uključuju dosta glavnih elemenata i prijelaznih metala



49

b) elementi male snage polja (Low Field Strength, LFS)

- ionski potencijal $< 40 \text{ nm}^{-1}$
- poznati i kao litofilni elementi velikih ionskih radijusa (Large Ion Lithophile Elements, LILE)
- obuhvaćaju: Cs, Rb, K, Ba; mogu im se pridodati i Sr, Eu²⁺ i Pb²⁺ - tri elementa s gotovo identičnim ionskim radijusom i nabojem



48

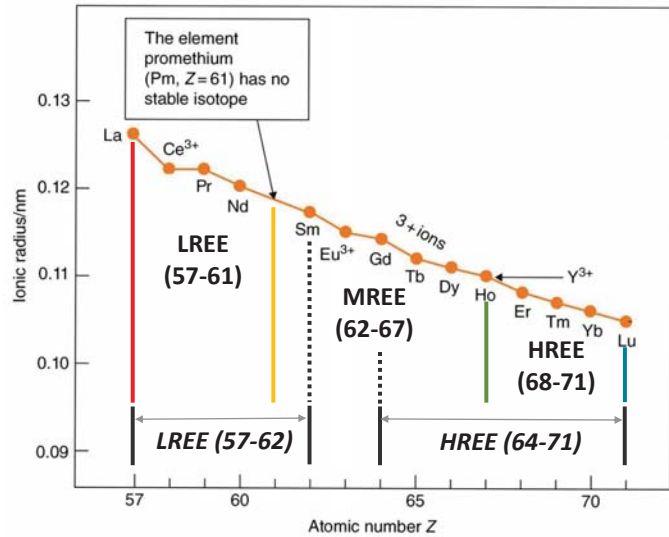
- tendencija elementa da se ponaša kompatibilno ili nekompatibilno tijekom evolucije neke magme može se kvantificirati uz pomoć broja koji se zove koeficijent distribucije (raspodjele)

$$Kd = C_{element}^{mineral} / C_{element}^{taljevina} \quad \text{konc.: u ppm ili tež. \%}$$

- nekompatibilni elementi – vrijednost koeficijenta distribucije < 1 jer ga puno ostaje u taljevini
- kompatibilni > 1 jer se relativno lako ugrađuje u minerale

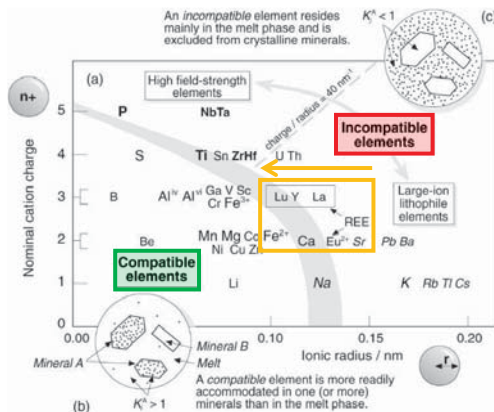
50

- različite podjele: **(a)** lake (LREE), srednje (MREE) i teške (HREE) rijetke zemlje ili samo **(b)** lake i teške rijetke zemlje



51

- lake rijetke zemlje (**LREE**, La-Sm) - veći ionski radijusi
→ **nekompatibilno** ponašanje
- teške rijetke zemlje (**HREE**, Gd-Lu) - manji ionski radijusi
→ lakše **ulaze u strukture** nekih petrogenih minerala, posebno **granata i amfibola**
- posljedica: **frakcioniranje unutar same REE skupine**



52

Kvantitativna i izotopna geokemija (3)

Što se sve može "pročitati" iz izotopa?

Osnove nuklearne terminologije

Masa, energija i energija vezanja

Dijagram nuklida i tipovi radioaktivnog raspada

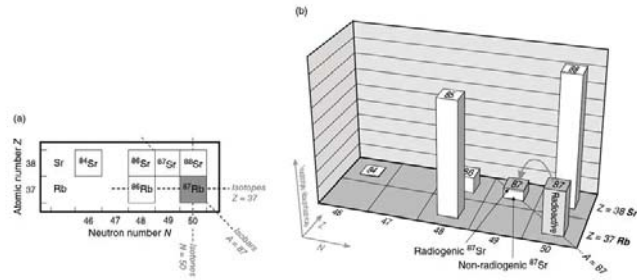
Izotopni sustavi

Doc. dr. sc. Zorica Petrincec
ak. god. 2020./2021.

Uvod

- gotovo svi elementi – sastoje se od više od jednog izotopa
- za točno određeni **atomski broj** koji određuje o kojem se elementu radi (= broj protona u jezgri) postoji u prirodi jezgra s dvije ili više **alternativnih vrijednosti za broj neutrona N = izotop**
- ime: od grč. *isos* = isti, *topos* = mjesto = "na istome mjestu" (u periodnom sustavu)
- jedan od dobrih i poznatijih primjera: elementi u tragovima Rb i Sr

2

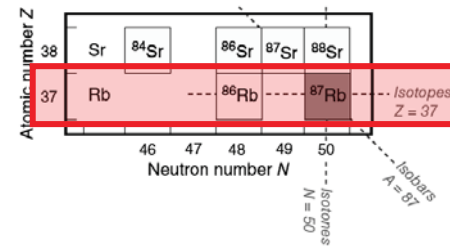


- svaki kvadratić predstavlja jedan prirodni izotop:
- prirodni rubidij – 2 izotopa: stabilni ^{85}Rb ($Z=37, N=48, A=85$) i radioaktivni ^{87}Rb ($Z=37, N=50, A=87$)
 - izotop ^{85}Rb – više zastupljen u prirodi od ^{87}Rb
 - ^{87}Rb polako se raspada na ^{87}Sr → vrijeme poluraspada je dugo, tako da je nešto ^{87}Rb još uvijek prisutno na Zemlji, kao zaostatak iz vremena nastanka težih elemenata prije nastanka samog Sunčevog sustava

3

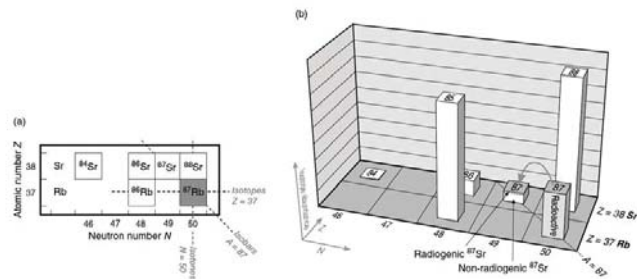
Osnove nuklearne terminologije

- nuklid** = tvar koja se sastoji od atoma s točno određenim vrijednostima Z i N
 - npr. specifični izotop specifičnog elementa
- tri termina se koriste za opisivanje **skupina nuklida** koji imaju **zajednička** svojstva:



- izotopi** = nuklidi koji imaju isti Z tj. isti broj **protona** u jezgri
 - u dijagramu nuklida formiraju **horizontalni redak**

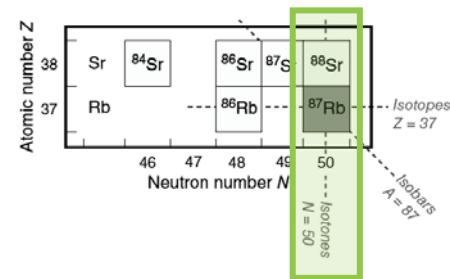
5



- prirodni stroncij = 4 izotopa: ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr i ^{88}Sr – svi su stabilni; ^{88}Sr – najzastupljeniji
 - iako je ^{87}Sr stabilan izotop, njegova količina se mijenja s vremenom → povećava se jer je on produkt raspada ^{87}Rb
- svi** izotopi nekog elementa = **ista elektronska konfiguracija** i načelno svi imaju **ista kemijska svojstva** → njihove relativne količine u Z . materijalima variraju malo, ali mjerljivo
- proučavanje tih varijacija daje obilje informacija o okolišima i procesima

4

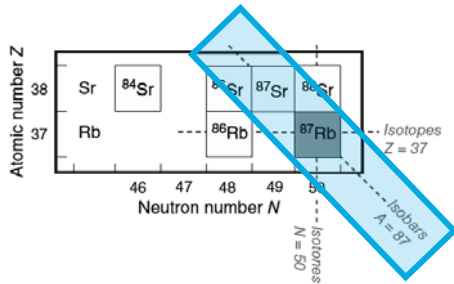
- nuklid** = tvar koja se sastoji od atoma s točno određenim vrijednostima Z i N
 - npr. specifični izotop specifičnog elementa
- tri termina se koriste za opisivanje skupina nuklida koji imaju **zajednička** svojstva:



- izotopi
- izotoni** = nuklidi koji imaju isti N odnosno isti broj **neutrons**
 - u dijagramu nuklida tvore **vertikalne stupce**
 - radi se o **različitim elementima!**

6

- nuklid = tvar koja se sastoji od atoma s točno određenim vrijednostima Z i N
 - npr. specifični izotop specifičnog elementa
- tri termina se koriste za opisivanje skupina nuklida koji imaju zajednička svojstva:



- izotopi
- izotoni
- **izobari** – nuklidi s istim vrijednostima A ili masenog broja
 - u dijagramu nuklida čine **dijagonale**
 - radi se o nuklidima **različitih elemenata s istim masenim brojem**

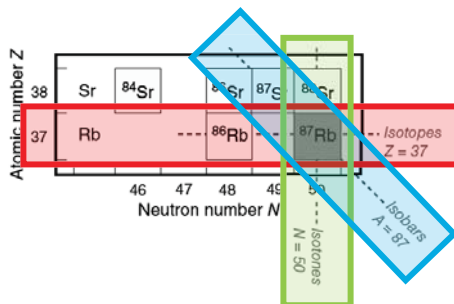
7

Masa, energija i energija vezanja

- atomske jezgre – prilično malene, ali čine gotovo ukupnu masu atoma
- izražavanje mase: najčešće kao (unificirana) **atomska jedinica mase**
 - oznake: **amu** (engl. literatura), u (uobičajeno kod nas)
 - definicija: 1/12 mase izotopa ugljika ¹²C; **1 amu (1 u) = 1.66053×10⁻²⁴g**
- masa atoma izražena u unificiranim atomskim jedinicama mase = približno jednaka vrijednosti A za taj element
- spektrometrija masa – precizno mjerenje mase izotopa M(A, Z)
- mase **nukleona** (protona i neutrona) i elektrona:
 - M_p = 1.007 282 6 amu
 - M_n = 1.008 671 3 amu
 - M_e = 0.000 548 58 amu
 - masa svakog nukleona je za oko 2×10³ veća od mase elektrona!

9

- nuklid = tvar koja se sastoji od atoma s točno određenim vrijednostima Z i N
 - npr. specifični izotop specifičnog elementa
- tri termina se koriste za opisivanje skupina nuklida koji imaju zajednička svojstva:



- **izotopi, izotoni, izobari**
- zaključak:
 - sve se svodi na **varijaciju broja protona i neutrona** odnosno na jezgru
 - stabilnost jezgri → nuklearna fizika → **energija!**

8

- **!! mase izotopa redovito su manje od sume** masa čestica od kojih se sastoji svaki pojedini nuklid!!
- matematički: $M(A, Z) < [Z \times M_p + (A-Z) \times M_n + Z \times M_e]$

$$[Z \times M_p + (A-Z) \times M_n + Z \times M_e] - M(A, Z) = \Delta M$$

- napomena: izmjerena masa izotopa uključuje masu elektrona, tako da ju je potrebno uključiti u izračun teorijske sume masa pojedinih subatomske čestice (može se dogoditi da je navedena i samo masa jezgre – tada se u izračunu koriste samo mase nukleona)
- slijedi da je ΔM = razlika u masi jezgre!
- **ΔM = defekt mase!!**
- objašnjenje defekta mase = dio mase nukleona pretvoren je u **energiju vezanja** koja jezgru drži na okupu!

10

- **energija vezanja (E_B)** – računa se temeljem Einstanove relacije, primijenjene na ovaj naš slučaj:

$$E_B = \Delta Mc^2$$

ΔM - defekt mase
 c - brzina svjetlosti ($2.998 \times 10^{10} \text{ cms}^{-1}$)

- da bismo mogli provoditi ovakve izračune, trebamo postaviti odnos između atomske jedinice mase i energije
 - osnovna jedinica energije – erg
 - međutim, količina energije koja se oslobađa nuklearnom reakcijom u koju je uključen samo jedan atom čini maleni dio erga → iz tog razloga se kao jedinica koristi **elektronvolt (eV)**
- eV = kinetička energija jednog elektrona ubrzanog u vakuumu razlikom potencijala (naponom) od 1 V
 - 1 eV = $1,60219 \times 10^{-12}$ erg = $1,60219 \times 10^{-19}$ J
 - 1 MeV = 10^6 eV
- slijedi: **1 atomska jedinica mase** – ekvivalentna vrijednosti od **931.6 MeV**

11

- sada se na temelju defekta mase i poznatog odnosa energije i amu može pojednostavniti formula za izračun **energije vezanja**:

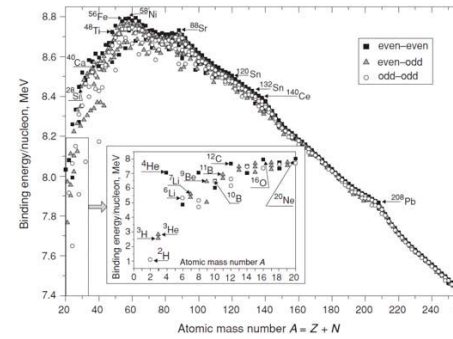
$$E_B = \Delta M \times 931.6 \text{ [MeV]}$$

- **energije vezanja po nukleonu** (neki koriste oznaku ε) - energija vezanja dijeli se masenim brojem izotopa:

$$\varepsilon = E_B/A = (\Delta M \times 931.6)/A \text{ [MeV/nukleon]}$$

12

Veza između energije vezanja i atomske mase



Prikaz ovisnosti energije vezivanja po nukleonu i masenog broja atoma, ključnih karakteristika jezgre koje kontroliraju njihov nastanak, zastupljenost i stabilnost.

- energija vezanja po nukleonu – strmi porast s atomskom masom kod malih masenih brojeva
- za elemente oko Fe ($A \sim 50-60$) približava se vrijednosti **$\approx 8.8 \text{ MeV/nukleon}$** zatim slijedi blagi pad do **7.4 MeV/nukleon** za teže jezgre, do $A=209$
- $A=209$ - najteži stabilni izotop, ^{209}Bi
- uzrok ovakvog trenda: međudjelovanje sila u jezgri
- privlačne sile vs. odbojne sile

13

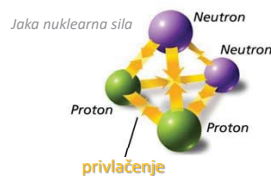
- četiri osnovne sile u prirodi: jaka nuklearna sila, elektromagnetska, slaba nuklearna i gravitacijska sila
 - ključno za energiju vezanja i masu: jaka nuklearna sila i elektromagnetska (Coulombova) sila

FUNDAMENTAL FORCES			
<p>STRONG NUCLEAR FORCE Power: 1,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000 times stronger than gravity Reach: Subatomic Force carrier: Gluon This binds matter together. It can't reach very far, but is strong enough to hold protons together within an atom, even though their positive charge is pushing them apart.</p>	<p>ELECTROMAGNETIC FORCE Power: 10,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000 times stronger than gravity Reach: Infinite Force carrier: Photon Electromagnetism is perhaps the most familiar force, as it encompasses everything from magnetism, to light, to the radio waves we communicate with.</p>	<p>WEAK NUCLEAR FORCE Power: 100,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000 times stronger than gravity Reach: Subatomic Force carrier: W and Z bosons This is the force responsible for radioactive decay. It allows an atom to change by taking on or losing particles.</p>	<p>GRAVITY Power: Really weak Reach: Infinite Force carrier: Graviton (not yet discovered) Gravity has a powerful effect on planets and stars, but has almost no influence on matter at the quantum level.</p>

14

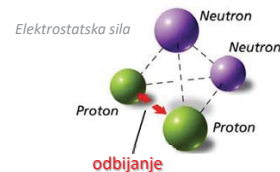
▪ **jaka nuklearna sila**

- drži jezgru na okupu, djeluje na vrlo kratkim udaljenostima
- ne dolazi do interakcije jednog nukleona s ostalim nukleonima unutar jezgre, posebno kada A postane relativno velik, oko 60



▪ **elektrostatska sila**

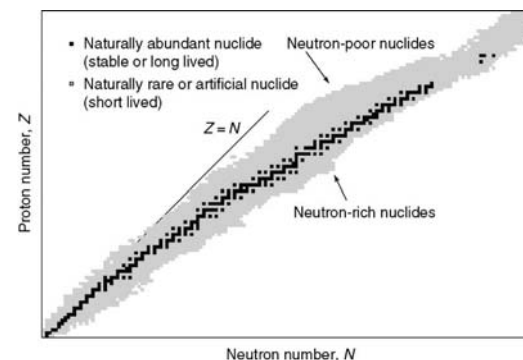
- **odbojne** sile između protona - tzv. Coulombovo odbijanje
- djeluju na većim udaljenostima i njihova vrijednost se povećava sa povećanjem ukupnog naboja jezgre



- da bi jezgra bila **stabilna** → Coulombovo odbijanje između protona mora biti manje od privlačne sile među nukleonima

Dijagram nuklida i tipovi radioaktivnog raspada

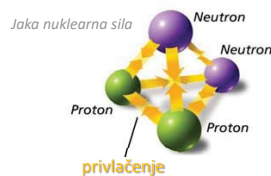
- čest naziv: nuklearna karta
- najjasniji način prikaza stabilnih i radioaktivnih nuklida
- dijagram broja neutrona N (na x osi) nasuprot broju protona Z (na y osi)



- izvori relevantnih podataka o svim nuklidima temeljem laboratorijskih istraživanja diljem svijeta:
 - International Atomic Energy Agency <https://www-nds.iaea.org/relnd/vcharhtml/VChartHTML.html>
 - Chart of the nuclides 2014 - Japan <https://wwwndc.jaea.go.jp/CN14/sp/>
 - Karlsruhe Nuclid Chart - Joint Research Centre's Institute for Transuranium Elements (IRC-ITU) https://www.nucleonica.com/wiki/index.php?title=Karlsruhe_Nuclide_Chart_8th_Edition

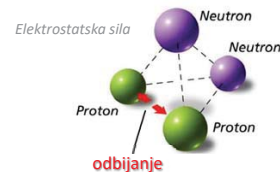
▪ primjeri:

- ⁴He jezgra – Coulombovo odbijanje = 1 MeV, energija vezanja po nukleonu = 7 MeV/nukleon
- ²⁰⁰Hg jezgra – Coulombovo odbijanje = 5 MeV, energija vezanja po nukleonu = isto oko 5 MeV

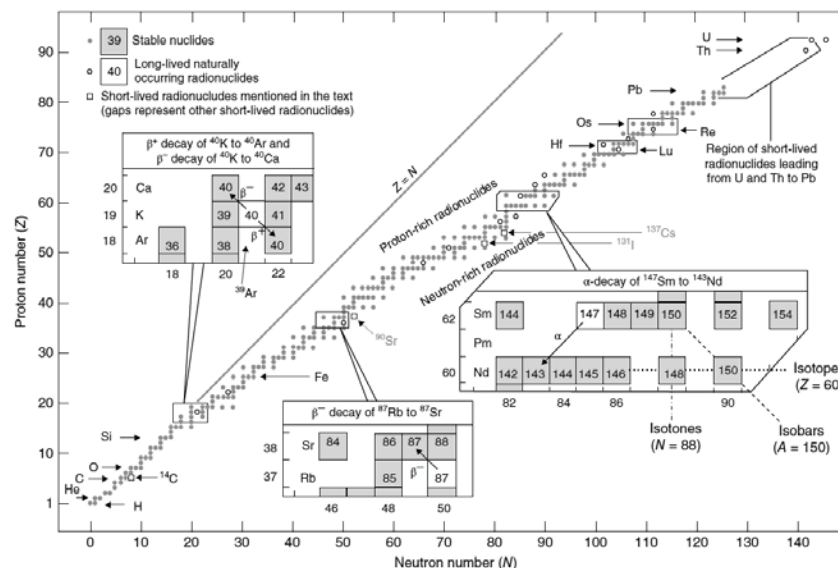


▪ podsjetnik:

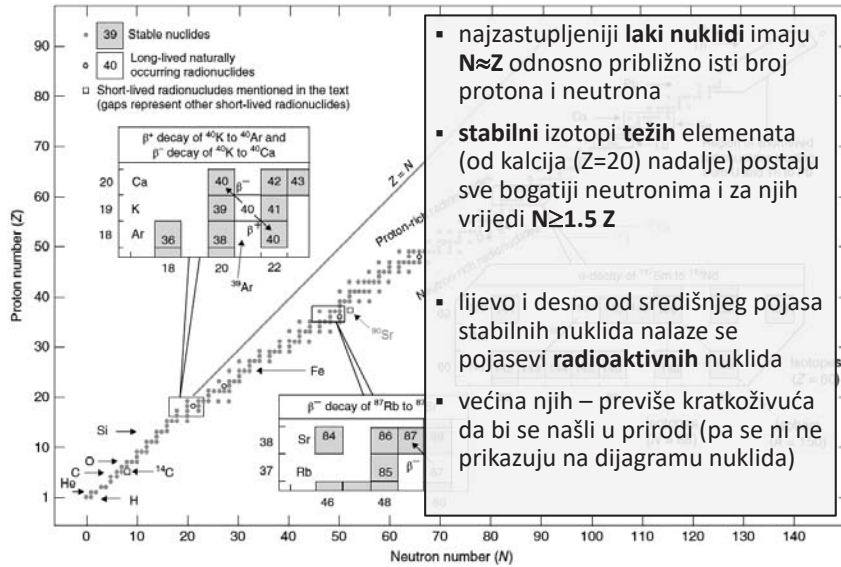
- kod nukleosinteze smo spominjali da prilikom nastanka jezgara s A~60 (elementi oko Fe) dolazi do oslobađanja energije, dok kod nastanka jezgri s A>60 treba uložiti dodatnu energiju!



- kod težih elemenata **stabilnost** jezgre se upravo iz ovog razloga postiže **povećanjem broja neutrona** u odnosu na broj protona → tako se povećava međusobna udaljenost među protonima, što smanjuje destruktivan utjecaj koji ima Coulombovo djelovanje
- zato kod težih elemenata **omjer nukleona N/P postaje >1**



Potpuni dijagram nuklida. Stabilni nuklidi - puni kružići, prirodni dugoživi izotopi ($t_{1/2} > 10^8$ god) - prazni kružići. Uvećani isječci prikazuju reakcije raspadanja ⁴⁰K, ⁸⁷Rb i ¹⁴⁷Sm.



- najzastupljeniji laki nuklidi imaju $N \approx Z$ odnosno približno isti broj protona i neutrona
- stabilni izotopi težih elemenata (od kalcija ($Z=20$) nadalje) postaju sve bogatiji neutronima i za njih vrijedi $N \geq 1.5 Z$
- lijevo i desno od središnjeg pojasa stabilnih nuklida nalaze se pojasevi radioaktivnih nuklida
- većina njih – previše kratkoživi da bi se našli u prirodi (pa se ni ne prikazuju na dijagramu nuklida)

Potpuni dijagram nuklida. Stabilni nuklidi - puni kružići, prirodni dugoživi izotopi ($t_{1/2} > 10^8$ god) - prazni kružići. Uvećani isječki prikazuju reakcije raspadanja ^{40}K , ^{87}Rb i ^{137}Sm .

The Karlsruhe Nuclide Chart

A nuclide chart is a two dimensional representation of the nuclear and radioactive properties of all known atoms. A nuclide is the generic name for atoms characterized by the constituent protons and neutrons. The nuclide chart arranges nuclides according to the number of protons (vertical axis) and neutrons (horizontal axis) in the nucleus. Each nuclide in the chart is represented by a box containing the element symbol and mass number, half-life, decay types and decay energies, etc.

"Magic" numbers

In nuclear physics, a magic number is a number of protons or neutrons (e.g. 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126) which give rise to a complete shell in the atomic nucleus. Lead 208 for example, which consists of 82 protons and 126 neutrons, is called "doubly magic" since both the proton and neutron numbers are "magic".

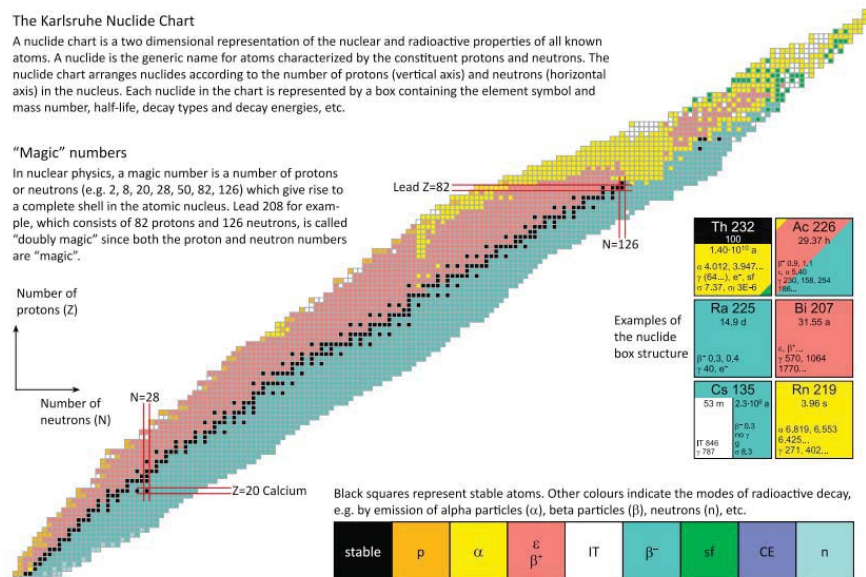
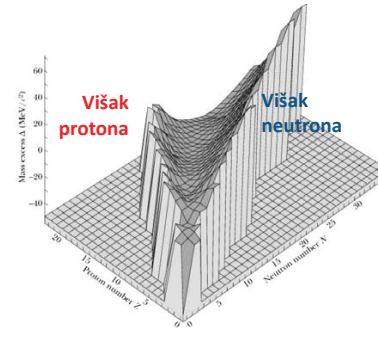


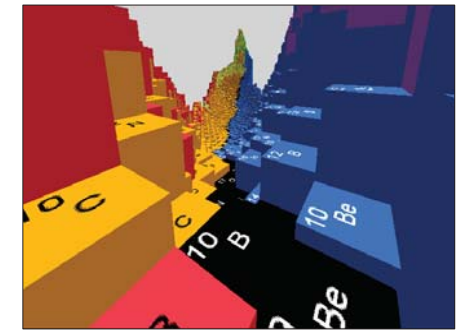
Fig. 1. Schematic diagram of the Karlsruhe Nuclide Chart showing the main features.

▪ nuklearni maseni reljef

- trodimenzionalni prikaz dijagrama nuklida, na treću (vertikalnu os) se nanosi energija (najčešće nanosi defekt mase izražen u MeV)

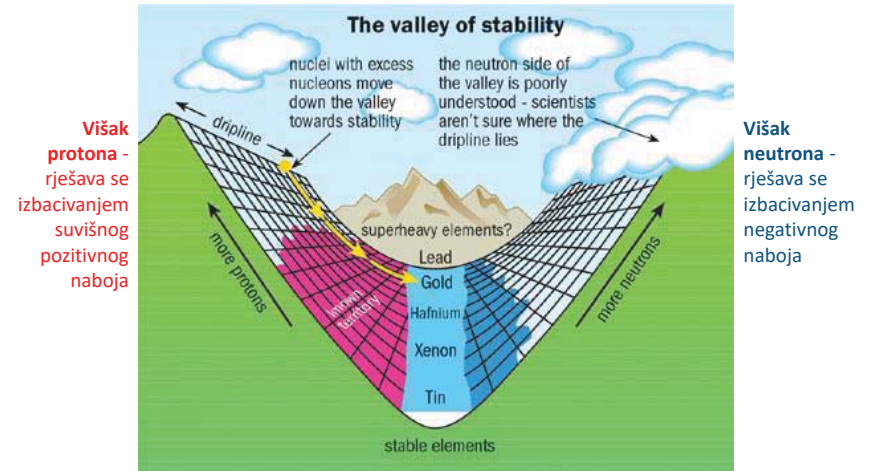


Nuklearni maseni reljef za cijeli dijagram nuklida.

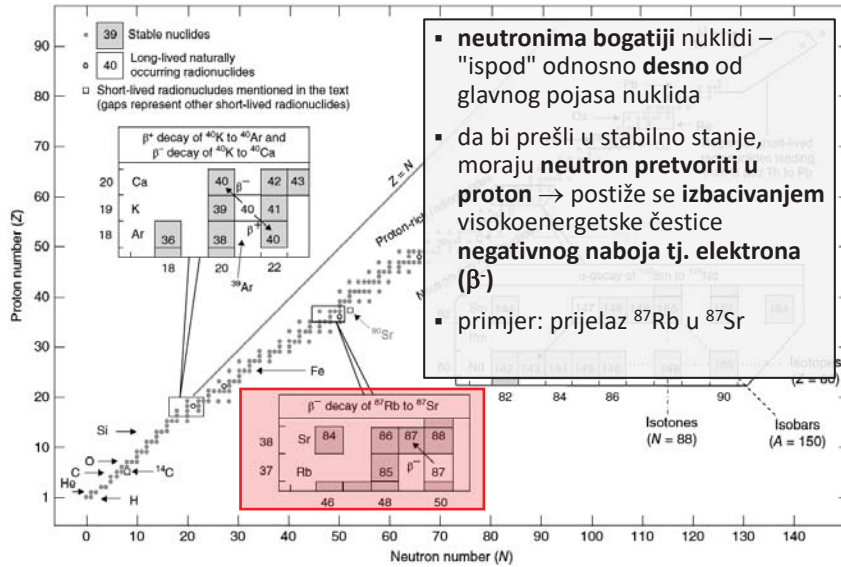


Pogled "niz" dolinu stabilnosti nuklida (crni kvadratići) od lakših prema težim izotopima. Lijevo (crveno) se nalaze oni s viškom protona, a desno (plavo) oni s viškom neutrona.

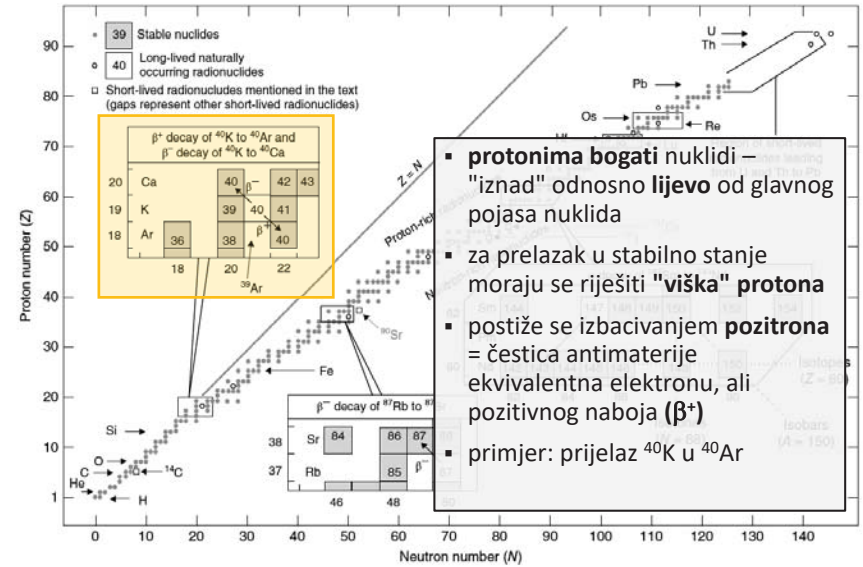
The valley of stability



Pojednostavljena usporedba nuklearnog masenog reljefa sa "stvarnim reljefom". Ponašanje nuklida i prelazak u niskoenergetsko stanje može se usporediti sa ponašanjem materijala na padinama ove "riječne doline".



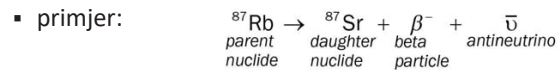
Potpuni dijagram nuklida. Stabilni nuklidi - puni kružići, prirodni dugoživi izotopi ($t_{1/2} > 10^8$ god) - prazni kružići. Uvećani isječki prikazuju reakcije raspadanja ^{40}K , ^{87}Rb i ^{147}Sm .



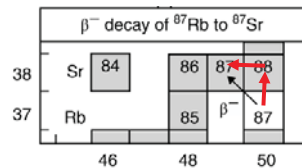
Potpuni dijagram nuklida. Stabilni nuklidi - puni kružići, prirodni dugoživi izotopi ($t_{1/2} > 10^8$ god) - prazni kružići. Uvećani isječki prikazuju reakcije raspadanja ^{40}K , ^{87}Rb i ^{147}Sm .

Tipovi radioaktivnog raspada (1): **beta negatronske raspad (β^-)**

- na taj način dolazi do porasta Z na uštrb broja N → Z+1, N-1
- opća reakcija: ?



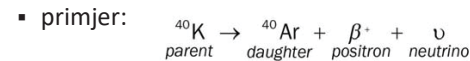
- gledano po položaju u dijagramu nuklida u odnosu na roditeljski nuklid, ovaj je raspad karakteriziran pomakom "gore ulijevo"



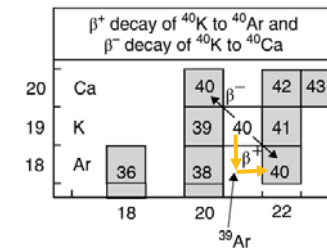
- takav pomak po dijagonali = **izobarni raspad**

Tipovi radioaktivnog raspada (2): **beta pozitronske raspad (β^+)**

- dogđa se transformacija protona u neutron: Z-1, N+1
- opća reakcija: ?



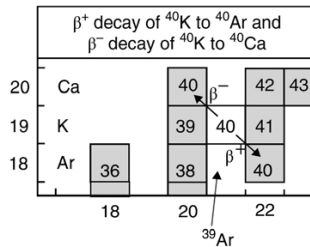
- pomak: "dolje udesno"



- poseban primjer: razgranati raspad kalija (β^+ i β^-) → oba β -raspada su **izobarni**

Tipovi radioaktivnog raspada (2a): **uhvat elektrona**

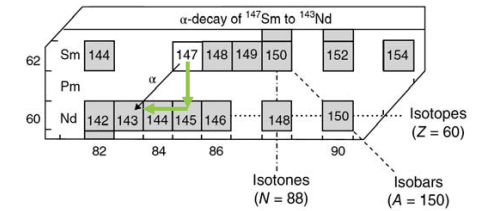
- isti konačni efekt kao kod beta pozitronskog raspada može se postići i u slučaju kada jezgra uhvati (zarobi) elektron iz orbite (orbitalni elektron)
- opća reakcija: ?
- primjer: $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar} + \beta^+ + \nu$
parent daughter positron neutrino
- u oba slučaja je raspad u dijagramu vidljiv kao pomak "dolje udesno"



27

Tipovi radioaktivnog raspada (3): **alfa raspad (α)**

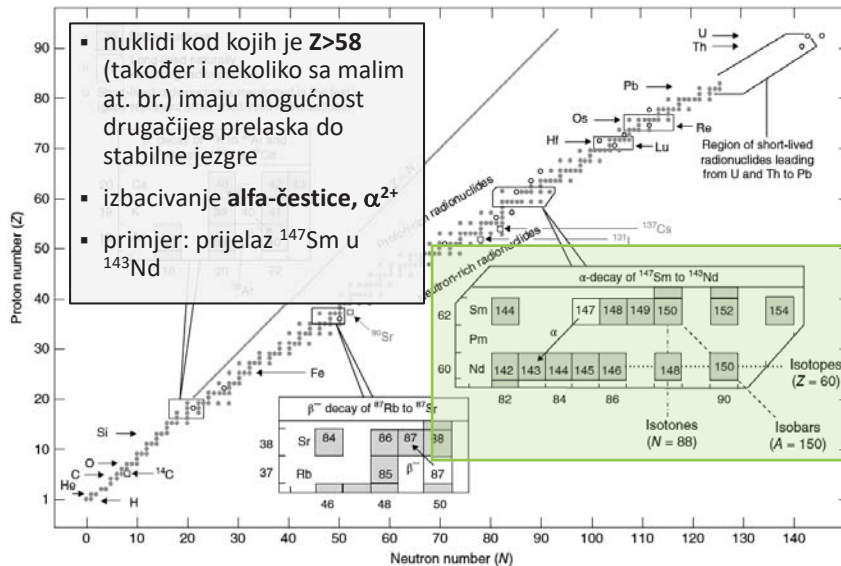
- raspad emisijom teških čestica = ^4He jezgra = 2 protona + 2 neutrona
- promjene: Z-2, N-2, A-4
- opća reakcija: ?
- primjer: $^{147}\text{Sm} \rightarrow ^{143}\text{Nd} + \alpha^{2+}$



- primjer: pomak u dijagramu: "dolje pa jedan ulijevo"

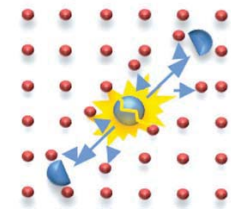
- kompleksni slučajevi:
- raspadi uranija (^{238}U i ^{235}U) i torija (^{232}Th) na različite izotope olova (^{206}Pb , ^{207}Pb i ^{208}Pb) uključuju više koraka α i β raspada

29

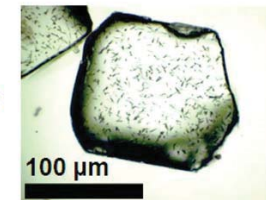


Tipovi radioaktivnog raspada (4): **spontana fisija**

- neki od izotopa uranija i transuranijski elementi
- jezgra se raspada na dva fragmenta (nuklida) nejednakih masa koji posjeduju višak neutrona i raspadaju se emitiranjem β -čestica i γ -zraka, dok ne nastane stabilni nuklid
- primjer: raspad ^{238}U – osnova metode fizijskih tragova



Spontana fisija ^{238}U



Izgljed fizijskih tragova u mineralu

Potpuni dijagram nuklida. Stabilni nuklidi - puni kružići, prirodni dugoživi izotopi ($t_{1/2} > 10^8$ god) - prazni kružići. Uvećani isječci prikazuju reakcije raspadanja ^{40}K , ^{87}Rb i ^{147}Sm .

28

30

Izotopni sustavi

- mjerenje količine nekog pojedinačnog izotopa (npr. ^{87}Sr) u geološkim materijalima ne daje mnogo informacija o porijeklu uzorka
- korisni podaci (poput starosti) dobivaju se tek kada se količina izotopa promatra u odnosu na ostale relevantne izotope i elemente
 - npr. u Rb-Sr sustavu: starost skupine stijena određuje se ucrtavanjem izotopnih omjera $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (y os) za nekoliko uzoraka nasuprot $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ (x os)
- međusobno povezana mjerenja izotopa i konstanti (npr. konstanta raspada) koji omogućavaju izračun starosti ili tumačenje porijekla uzorka čine zajedno jedan **izotopni sustav** (npr. Rb-Sr izotopni sustav)
- tri kategorije izotopnih sustava interesantne geoznanostima:
 - radiogeni izotopni sustavi
 - stabilni izotopni sustavi
 - kozmogeni radioizotopni sustavi

31

Izotopni sustavi

(A) Radiogeni izotopni sustavi

- ^{87}Sr - definira se kao **izotop kćer** ili nuklid kćer koji (bar djelomično) nastaje uslijed **radioaktivnog raspada roditeljskog izotopa** ^{87}Rb
- svaka radioaktivna ^{87}Rb jezgra koja se raspadne nadomještena je radiogenom jezgrom ^{87}Sr
- **oprez: radioaktivan \neq radiogeni!**
- relativni omjeri izotopa roditelja i kćeri progresivno se mijenjaju s prolaskom vremena
 - ^{87}Rb sadržaj geološkom materijala smanjuje se s vremenom u odnosu na stabilni ^{85}Rb , dok se povećava sadržaj ^{87}Sr u odnosu na ostale izotope Sr
- radiogeni izot. sustavi:
 - ključni u **geokronologiji**,
 - ali daju i važne informacije o **porijeklu** magmi, metamorfnih stijena i sedimenata

32

(B) Stabilni izotopni sustavi

- tri izotopa kisika (^{16}O , ^{17}O i ^{18}O) nisu ni radioaktivni ni radiogeni \rightarrow dakle, njihovi **relativni omjeri ne mijenjaju se s vremenom**
- postoji razlika u **masenom broju A** između ^{18}O i ^{16}O koja je relativno velika u usporedbi s njihovim prosječnim at. br. (17) \rightarrow to uzrokuje **male razlike** u kvantitativnim kemijskim parametrima između ta dva izotopa
- omjer $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ se **frakcionira** u mjerljivim razmjerima **djelovanjem geoloških procesa** kao što su kristalizacija i hidrotermalne alteracije
- malene prirodne varijacije koje se mogu primijetiti u njihovom omjeru između minerala i fluida (taljevina) služe kao korisni **traseri** za detektiranje i kvantificiranje **utjecaja** pojedinih procesa
- upravo iz razloga što se omjeri izotopa takvih lakih elemenata ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) **ne mijenjaju** s prolaskom vremena, takvi se izotopni sustavi opisuju kao **stabilni**

33

Izotopni sustavi

(C) Kozmogeni radioizotopni sustavi

- prirodni radioizotopi na koje se oslanjaju radiogeni izotopni sustavi = dugoživi ostaci epizode nastanka teških elemenata koja je prethodila nastanku Sunčeva sustava pred ~ 4.6 mlrd god. \rightarrow takvih radionuklida je malo
- danas također nastaju radionuklidi – djelovanjem visokoenergetskih kozmičkih zraka na plinove u atmosferi \rightarrow kraće živi **kozmojeni radionuklidi**
- pr. ^{14}C – nastaje uglavnom kao posljedica bombardiranja jezgara ^{14}N kozmičkim zrakama u atmosferi
- isto se koristi za datiranje i razumijevanje recentnih geološki procesa

34

Kvantitativna i izotopna geokemija (4)

Radiogeni izotopni sustavi

Mogućnosti korištenja podataka o radiogenim izotopima

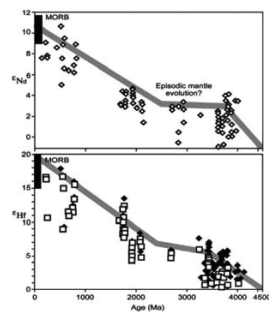
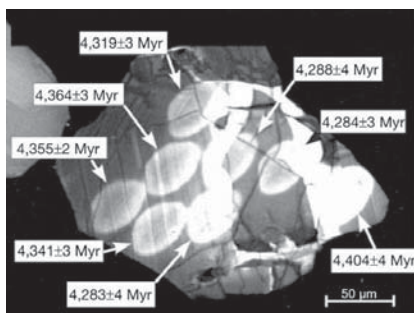
Radioaktivnost

Zakon radioaktivnog raspada

Doc. dr. sc. Zorica Petrinec
ak. god. 2020./2021.

Uvod

- **radiogeni izotopni sustavi** = oni kod kojih se roditeljski izotop uslijed nestabilnosti jezgre raspada na stabilne izotope kćeri
- 2 osnovna načina korištenja radiogenih izotopa:
geokronologija + izotopna geokemija



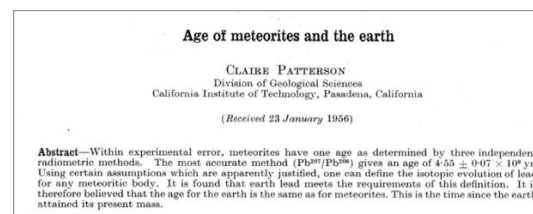
Fragment najstarijeg zrna cirkona na Zemlji (Jack Hills, Australija) s mjestima na kojima je provedeno utvrđivanje starosti U-Pb metodom. Lijevo: Prikaz varijacije izotopnih sustava Sm-Nd i Lu-Hf ovisno o starosti stijena koje ukazuju na sve veće recikliranje materijala prema sadašnjosti.

- **geokronologija** = utvrđivanje starosti minerala i stijena
- kvantifikacija vremena ključna je za razumijevanje procesa evolucije planeta i geoloških sila koje oblikuju naš vlastiti planet
- dva ključna događaja u razvoju "izotopne geokronologije" - 1913. god!
 - Frederic Soddy - proučavanjem fenomena radioaktivnosti došao do otkrića "izotopa"
 - Arthur Holmes - novu znanost o radioaktivnosti primijenio za kvantificiranje geološkog vremena

THE GEOLOGICAL SYSTEMS	TIME SCALE IN MILLIONS OF YEARS.	
	HELIUM RATIO.	LEAD RATIO.
Pleistocene	1	—
Pliocene	2-5	—
Miocene	6-3	—
Oligocene	8-4	—
Eocene	30-8	—
Cretaceous	—	—
Jurassic	—	—
Triassic	—	—
Permian	—	—
Carboniferous	146	340
Devonian	145	370
Silurian	—	—
Ordovician	209	430
Cambrian	—	—
Algonkian	—	1000-1200
Archean	710	1400-1600

U svojoj knjizi *The Age of the Earth* Arthur Holmes objavio je ono što se danas smatra prvom vremenskom skalom za planet Zemlju.

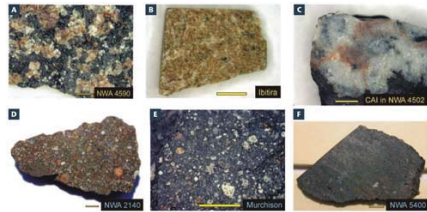
- C. Patterson, 1956: razvoj Pb-Pb metodu (→ geokrona)
- utvrđena starost Zemlje: $4.55 \pm 0.07 \times 10^9$ god.
= "vrijeme od kada je Zemlja postigla svoju sadašnju masu"



Isječak iz izvornog rada u kojem je objavljen podatak o starosti meteorita i Zemlje. Desno: fotografija uzorka meteorita Canyon Diablo na kojem je utvrđena spomenuta starost. Field Museum of Natural History public display (Chicago, Illinois, USA).

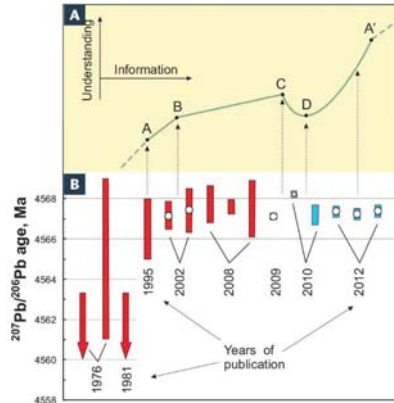


- geokronologija i kozmokronologija
- meteoriti koji potječu iz asteroida su najstarije poznate stijene u Sunčevom sustavu, velik broj njih potječe iz vremena prije nastanka planeta
 - na primjeru datiranja CAI inkluzija u meteoritima vidljiv je napredak geokronologije i kozmokronologije u zadnjih 50 godina



Različite vrste meteorita pogodna su za različite metode utvrđivanja starosti. Datiranje pojedinačnih hondrula unutar pojedinih razreda meteorita postalo je moguće razvojem in situ analize visoke rezolucije.

A. Porast znanstvenih količina spoznaja i B. pomoći u određivanju starosti CAI uz pomoć Pb izotopa kroz vrijeme. Visina stupaca odražava grešku (2σ).



5

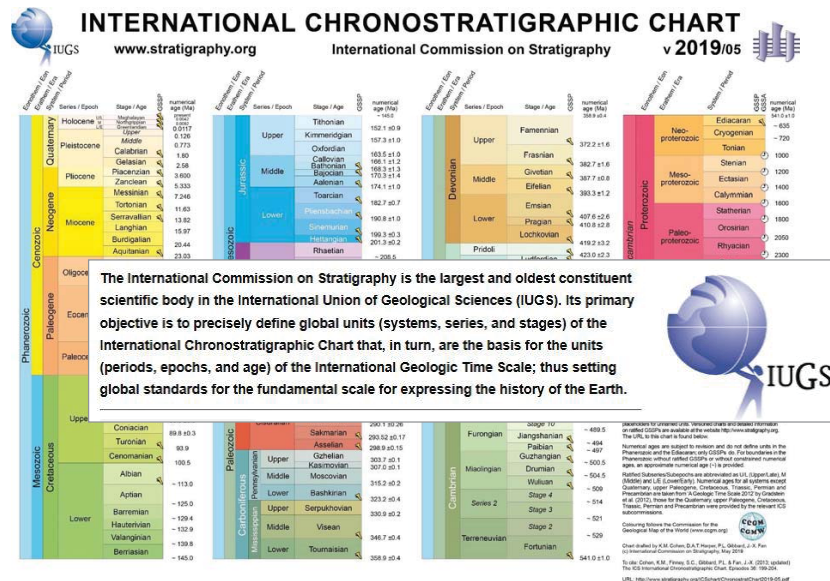
Najčešće korišteni radioizotopni sustavi u geokronologiji

Name	Reaction	Decay constant/y ⁻¹	Half-life/y	Applications ¹
K-Ar	⁴⁰ K → ⁴⁰ Ar + β ⁻ + ν	λ _K = 0.581 × 10 ⁻¹⁰	1.250 × 10 ¹⁰	Geochronology of K-bearing minerals
	⁴⁰ K → ⁴⁰ Ca + β ⁻ + ν̄	λ _{Ca} = 4.962 × 10 ⁻¹⁰		
Rb-Sr	⁸⁷ Rb → ⁸⁷ Sr + β ⁻ + ν̄	1.42 × 10 ⁻¹¹	4.88 × 10 ¹⁰	Geochronology, seawater evolution, sediment correlation, magma genesis
Sm-Nd	¹⁴⁷ Sm → ¹⁴³ Nd + α ²⁺	6.54 × 10 ⁻¹²	1.060 × 10 ¹¹	Precambrian geochronology, sediment provenance, crustal and mantle evolution, stony meteorite and lunar studies, magma genesis
Lu-Hf	¹⁷⁶ Lu → ¹⁷⁶ Hf + β ⁻ + ν̄	1.94 × 10 ⁻¹¹	3.57 × 10 ¹⁰	Geochronology, mantle evolution, crustal growth models
Re-Os	¹⁸⁷ Re → ¹⁸⁷ Os + β ⁻ + ν̄	1.666 × 10 ⁻¹¹	4.16 × 10 ¹⁰	Geochronology including iron meteorites, mantle and lithosphere evolution
U-Th-Pb	²³² Th → ²⁰⁸ Pb + 6α ²⁺ + 4β ⁻ + 4ν̄	4.9475 × 10 ⁻¹¹	14.010 × 10 ⁹	Geochronology, crustal evolution, meteorite studies, magma genesis
	²³⁵ U → ²⁰⁷ Pb + 7α ²⁺ + 4β ⁻ + 4ν̄	9.8485 × 10 ⁻¹⁰	0.7038 × 10 ⁹	
	²³⁸ U → ²⁰⁶ Pb + 8α ²⁺ + 6β ⁻ + 6ν̄*	1.55125 × 10 ⁻¹⁰	4.468 × 10 ⁹	

¹After Henderson and Henderson (2009).

*The combined rate constant λ is the sum of the two individual rate constants = 5.543 × 10⁻¹⁰ yr⁻¹. The concept of half-life is applicable only to the combined decay of ⁴⁰K.

7



Globalno primjenjiva Međunarodna stratigrafska skala, verzija 2019/05 izdana od strane Međunarodne komisije za stratigrafiju pri Međunarodnoj uniji geoloških znanosti (www.stratigraphy.org).

6

- P. W. Gast, 1960
- uvidio vrijednost radiogenih izotopa u proučavanju geokemije plašta
 - temelj: radiogeni izotopi istog elementa ne frakcioniraju se prilikom geol. procesa = magma koja dođe na površinu nastijedila je izotopni sastav izvorišta
 - osim Rb-Sr, prve primjene radiogenih izotopa u istraživanju plaštne geokemije uključivale su i omjere Pb izotopa, koji variraju zbog raspada U i Th
 - kasnije: Sm-Nd, Lu-Hf, Re-Os

In a given chemical system the isotopic abundance of Sr^m is determined by four parameters: the isotopic abundance at a given initial time, the Rb/Sr ratio of the system, the decay constant of Rb^m, and the time elapsed since the initial time. The isotopic composition of a particular sample of strontium, whose history may or may not be known, may be the result of time spent in a number of such systems or environments. In any case the isotopic composition is the time-integrated result of the Rb/Sr ratios in all the past environments. Local differences in the Rb/Sr ratio will, in time, result in local differences in the abundance of Sr^m. Mixing of material during transport and rock-forming processes will tend to homogenize these local variations. Once homogenization occurs, the isotopic composition is not further affected by these processes. Because of this property and because of the time-integrating effect, isotopic compositions lead to useful inferences concerning the Rb/Sr ratio of the crust and of the upper mantle. It should be noted that similar arguments can be made for the radiogenic isotopes of lead, which are related to the U/Pb ratio and time.

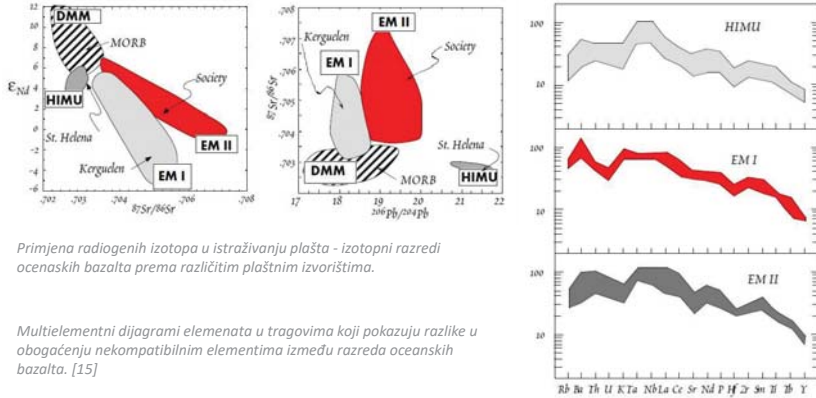
Limitations on the Composition of the Upper Mantle

PAUL W. GAST
 Department of Geology, University of Minnesota
 Minneapolis, Minnesota
 and
 Lamont Geological Observatory¹
 Columbia University
 Palisades, N. Y.

Isječak izvornog rada u kojem je prvi put prepoznat geokemijski značaj radiogenih izotopa.

8

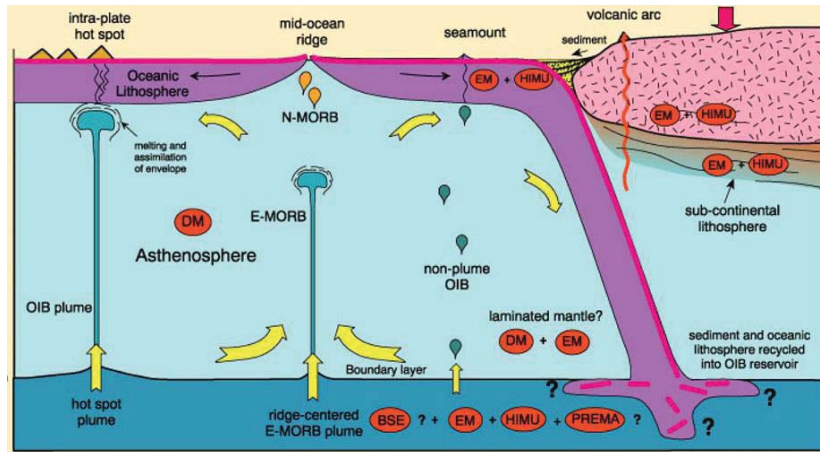
- **geokemija radiogenih izotopa**
- velik značaj u interpretaciji **petrogeneze** raznih tipova stijena na Zemlji, **izvorista** u plaštu, **evolucije**...
- bonus: dopuna podacima o ponašanju elemenata u tragovima



Primjena radiogenih izotopa u istraživanju plašta - izotopni razredi ocenaskih bazalta prema različitim plašnim izvoristima.

Multelementni dijagrami elemenata u tragovima koji pokazuju razlike u obogaćenju nekompatibilnim elementima između razreda oceanaskih bazalta. [15]

- izotopna geokemija + geokemija elemenata u tragovima = definiranje porijekla materijala i izvorišnih područja (geokemijskih rezervoara)



Shematski prikaz osnovnih tektonskih okoliša na Zemlji i geokemijskih izvorišta korišten u kolegiju Petrologija magmatskih i metamorfih stijena.

Radioaktivnost i zakon radioaktivnog raspada

- **radioaktivnost** = fenomen kojim dolazi do spontane transformacije (transmutacije) određene jezgre u drugu, pri čemu dolazi do otpuštanja čestica ili zračenja kako bi se zadovoljili zakoni **očuvanja energije i mase** (→ A. Einstein)
- radioaktivnost otkrili i proučavali Henri Becquerel, Pierre i Marie Curie od 1896.-1902.
- 1902. Pierre Curie i neovisno Ernst Rutherford i Frederic Soddy - formulirali jednostavan matematički zakon za opis procesa radioaktivnog raspadanja
- **zakon radioaktivnog raspada** = Curie-Rutherford-Soddyev (CRS) zakon:
 - broj jezgri koje se raspadaju u jedinici vremena **proporcionalan** je broju prisutnih jezgara, bez obzira na temperaturu, tlak, kemiju ili druge uvjete u okolišu

- zakon radioaktivnog raspada matematički se može napisati kao:

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N$$

$N = \text{broj jezgara}$
 $\lambda = \text{konstanta raspada}$

- negativan predznak (-) je potreban zato što se broj raspada smanjuje s prolaskom vremena
- izražava vjerojatnost da će se jezgra raspasti u promatranom vremenskom intervalu dt
- izražava se u jedinici god^{-1}
- izraz $\lambda N = A \rightarrow$ **aktivnost radioaktivnog izvora** = broj raspada (dezintegracija) u jedinичnom vremenu
 - aktivnost se mjeri u jedinicama Curie (Ci), pri čemu vrijedi: $1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10}$ raspada/sekunda – odgovara aktivitetu $1 \text{ g } ^{226}\text{Ra}$
 - u međuvremenu je uspostavljena nova SI jedinica za mjerenja aktivnosti: becquerel (Bq), za koji vrijedi $1 \text{ Bq} = 1 \text{ raspad/s}$
 - proizlazi: $1 \text{ Ci} = 37 \text{ GBq}$
- za neku promatranu radioaktivnu jezgru, λ ostaje ista tijekom proteka vremena

Kako se ponaša broj radioaktivnih roditelja?

- integriranjem početne jednadžbe zakona radioaktivnog raspada dobiva se slijed:

$$\ln N = -\lambda t + C \quad C = \text{konstanta integracije}$$

- kada je $t = 0$, $N = N_0$ i ujedno $C = \ln N_0$, jednadžba se može napisati kao:

$$\ln N - \ln N_0 = -\lambda t$$

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -\lambda t$$

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\lambda t}$$

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

N = broj preostalih jezgara
 N_0 = početni br. radioaktivnih atoma
 t = interval vremena

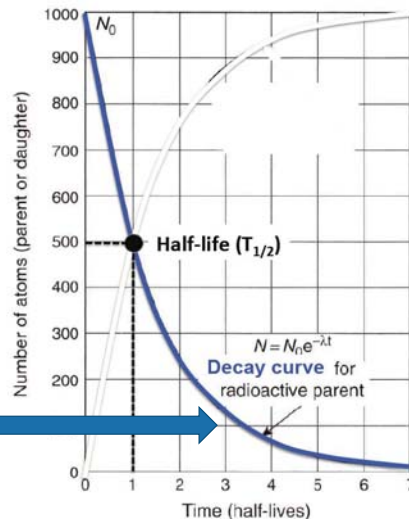
13

Radioaktivnost

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

N = broj preostalih jezgara
 N_0 = početni br. radioaktivnih atoma
 t = interval vremena

- proizlazi: **broj preostalih** radioaktivnih atoma je samo funkcija **početnog broja** radioaktivnih atoma i vremena
- izraz za **krivulju raspada** (decay curve)



14

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

N = broj preostalih jezgara
 N_0 = početni br. radioaktivnih atoma
 t = interval vremena

- proizlazi da je **broj preostalih** radioaktivnih atoma samo funkcija **početnog broja** radioaktivnih atoma i vremena



- radioaktivnost = "štoperica", prirodni sat koji mjeri protjecanje vremena u kojem **nije dolazilo do njegova poremećaja**
 - brzina tog "sata" može se izraziti manje apstraktno nego preko konstante raspada → uz pomoć vremena poluraspada radioaktivnog elementa
- vrijeme poluraspada ($T_{1/2}$) radioaktivnog elementa** = vrijeme koje je potrebno da se raspadne jedna polovina roditeljskih, radioaktivnih atoma

15

Radioaktivnost

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

N = broj preostalih jezgara
 N_0 = početni br. radioaktivnih atoma
 t = interval vremena

- slijedi: ako je $t = T_{1/2}$, tada je $N = N_0/2$, što uvođenjem u gornju jednadžbu daje:

$$\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda T_{1/2}}$$

$$-\ln 2 = -\lambda T_{1/2}$$

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

$T_{1/2}$ = izražava se u jedinicama vremena: tisuće, milijuni ili milijarde godina

- karakteristične **konstante raspada (λ)** koje se provlače kroz jednadžbe utvrđuju se **eksperimentalno** za svaki element

16

A kako se ponaša broj radiogenih kćeri?

- ukoliko raspadom radionuklida nastaju stabilne kćeri, može se reći da je broj radiogenih nuklida kćeri jednak:

$$D^* = N_0 - N$$

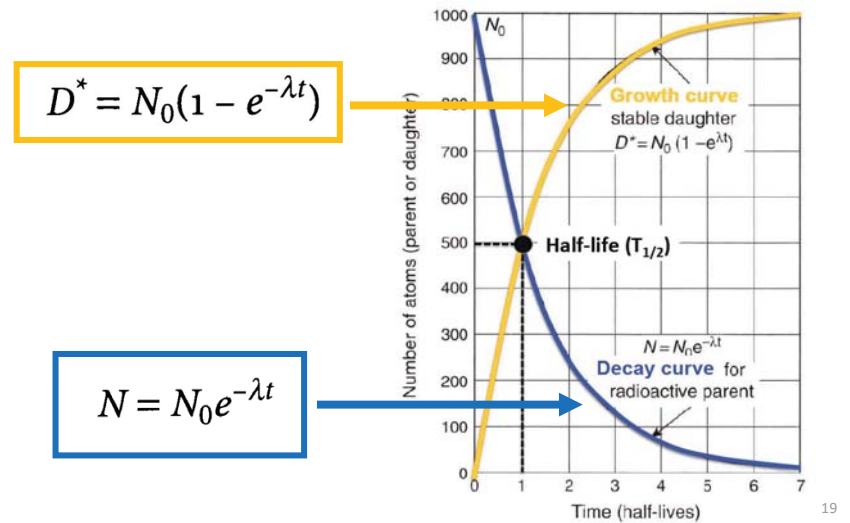
N_0 - broj roditeljskih nuklida u $t = 0$
 N - broj roditeljskih nuklida koji je preostao u bilo kojem trenutku od početka raspadanja
 D^* - stabilna radiogena kćer

- ovaj izraz se može zamijeniti sa onim za N od maloprije: $N = N_0 e^{-\lambda t}$
- čime se dobiva: $D^* = N_0 - N_0 e^{-\lambda t}$

odnosno: $D^* = N_0(1 - e^{-\lambda t})$

17

- krivulja raspada i krivulja porasta su komplementarne
 - to je posljedica uvjeta/pretpostavke da se broj roditelja i kćeri mijenja **isključivo kao rezultat radioaktivnog raspada**, te da pri tome nije došlo do gubitka ili povećanja broja atoma jednog ili drugog bilo kojim drugim procesom osim radioaktivnog raspada

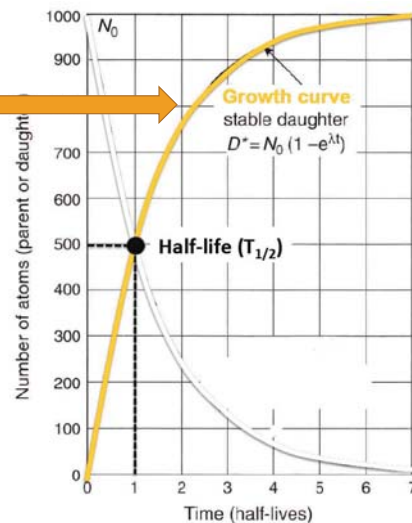


19

$$D^* = N_0(1 - e^{-\lambda t})$$

- izraz za krivulju porasta (growth curve)

- povezuje broj radiogenih kćeri s vremenom koje je prošlo te brojem roditeljskih atoma koji su bili prisutni u trenutku $t = 0$



18

- transformacijom prethodnih jednačbi može se izraziti i ovisnost radiogenih kćeri i preostalih roditeljskih nuklida:

$$D^* = N e^{\lambda t} - N$$

$$D^* = N(e^{\lambda t} - 1)$$

- ovo je puno korisniji oblik prethodnih jednačbi jer su nam obje veličine, D^* i N mjerljive
- ovo je osnovna geokronometrijska jednačba koja se koristi za datiranje

20

- dio izotopa kćeri mogao je ući u jediničnu količinu stijene ili minerala prilikom njenog nastanka (D_0) → vrijedi da je ukupan broj radiogenih kćeri (D) jednak:

$$D = D_0 + D^*$$

$$D = D_0 + N(e^{\lambda t} - 1)$$

- iz ovoga slijedi da je t starost stijene ukoliko su se D i N mijenjali isključivo kao posljedica radioaktivnog raspada
- u jednadžbi imamo:
 - dvije mjerljive veličine - D i N
 - konstantu - λ
 - vrijednost D_0 (? vratit ćemo se na ovo...)
 → može se riješiti tako da se dobije t - vrijeme koje je prošlo od početka nakupljanja izotopa kćeri nastalog radioaktivnim raspadom

21

$$D = D_0 + N(e^{\lambda t} - 1)$$

"Problem D_0 "

- broj atoma kćeri inicijalno prisutnih u uzorku u trenutku njegova nastanka
- može se odrediti na dva načina:
- 1. najjednostavnije, ali najmanje poželjno rješenje: pretpostaviti vrijednost
 - dobar pristup za **K-Ar metodu** ona je 0 jer je Ar plemeniti plin koji neće ući u rešetku minerala prilikom njihove kristalizacije
 - u slučaju Rb-Sr i sličnih metoda - pretpostavka o početnom broju radiogenih kćeri (na temelju pretpostavke da naš uzorak potječe iz geokemijskog rezervoara za kojeg znamo izotopni sastav) dovest će do greške
- 2. D_0 odredi se primjenom metode izokrone
 - kod sustava kod kojih je $D_0 \neq 0$, npr. **Rb-Sr**
 - temeljna pretpostavka koja mora biti zadovoljena: analiziramo nekoliko uzoraka koji potječu iz istog magmatskog ognjišta (isti t i D_0) → kogenetski uzorci

22

$$D = D_0 + N(e^{\lambda t} - 1)$$

$t ?$

23

$$D = D_0 + N(e^{\lambda t} - 1)$$

- da bi se stijena mogla datirati uz pomoć gornje jednadžbe, izmjerene **koncentracije** roditelja i kćeri moraju se preračunati u **broj atoma odgovarajućeg izotopa**

Kako ?

24

Kvantitativna i izotopna geokemija (5)

Radiogeni izotopni sustavi (1): K-Ar

Geokemija kalija

K-Ar izotopni sustav

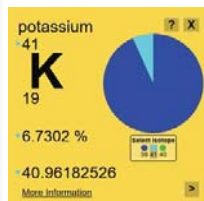
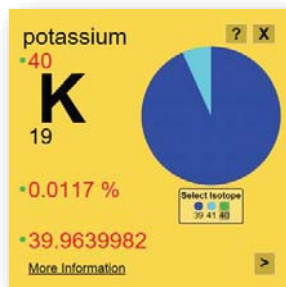
K-Ar metoda određivanja starosti

Temperatura zatvaranja i koncept "starosti"

Doc. dr. sc. Zorica Petrinec
ak. god. 2020./2021.

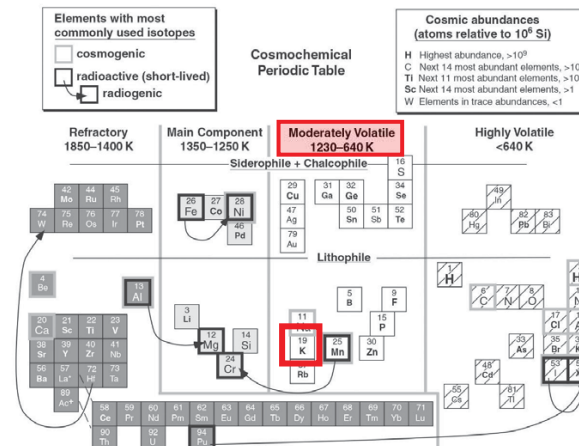
Geokemija kalija

- najčešći oblik: K⁺
- alkalijski metal - jedan od dva radioaktivna (drugi: Rb)
- izotopi: ³⁹K (93.26%), ⁴⁰K (0.011%), ⁴¹K (6.73%)
- vrijeme poluraspada ⁴⁰K: 1.25 × 10⁹ god



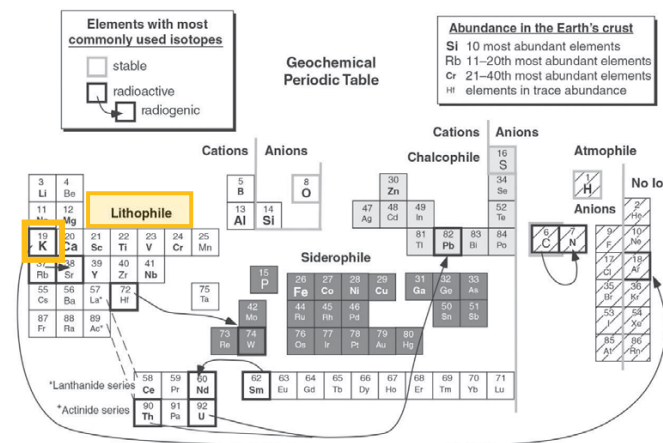
Izotopi kalija. Podaci preuzeti s interaktivnog periodnog sustava elemenata i izotopa. (<https://applets.kcvs.ca/IPTEI/IPTEI.html>).

- kozmokemijsko ponašanje: umjereno volatilni
 - posljedica: Zemlja osiromašena njime u odnosu na prvotni građevni materijal Sunčeva sustava (= ugljični hondriti), ali obogaćena u odnosu na Mars i Mjesec



Kozmokemijski periodni sustav elemenata koji prikazuje ponašanje elemenata u hondritskim meteoritima. Kozmičke zastupljenosti naznačene su veličinom simbola. Volatilnosti elemenata odražavaju temperature pri kojima 50% svakog elementa kondenzira u čvrstu fazu iz plina solarog sastava. Naznačeni su i geokemijski afiniteti elemenata. Stabilni, radioaktivni i radiogeni izotopi koji se koriste u kozmokemiji označeni su bold obrubima.

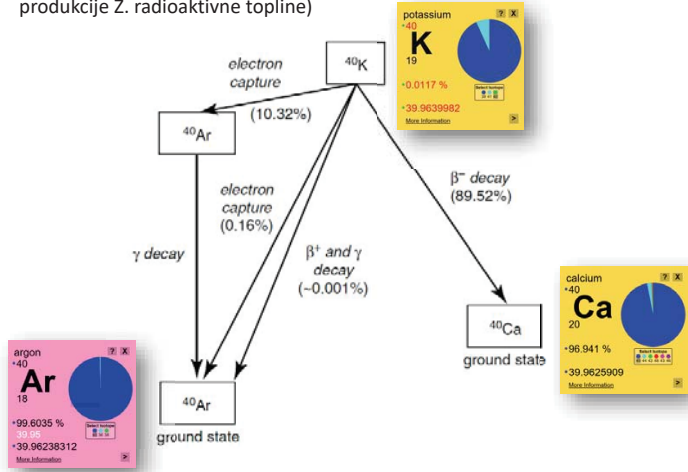
- geokemijsko ponašanje: litofilan = biti će koncentriran u kori našeg planeta (zato što je nekompatibilan u mineralnim fazama koje izgrađuju plašt)



Geokemijski periodni sustav koji prikazuje kontrole nad ponašanjem elemenata u geološkim procesima. Zastupljenost elemenata naznačena je različitim intenzitetima simbola. Elementi koji imaju stabilne izotope koji se često koriste u geokemiji ukvireni su sivo; radioaktivni i radiogeni izotopi koji se koriste u geokronologiji su ukvireni bold crno, a strelice pokazuju odnos roditelj-ćer.

- radioaktivni raspad: **razgranati** (oba izobarna) – 1. grana: $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ca}$ = beta negatronske raspad; 2. grana: $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar}$ = beta pozitronski + uхват elektrona

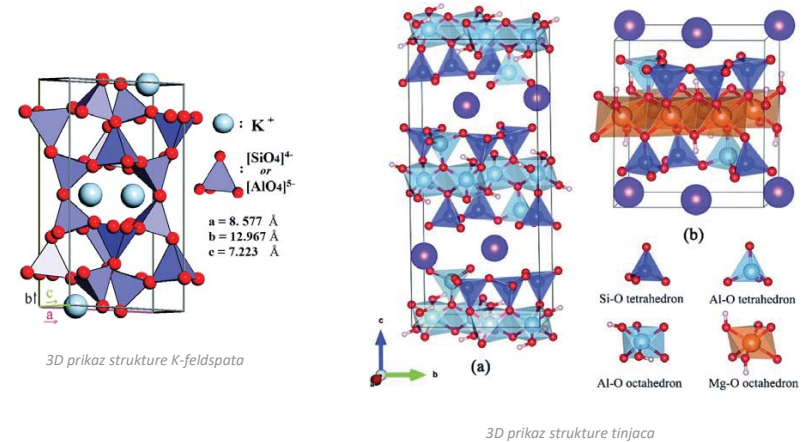
- ta karakteristika čini kalij (uz U i Th) trećim najvažnijim izvorom topline u Zemlji (oko 20% produkcije Z. radioaktivne topline)



Razgranati raspad kalija (^{40}K) s podacima o pojedinim izotopima

Ponašanje kalija u procesima parcijalnog taljenja

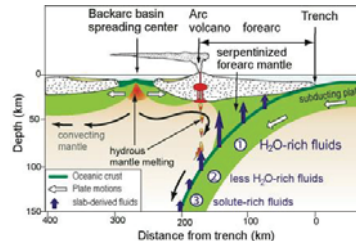
- uglavnom ulazi na veće strukturne pozicije [12] u **kalijkim feldspatima i tinjcima** (iako može i na manje [8])



3D prikaz strukture tinjca

kalijski minerali:

- gornji plašt:** Mg-bogati tinjac flogopit, ponekad K-feldspat → posebno oni dijelovi plašta koji su (a) kontaminirani subduciranim sedimentima ili (b) fluidima nastalim uslijed dehidracije subducirane oceanske kore



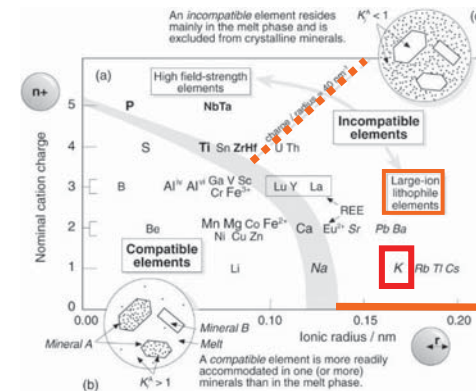
- donji plašt:** slabije poznata raspodjela kalija; dijelom se nalazi u mineralu hollanditu (visokotlačni ekvivalent K-feldspata)
- glavna "spremišta" kalija u **magmatskim stijenama** (= kora): alkalijski feldspati (K-feldspati + albit), amfiboli, tinjci
- sedimentne stijene:** uglavnom u mineralima glina (smektit, illit) i detritičnim feldspatima

podsjetnik na neke mineralne formule:

- flogopit, $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
- alkalijski feldspati: K-fsp, $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ + albit, $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$
- amfiboli: $\text{A}_2\text{Z}_5(\text{Si,Al,Ti})_8\text{O}_{22}(\text{OH,F,Cl,O})_2$
 A = □, Na, K, Ca, Pb^{2+}
 X = Li, Na, Mg, Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca
 Z = Li, Na, Mg, Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn, Co, Ni, Al, Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} , Ti, Zr

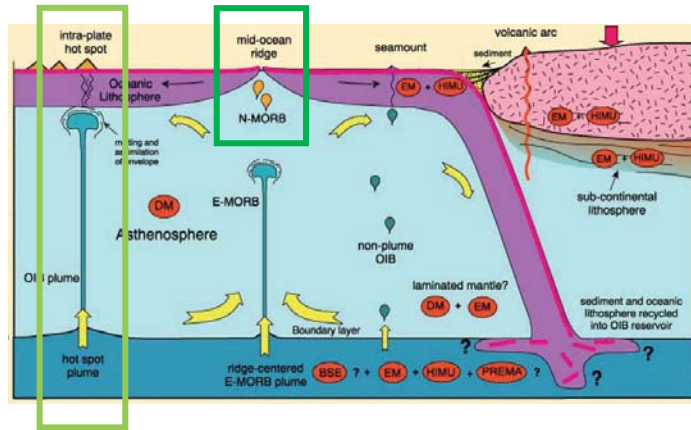
- prilikom **parcijalnog taljenja plašta** i diferencijacije **bazalta** → K izrazito **nekompatibilan**, slijedi ponašanje ostalih nekompatibilnih elemenata (Th i U)

- iz tog razloga je K/U omjer gotovo konstantan u plaštu i kori!



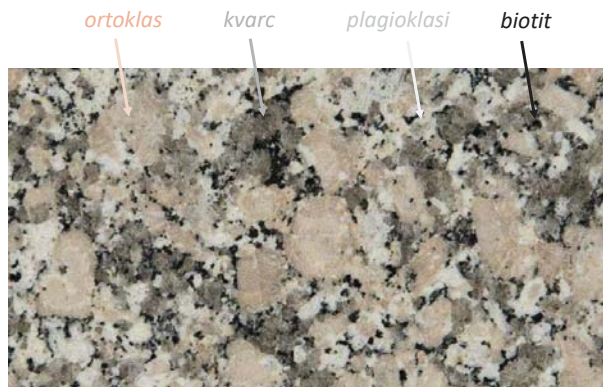
- koncentracija K u bazaltima:
 - srednjеоceanskih hrptova (MORB) – oko 0.1 tež. %
 - bazalti oceanskih otoka (OIA) – oko 1-2 tež. %

Uzrok ?



9

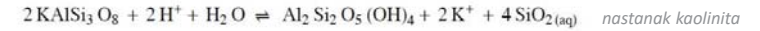
- konc. K u granitima: 2-3 tež. %
 - feldsične taljvine su zasićene **feldspatima i biotitom** = K se ne ponaša nekompatibilno, već **kompatibilno**



Tipičan izgled dvofeldspatskog granita

10

- niske temp. na Z. površini = **trošenje** → feldspati se kemijski troše i nastaju **minerali glina**
 - K-bogati illit = najčešći netopljivi ostatak (reziduum) koji je jako rasprostranjen = održava koncentracije K u niskotemperaturnim vodenim fluidima (riječna i morska voda) na vrlo niskim razinama jer je on "vezan" u mineralnoj strukturi → K se transportira u more u suspendiranom materijalu



Minerali glina - talog i suspenzija

11

- visokotemperaturni **hidrotermalni fluidi** → K reagira sa stijenom-domaćinom, pri čemu nastaju kristali K-feldspata
 - vrlo često se mogu opaziti u metamornim aureolama granitnih intruzija

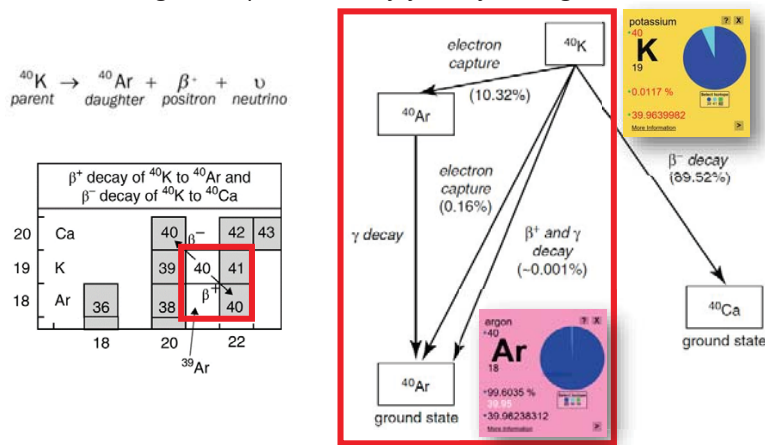


Feldspati u hidrotermalnom ležištu asociirani s kvarcom, fluoritom i topazom (Kaikawala, Sri Lanka)

12

Određivanje starosti K-Ar metodom

- široka rasprostranjenost kalija + relativno jednostavan odnos roditelja i kćeri = K-Ar → jedna od najstarijih metoda određivanja apsolutne starosti
- osniva se na grani raspada ^{40}K u kojoj nastaje radiogeni ^{40}Ar



13

Određivanje starosti K-Ar metodom

- specifičnost K-Ar sustava: jedna od rijetkih radiometrijskih tehnika u kojoj se roditelj i kćer nalaze u **drugačijim agregatnim stanjima!**
- osnova metode: akumulacija (nakupljanje) radiogenog ^{40}Ar u plinovitom agregatnom stanju u kristalnoj rešetki minerala bogatih kalijem
- funkcioniranje K-Ar "izotopnog sata":
 - u trenutku od kada se kalij ugradi u kristalnu rešetku nekog minerala tijekom kristalizacije, počinje se smanjivati količina ^{40}K zbog njegovog radioaktivnog raspada
 - argon (plin!) se prilikom kristalizacije minerala ne ugrađuje u njegovu kristalnu rešetku, nego nastaje *in situ* u tom mineralu kao posljedica radioaktivnog raspada ^{40}K
- ako Ar ne pobjegne iz "kristalnog kaveza" odnosno rešetke tog minerala uslijed njezinih strukturnih poremećaja (npr. razlamanje uslijed djelovanja naprezanja) ili porasta temperature, tada omjer $^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$ predstavlja mjeru vremena koje je proteklo od kristalizacije minerala

14

- općenita veza radiogenih kćeri i roditelja:

$$D^* = N(e^{\lambda t} - 1)$$

- primijenjeno na K-Ar sustav:

$$^{40}\text{Ar}^* + ^{40}\text{Ca}^* = ^{40}\text{K}(e^{\lambda t} - 1)$$

Oprez: imamo dva radiogena produkta!

- proizlazi da će konstanta raspada biti ukupna konstanta raspada odnosno suma dviju vrijednosti:

$$\lambda = \lambda_{\text{Ar}} + \lambda_{\text{Ca}} \quad \text{odnosno} \quad \lambda = \lambda_e + \lambda_{\beta}$$

Pri čemu je λ = ukupna konstanta raspada = $5.543 \times 10^{-10} \text{ god}^{-1}$

$$\lambda_{\text{Ar}} = 0.581 \times 10^{-10} \text{ god}^{-1} \text{ (označava se kao } \lambda_e = \text{electron capture)}$$

$$\lambda_{\text{Ca}} = 4.962 \times 10^{-10} \text{ god}^{-1} \text{ (označava se kao } \lambda_{\beta} = \beta \text{ raspad)}$$

(izvor podataka: Dickin, 1997)

15

Određivanje starosti K-Ar metodom

- nas zanima samo Ar:

$$^{40}\text{Ar}^* = \frac{\lambda_e}{\lambda} ^{40}\text{K}(e^{\lambda t} - 1)$$

Na ovaj način smo "uzeli" samo proporcionalni dio raspada koji proizlaze iz $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar}$ grane koja je osnova datiranja!

- Podsjetnik - ukupna količina radiogenog izotopa: $D = D_0 + N(e^{\lambda t} - 1)$

- Po toj logici, ukupni broj atoma Ar bi ustvari bio:

$$^{40}\text{Ar} = ^{40}\text{Ar}_0 + ^{40}\text{Ar}^*$$

- ali je Ar u plinovitom agr. stanju i nikada nema Ar "od prije" u mineralu, pa vrijedi da je $^{40}\text{Ar}_0 = 0!$

16

- sve prethodno navedeno nama značajno pojednostavnjuje račun u slučaju K-Ar metode:

$$^{40}\text{Ar}^* = \frac{\lambda_e}{\lambda} ^{40}\text{K}(e^{\lambda t} - 1)$$



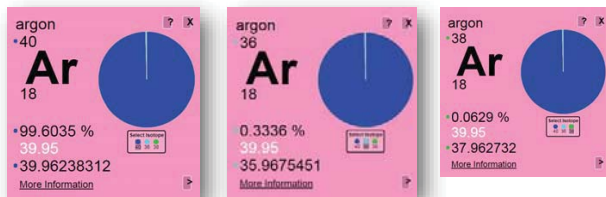
$$t = \frac{1}{\lambda} \ln\left(\frac{\lambda}{\lambda_e} \cdot \frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{40}\text{K}} + 1\right)$$

jednadžba za izračun starosti K-Ar metodom

- t = vrijeme u godinama od trenutka kristalizacije minerala → točnije: od trenutka kada se ohladio **ispod temperature zatvaranja za difuziju Ar**
- potrebne veličine:
 - $^{40}\text{Ar}^*$ - trenutna količina (određuje se masenim spektrometrom)
 - ^{40}K - računa se iz sadržaja K (odnosno K_2O) u uzorku

17

- analitički teško ukloniti sav **atmosferski argon** iz sustava kada se provodi analiza masenim spektrometrom
 - može se **korigirati** računski na temelju poznatog (konstantnog) omjera raznih izotopa Ar u ukupnom Ar
- izotopni sastav Ar: $^{40}\text{Ar} = 99.6\%$, $^{36}\text{Ar} = 0.337\%$, $^{38}\text{Ar} = 0.063\%$,



- atmosferski omjer $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295.5$ (→ bit će potreban i kod izračuna $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ starosti)
- ukoliko se prilikom provođenja analize opazi pojava ^{36}Ar , zna se da je u uzorku prisutan i neradiogeni argon → omjer se može iskoristiti za korekciju izmjerene vrijednosti za ^{40}Ar :

$$^{40}\text{Ar}^* = ^{40}\text{Ar}_{\text{total}} - 295.5 ^{36}\text{Ar}$$

18

- napomena: K-Ar starosti uvelike ovise o tome da li se promatrani geološki sustav (mineral ili stijena) ponašao kao **zatvoren** s aspekta K i Ar **kroz svoj povijest**

- mogući razlozi gubitka Ar odnosno otvaranja sustava:

1. nesposobnost mineralne rešetke da zadrži Ar, čak i pri niskim temperaturama i tlakovima
2. parcijalno ili potpuno taljenje stijena nakon kojeg dolazi do kristalizacije novih minerala
3. metamorfizam pri visokim p i T koji rezultira potpunim ili djelomičnim gubitkom argona, ovisno o temperaturi i trajanju događaja
4. porast temperature zbog tonjenja ili kontaktnog metamorfizma, pri čemu dolazi do gubitka Ar, ali se ostala fizičko-kemijska svojstva stijene ne mijenjaju
5. kem. trošenje i alteracija djelovanjem vodenih fluida koji uzrokuju i gubitak argona, ali i promjene K sadržanog u mineralima
6. otapanje i ponovna precipitacija minerala topljivih u vodi
7. mehaničko trošenje minerala, radioaktivno oštećivanje mineralne strukture, udarni valovi, čak i mehaničko mrvljenje u laboratoriju

19

Koji su materijali prikladni za datiranje K-Ar metodom?

- K-bogati minerali izdvojeni iz **intruziva** ili **metamorfnih** stijena: biotit, muskovit, hornblenda
- datiranje **vulkanita**: feldspati (najčešće sanidin); često i cjelostjenski uzorci
- najbolji rezultati dobivaju se na **čistim (= bez inkluzija), nealteriranim mineralima**

Q: Kako jednostavno prepoznamo (ne)alterirane minerale i/ili stijene?



Svježi biotit



Kloritizirani biotit



Bazalt sa sekundarnim kalcitom iskristaliziranim u šuplinama

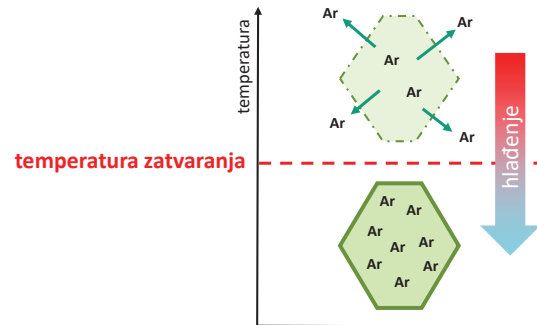


20

Interpretacija geokronoloških podataka

Problem br. 1: temperatura zatvaranja

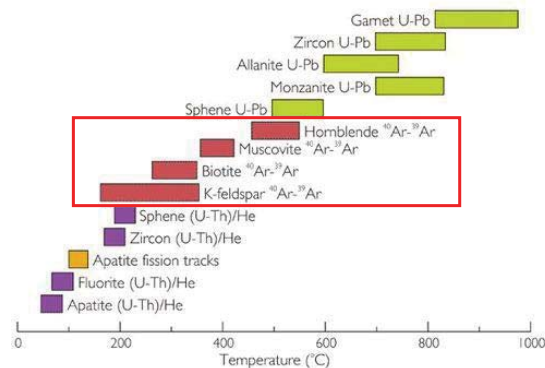
- **temperatura** - ključni faktor koji kontrolira mogućnost/sposobnost minerala da zadrži radiogeni izotop kćer u svojoj strukturi
 - odnosno: trenutak/točka u kojoj mineral postaje **zatvoreni sustav** s obzirom na izotop kćer je pod izravnom kontrolom temperature
- **temperatura zatvaranja** = temperatura ispod koje se "upali" izotopna štoperica



21

Interpretacija - temperatura zatvaranja

- različiti minerali = različite temperature zatvaranja + različiti izotopni sustavi = zatvaranje pri različitim temperaturama

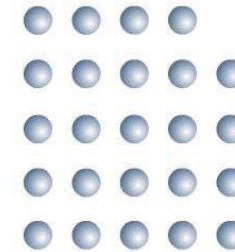


- K-Ar temperature zatvaranja (Faure, 1977): Hbl = 650 °C, Bt = 375 °C, Kfs = 230 °C, Pl = 175 °C

22

- ključni faktor: **brzina difuzije** iona kroz kristalnu strukturu (kinetika!)

- difuzija volumena - atomi ili molekule migriraju kroz cijeli volumen kristala

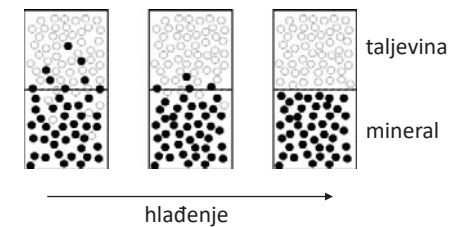


- odvija se ukoliko je konc. neke tvari veća ili manja nego u susjednom području → uvijek "niz" gradijent
- ako prođe dovoljno vremena, difuzija će dovesti do homogenizacije
- difuzija se odvija čak i kada dođe do postizanja ravnoteže, ali se tada radi "samo" o migraciji atoma, bez efektivne preraspodjele komponenti

23

Interpretacija - temperatura zatvaranja

- kako dolazi do hlađenja metamorfnih ili magmatskih stijena, one polako prelaze u područje kinetičkog "paraliziranja" - dolazi do usporavanja odvijanja reakcija



- u nekom trenutku dolazi do postizanja temperature pri kojoj brzina difuzije postaje bitno manja od brzine hlađenja stijene, tako da dolazi do zaustavljanja reakcije → temperatura na kojoj dolazi do te promjene = **temperatura zatvaranja ili blokiranja**
- K-Ar metoda - striktno ovisi o mogućnosti mineralnih zrna od interesa da zarobe argon unutar kristala
 - na temp. iznad temperature zatvaranja Ar ima tendenciju difundirati prema granicama min. zrna i pobjeći

24

- K-Ar starost kod magmatskih stijena:
 - nije starost intruzije ili erupcije, nego trenutak u kojem je došlo do **snižavanja** temp. **ispod** vrijednosti pri kojoj difuzija argona iz kristalne rešetke postaje beznačajna
- naknadna faza metamorfizma u kojoj dolazi do pregrijavanja stijene iznad temperature zatvaranja minerala za argon:
 - dovodi do otpuštanja ^{40}Ar koji se akumulirao u kristalnoj rešetki → izotopni sat pokazivat će **metamorfnu starost** odnosno vrijeme kada se stijena **ponovno ohladila ispod** temperature zatvaranja tog minerala

"Starost" u geokronologiji nije jednoznačan pojam!

Skica!!!

25

Interpretacija - "starost"

Problem br. 2: korištenje pojma starost – što mi zapravo mjerimo u kojem slučaju?

(a) starost hlađenja (*cooling age*)

- magmatske stijene:
 - vrijeme nakon solidifikacije taljevine u kojem je mineral pao ispod svoje temperature zatvaranja
- metamorfne stijene:
 - obično se koristi da bi se opisalo vrijeme/trenutak, nastupilo nakon postizanja vršnih uvjeta metamorfizma, u kojem je mineral, koji je prošao kroz vršne p-T uvjete, pao ispod svoje temperature zatvaranja

26

(b) starost kristalizacije (*crystallization age*)

- za mineral ili stijenu = trenutak u kojem je došlo do kristalizacije
- metamorfni mineral - niža od temperature zatvaranja
- ako je temp. niža od temp. zatvaranja:
 - izotopni sat u mineralu se "pali" s trenutkom nastanka minerala i snima starost te kristalizacije
- magmatske stijene:
 - starost kristalizacije minerala je zapis magmatske starosti (*magmatic age*) stijene

27

Interpretacija - "starost"

(c) metamorfna starost (*metamorphic age*)

- često se miješa sa starošću hlađenja, ali označava vrijeme u kojem je sustav dosegno **vršne metamorfne** uvjete
- utvrđivanje metamorfne starosti uvelike ovisi o stupnju metamorfizma:
 - niži uvjeti metamorfizma - postizanje vršnih uvjeta može se utvrditi na temelju temperature zatvaranja specifične mineralne faze
 - viši stupanj metamorfizma - "trenutak" postizanja vršnih uvjeta obično se može utvrditi na temelju resetiranja cijele stijene odnosno poremećaja koji se reflektiraju na Rb-Sr ili Pb-Pb izokronu

28

(d) starost formiranja kore (crust formation age)

- vrijeme formiranja novog segmenta kontinentske kore procesom **frakcioniranja** (izdvajanja) materijala iz plašta
- hoće li biti moguće utvrditi izravno vrijeme formiranja kore ovisit će uvelike o kasnijoj geološkoj povijesti tog fragmenta
- mnoga područja stare kont. kore - nastanak kore bio je popraćen deformacijom, metamorfizmom i pretaljivanjem → moći će se utvrditi samo starost kratonizacije, ne i starost nastanka kore

29

(e) starost zadržavanja materijala u kori (crust residence age)

- sediment erodiran sa segmenta kontinentske kore pokazivat će starost zadržavanja materijala u kori, što može odražavati starost formiranja kore
- neki autori koriste sinonim *starost provenijencije* - iako to ne označava jedan događaj poput stratigrafske starosti, već je to prosječno vrijeme zadržavanja svih komponenti stijene u kori
- u pravilu je starost zadržavanja materijala u kori sedimentne stijene veća od njegove stratigrafske starosti

30

Ukratko!

- K-Ar radioizotopni sustav - "logičan"
- roditeljski izotop široko rasprostranjen + u drugačijem agregatnom stanju od kćeri
- plinoviti karakter Ar = izvrsna "štoperica" - uvijek kreće od 0
- jednostavna jednačba za izračun starosti:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{\lambda}{\lambda_e} \cdot \frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{40}\text{K}} + 1 \right)$$

- ako razumijemo temperaturu zatvaranja/starost + pazimo na realne geološke situacije koje su mogle poremetiti (otvoriti) sustav, dobili smo vrlo iskoristiv geokronometar!

Ali ima svoja ograničenja!

Update: Ar-Ar metoda

31

Kvantitativna i izotopna geokemija (6)

Radiogeni izotopni sustavi (2): Ar-Ar

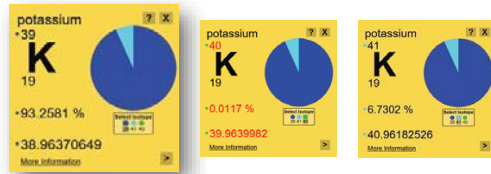
Ar-Ar metoda datiranja

Usporedba K-Ar i Ar-Ar metode

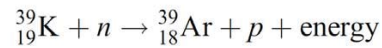
Primjena K-Ar i Ar-Ar

Ar-Ar metoda

- Ar-Ar metoda bazira se na K-Ar metodi → umjesto izravnog mjerenja ⁴⁰K, mjeri se ³⁹Ar nastao kao posljedica raspada ³⁹K



- postupak:
 - uzorak se ozračuje u **nuklearnom reaktoru brzim neutronima** = jezgri kalija ³⁹K dodaje se neutron, što rezultira izbacivanjem protona i emisijom energije

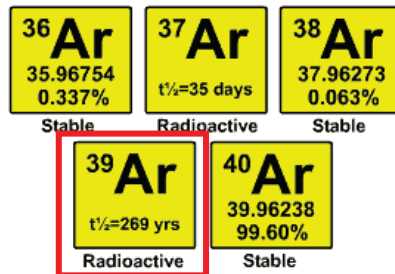


- ³⁹Ar koji nastaje na takav način obično se označava kao ³⁹Ar_K, čime se označava da je nastao **neutronsom iradijacijom/ozračivanjem**

2

Ar-Ar metoda

- obzirom da ³⁹Ar_K nije radiogeni izotop argona koji se pojavljuje prirodno, izravno je proporcionalan količini ³⁹K prisutnog u uzorku
 - odnosno: ujedno i količini ⁴⁰K jer su omjeri kalijevih izotopa dobro poznati i stalni



- ³⁹Ar služi kao izravna poveznica sa ⁴⁰K:
 - ⁴⁰Ar*/³⁹Ar_K omjer izravno je proporcionalan ⁴⁰Ar*/⁴⁰K omjeru
- dotatna napomena vezana uz ³⁹Ar:
 - radioaktivni izotop s vremenom poluraspada od 269 godina
 - u laboratorijskom mjerilu, aritmetički se može tretirati kao stabilni izotop

3

- analitički postupak - neutronska ozračivanje:
 - obično opis dostupan na stranicama svakog pojedinog laboratorija
 - primjer: Sveučilište u Winsconsinu, Madison (USA)
 - <http://geochronology.geoscience.wisc.edu/preparing-samples/packaging-samples-for-irradiation/>



4

Ar-Ar metoda

- laboratorij za mjerenje na ozračenim uzorcima:
 - <http://geochronology.geoscience.wisc.edu/>



5

Ar-Ar jednadžba za određivanje starosti

- podsjetnik - K-Ar jednadžba za određivanje starosti:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{\lambda}{\lambda_e} \cdot \frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{40}\text{K}} + 1 \right)$$

- metode jesu vrlo slične, ALI:

- ${}^{40}\text{Ar}^*/{}^{40}\text{K}$ ne možemo samo zamijeniti ${}^{40}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar}_K$ omjerom → zato što će količina ${}^{39}\text{Ar}$ koji je nastao u procesu neutronskog ozračivanja uzorka biti funkcija količine ${}^{39}\text{K}$ prisutne u sustavu, ali i...
- trajanja ozračivanja, neutronskog toka kojim se uzorak bombardira i udjela tzv. brzih neutrona unutar neutronskog toka

- matematički (= počinje glavobolja ☹):

$$\begin{aligned} {}^{39}\text{Ar}_K &= {}^{39}\text{K} \Delta \int_E \phi(E) \sigma(E) dE \\ &= {}^{40}\text{K} \left(\frac{{}^{39}\text{K}}{{}^{40}\text{K}} \right)_{ab} \Delta \int_E \phi(E) \sigma(E) dE \end{aligned}$$

6

Ar-Ar metoda

- kada prethodni izraz ubacimo po analogiji u K-Ar jednadžbu, dobijemo:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{\lambda}{\lambda_e} \cdot \frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{39}\text{Ar}_K} \left[\left(\frac{{}^{39}\text{K}}{{}^{40}\text{K}} \right)_{ab} \Delta \int_E \phi(E) \sigma(E) dE \right] + 1 \right)$$

- utvrđivanje parametara neutronskog ozračivanja:

- nije trivijalno, varira za svako ozračivanje
- situacija postaje (malo) jednostavnija ako **sa svojim uzorkom nepoznate starosti istovremeno ozračujemo i neki standard** (= uzorak čija je točna starost poznata; ponekad se naziva *age monitor*)

- za taj **standard** može se napisati istovjetna formula kao gornja:

$$t_s = \frac{1}{\lambda} \ln \left\{ \frac{\lambda}{\lambda_e} \cdot \left(\frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{39}\text{Ar}_K} \right)_s \left[\left(\frac{{}^{39}\text{K}}{{}^{40}\text{K}} \right)_{ab} \Delta \int_E \phi(E) \sigma(E) dE \right] + 1 \right\}$$

7

- uobičajena praksa:

- kada imamo puno konstanti, idemo se pojednostavniti formulu uvođenjem konstante koja ih sve podrazumijeva, u ovom slučaju:

$$J = \frac{\lambda}{\lambda_e} \cdot \left(\frac{{}^{39}\text{K}}{{}^{40}\text{K}} \right)_{ab} \Delta \int_E \phi(E) \sigma(E) dE$$

- pa ako sad taj izraz ubacimo u jednadžbu za izračun **starosti STANDARDA**, jednostavnim preslagivanjem jednadžbe moći ćemo lako utvrditi konstantu J :

$$t_s = \frac{1}{\lambda} \ln \left\{ J \left(\frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{39}\text{Ar}_K} \right)_s + 1 \right\}$$



$$J = \frac{e^{\lambda t_s} - 1}{\left(\frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{39}\text{Ar}_K} \right)_s} = \frac{e^{\lambda t_u} - 1}{\left(\frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{39}\text{Ar}_K} \right)_u}$$

8

Ar-Ar metoda

- no, mi ne znamo starost uzorka koji pokušavamo datirati

- ali po analogiji (i činjenici da smo oba uzorka ozračivali istovremeno, pa iz tog razloga konstanta J ima istu vrijednost u oba slučaja) možemo napisati istu jednadžbu za t i za nepoznati uzorak:

$$t_u = \frac{1}{\lambda} \ln \left\{ J \left(\frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{39}\text{Ar}_K} \right)_u + 1 \right\}$$

Napokon!!!

Jednadžba za izračun starosti nepoznatog uzorka na temelju **istovremeno mjenjenog standarda poznate starosti!**

- možemo pronaći u literaturi ponekad i "prošireni" oblik iste jednadžbe = preuzeli smo izraz za konstantu J s dna prethodnog slajda i ubacili ga na odgovarajuće mjesto u jednadžbi te dobili:

$$t_u = \frac{1}{\lambda} \ln \left\{ \frac{\left(\frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{39}\text{Ar}_K} \right)_u}{\left(\frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{39}\text{Ar}_K} \right)_s} (e^{\lambda t_s} - 1) + 1 \right\}$$

9

- još jednom za usporedbu:

- K-Ar jednadžba:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{\lambda}{\lambda_e} \cdot \frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{40}\text{K}} + 1 \right)$$

- proširena Ar-Ar jednadžba:

$$t_u = \frac{1}{\lambda} \ln \left\{ \left(\frac{{}^{40}\text{Ar}^* / {}^{39}\text{Ar}_K}{({}^{40}\text{Ar}^* / {}^{39}\text{Ar}_K)_s} (e^{\lambda t_s} - 1) + 1 \right) \right\}$$



K-Ar metoda daje **apsolutne** starosti, a **Ar-Ar relativnu** = Ar-Ar zahtjeva kalibraciju pomoću analiziranja **standarda** poznate geološke starosti uz vlastite nepoznate uzorke!

10

- analitički problem - uvijek "uhvatimo" i nešto atmosferskog ${}^{40}\text{Ar}$ → "riješiti" ćemo ga se na način da promatramo omjere izotopa ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$
- atmosferski omjer - poznat: ${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar} = 295.5$

$$D = D_0 + N(e^{\lambda t} - 1)$$

- K-Ar korigirana jednadžba:

$$\left(\frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{36}\text{Ar}} \right)_{\text{total}} = \left(\frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{36}\text{Ar}} \right)_i + \left(\frac{\lambda_e}{\lambda} \right) (e^{\lambda t} - 1) \cdot \frac{{}^{40}\text{K}}{{}^{36}\text{Ar}}$$

- Ar-Ar korigirana jednadžba:

$${}^{40}\text{Ar}_{\text{total}} = {}^{40}\text{Ar}_i + \frac{(e^{\lambda t} - 1)}{J} \cdot {}^{39}\text{Ar}_K$$

$$\left(\frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{36}\text{Ar}} \right)_{\text{total}} = \left(\frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{36}\text{Ar}} \right)_i + \frac{(e^{\lambda t} - 1)}{J} \cdot \frac{{}^{39}\text{Ar}_K}{{}^{36}\text{Ar}}$$

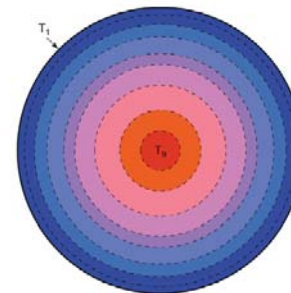
11

Zašto se pojavljuju sistematske greške u K-Ar i kako ih Ar-Ar može zaobići?

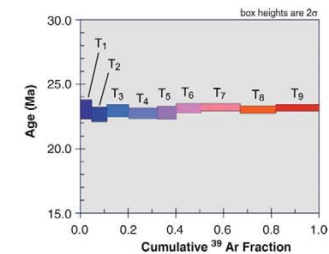
- K-Ar metoda počiva na **pretpostavci** da se K-mineral ponaša poput **zatvorenog** sustava
- praksa:
 - obično ipak dolazi do "istjecanja" ${}^{40}\text{Ar}$ (= **Ar loss** = gubitak argona)
 - ili difuzijom može dolaziti i do ulaska Ar u rešetku minerala, npr. iz hidrotermalnog fluida koji cirkulira kroz stijenu, pri čemu u kristalu dolazi do pojave suviška Ar (= **excess Ar** = suvišni Ar)
- to je osnovni problem koji K-Ar metoda ne može nadići, ali Ar-Ar može!
- bitna činjenica (koja proizlazi iz koncepta difuzije unutar min. zrna):
 - "greške" u sadržaju Ar ne pojavljuju se ravnomjerno kroz mineralno zrno → gubitak Ar ili dodatak Ar u sustav – naglašeniji na rubovima zrna (ili uz pukotine)
 - *Kako nam to pomaže?*

12

- način provođenja analize mora nam omogućiti da na neki način popratimo promjenu sadržaja Ar od ruba prema središtu zrna
- rješenje u Ar-Ar metodi - uzorak se zagrijava kroz slijed temperaturnih koraka pri kojima se oslobađa sve veća količina Ar, tako da se u kasnijim koracima oslobađa onaj koji se nalazi u unutrašnjosti kristalne rešetke



Idealizirano kružno mineralno zrno koje se stupnjevito zagrijava. T_1 = najniža temp., T_9 = najviša temp.

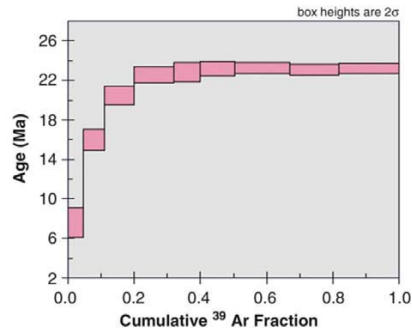


Spektar starosti za naše hipotetsko kružno zrno. U ovom slučaju je distribucija izotopa Ar bila ravnomjerna kroz cijelo zrno. Os X - udio oslobođenog izotopa ${}^{39}\text{Ar}$ u odnosu na ukupni sadržaj izotopa ${}^{39}\text{Ar}$ u našem mineralu.

13

1. slučaj: nedostatak Ar na rubovima zrna

- prvi koraci izvlače Ar iz ^{40}Ar -siromašnog ruba kristala (niski $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ omjer) → dobivaju se prividne starosti **manje** od prave starosti
- ^{40}Ar iz **stabilnijih**, unutarnjih dijelova mineralnih zrna oslobađa se **kasnije**, tek pri koracima na višim temperaturama
- zbog toga će spektar starosti uzorka koji je pretrpio gubitak Ar pokazivati početni porast, nakon kojega će biti vidljiv plato starosti - iz njega se mogu izračunati točne i konzistentne starosti

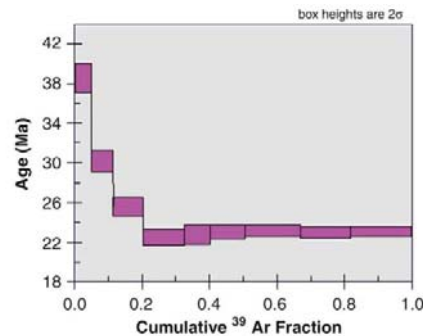


- ako >50% koraka pokazuje identične starosti (unutar greške), tada je prosjek tih vrijednosti tzv. **plato starost uzorka** = "realna" starost, neporemećena gubitkom Ar

14

2. slučaj: višak Ar na rubovima zrna

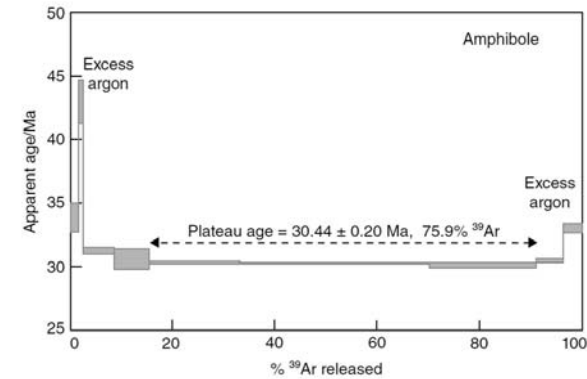
- Ar naknadno ušao u uzorak difuzijom, nakon kristalizacije
 - to se najčešće opaža u metamorfnim mineralima
- takav Ar uglavnom se zadržava na granicama podrzra ili u fluidnim inkluzijama
- prilikom zagrijavanja pri niskim temperaturama taj višak bježi iz minerala = dobiju se **anomalno velike** ("starije") starosti
- kasniji koraci će vjerojatnije dati točne starosti, iako se ponekad u kasnijim koracima otpuštanja mogu javiti opet veće starosti (zbog oslobađanja Ar iz fluidnih ili taljevinskih inkluzija)



- ponovno vrijedi: ako >50% koraka pokazuje identične starosti (unutar greške), tada je prosjek tih vrijednosti tzv. **plato starost uzorka** = "realna" starost, neporemećena dodanim Ar

15

- primjer Ar-Ar spektra starosti:



- mineral: hornblenda
- stijena: efuziv
- visina ("debljina") pojedinog segmenta: odstupanje od stvarne vrijednosti izraženo kao jedna standardna devijacija

16

Problemi K-Ar metode i kako su nadvladani u Ar-Ar metodi

1. problem:

^{40}K i ^{40}Ar određuju se različitim analitičkim tehnikama iz različitih volumena uzorka – uvodi pogrešku i smanjuje internu konzistentnost $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ omjera

- rješenje u Ar-Ar:
 - jedinstveni volumen ozračuje se neutronima u nuklearnom reaktoru da bi se ^{39}K preveo u $^{39}\text{Ar}^*$
- $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ iz ozračenog volumena lako se određuje spektrometrijom masa
 - iz tog omjera može se izračunati precizan omjer $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ roditelja i kćeri

17

2. problem: K-Ar metoda podložna je sistematskim greškama koje dovode do izmjene prvotnog omjera roditelja i kćeri zbog gubitka Ar (→ niže vrijednosti starosti) ili primitka difuzijom (→ više vrijednosti starosti)

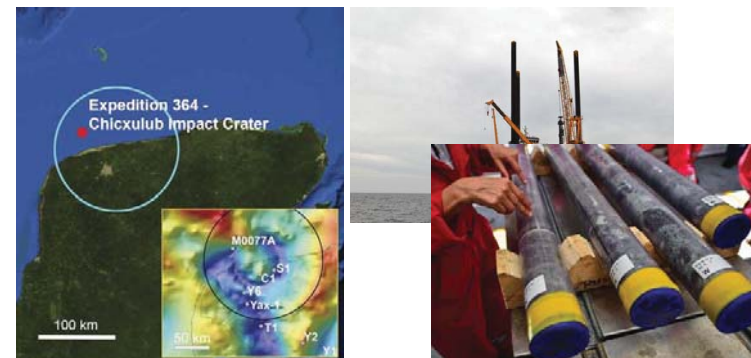
3. problem: ^{40}Ar se ekstrahira iz analize masenim spektrometrom iz potpuno rastaljenog uzorka u vakuumu – dobiva se samo jedna vrijednost ^{40}Ar (odnosno samo jedan $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ omjer) koji ne daje mogućnosti uočavanja sistematske pogreške

- rješenje za 2. i 3. u Ar-Ar metodi:
 - ozračeni volumen uzorka grije se u vakuumu u **slijedu temperaturnih koraka** (u peći, laserom) dok se ne izvuče sav Ar
 - $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ se mjeri masenim spektrometrom i prividna starost se računa za **svaki korak** zagrijavanja
 - dobiveni **spektar starosti** obično pokazuje gubitak ili dodatak Ar u ranijim koracima zagrijavanja
 - visokotemperaturni koraci zagrijavanja obično pokazuju konzistentni **plato starosti**, iz kojeg se mogu izračunati pouzdane prosječne starosti uzorka, bez sistematskih grešaka

18

Utočnjavanje geološke vremenske skale i granica

- Ar-Ar i U-Pb metode se trenutno najviše koriste za utvrđivanje vremena odvijanja geoloških događaja koji ujedno predstavljaju vremenske granice u geološkoj vremenskoj skali
- primjer: granica K-Pg (Chicxulub krater)



<https://www.smithsonianmag.com/science-nature/dinosaur-killing-asteroid-impact-chicxulub-crater-timeline-destruction-180973075/>

20

Primjena K-Ar i Ar-Ar metoda datiranja

K-Ar metoda

- dva osnovna načina upotrebe:
 - za kalibraciju temeljnih fizičkih parametara - npr. K konstanta raspada
 - zato što je ovo metoda koja je potpuno neovisna o svim ostalim metodama i utemeljena na "jednostavnim" fizičkim principima
 - datiranje sitnozrnatih materijala (poput glina i glaukonita)
 - kod njih dolazi do problema s "izbacivanjem" dijela ^{39}Ar uslijed interakcije s brzim neutronima (tzv. ^{39}Ar recoil)

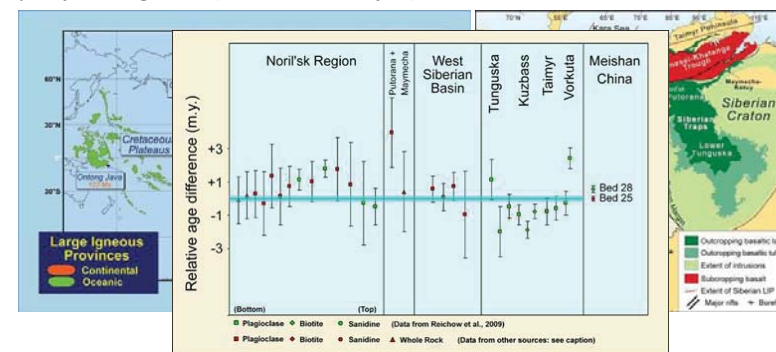
Ar-Ar metoda

- danas metoda izbora za sve osim gore navedenog na što bi inače primijenili K-Ar metodu
- razna područja primjene, izdvajamo samo neke primjere...

19

Utočnjavanje geološke vremenske skale i granica

- Ar-Ar i U-Pb metode se trenutno najviše koriste za utvrđivanje vremena odvijanja geoloških događaja koji ujedno predstavljaju vremenske granice u geološkoj vremenskoj skali
- primjer: P-T granica (veliki bazaltni izljevi)

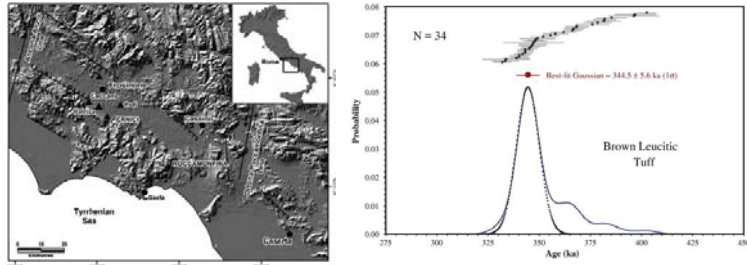


<https://www.le.ac.uk/gl/ads/SiberianTraps/LIPS.html>

21

Evolucija hominida

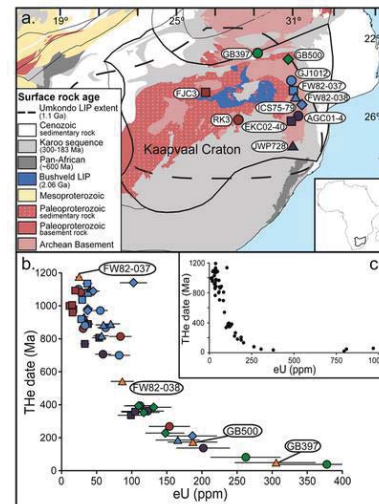
- visoka preciznost Ar-Ar metode prikladna je za datiranje fosilnih ostataka najstarijih predstavnika ljudske vrste
- precizno datiranje minerala (npr. sanidina) iz slojeva vulkanskog pepela koji se nalaze iznad hominidnih ostataka pokazalo se iznimno korisnim
 - na temelju rezultata sličnih istraživanja čini se da su hominidi otišli iz Afrike čak pola milijuna godina ranije nego što se to prije smatralo
- primjer: najstariji otisci hominida iz Italije



<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X08005712?via%3Dihub>

Termokronologija

- teorijska podloga: stijene koje su naknadno zagrijavane nakon prvotne kristalizacije mogu djelomično ili potpuno izgubiti Ar iz minerala
 - time se otvorilo cijelo novo polje **termokronologije** = može se pratiti temperaturna evolucija stijena i cijelih područja
- koncept: **temperatura zatvaranja!**
 - ako istražujemo stijene koje sadrže minerale koji se zatvaraju na različitim temperaturama, možemo pratiti temperaturnu evoluciju nekog sustava kroz raspon od cca. 150-600°C - što je raspon temperatura koji pokriva dobar dio geoloških događaja koji mogu ostaviti posljedice na stijeni
- primjer: povijest razvoja Južnoafričkog kratona

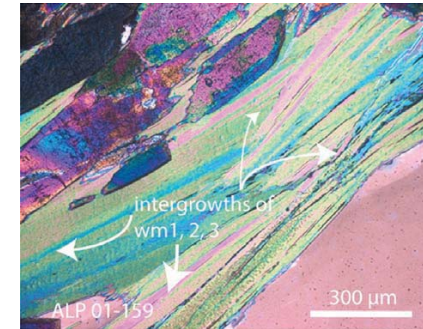


<https://www.bates.edu/geology/2019/02/01/geology-lunch-2-5-2019-how-stable-are-ancient-continents-deciphering-major-burial-and-erosion-episodes-across-south-africa-using-thermochronology/>

Strukturna geologija

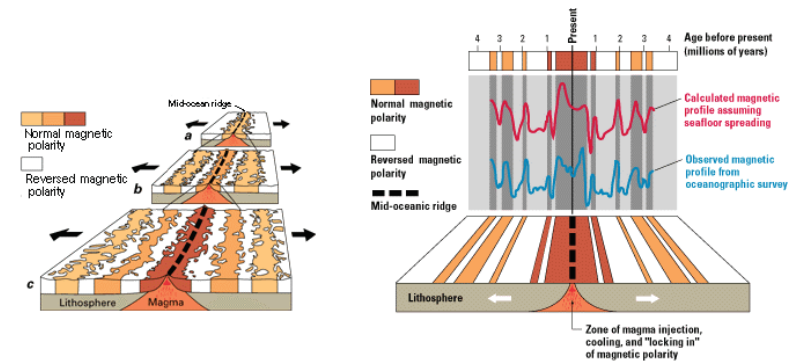
- primjenjivo za datiranje K-minerala koji nastaju **tijekom** deformacijskih događaja (posebno tinjaca)
- dodatno razvijena metoda: laserska mikrosonda + Ar-Ar datiranje - minerali se mogu datirati u samom strukturnom kontekstu u kojem su nastali i na taj način omogućiti fino razlučivanje pojedinih deformacijskih događaja

- primjer: razvoj tinjastih agregata kao odgovor na deformaciju



Paleomagnetizam i vremenska skala geomagnetskog polariteta

- datiranje paleomagnetskih polova za rekonstrukcije kretanja ploča
- utočnjavanje vremenske skale geomagnetskog polariteta



<https://pubs.usgs.gov/gip/dynamic/stripes.html>

Ukratko!

- Ar-Ar metoda datiranja - "naprednija" primjena K-Ar metode, bazira se na prednostima široke rasprostranjenosti K, a nadilazi probleme analitike K-Ar metode
- u konačnici - jednostavna jednadžba za izračun starosti:

$$t_u = \frac{1}{\lambda} \ln \left\{ J \left(\frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{39}\text{Ar}_K} \right)_u + 1 \right\}$$

- visoka preciznost
- širok raspon starosti i vrsta materijala koje se mogu datirati
- može se "provjeravati" korištenjem drugih metoda (npr. U-Th)

26

Geokemija rubidija i stroncija

- većina magmatskih i sedimentnih stijena – Rb i Sr u mjerljivim količinama, iako redovito < 1 tež. % (pa čak i <0.1 % = elementi u tragu) → zato se rijetko određuju u rutinskim kemijskim analizama
- ne javljaju** se kao glavni konstituenti petrogenih minerala
- dvije činjenice koje ukazuju na **značaj** Rb i Sr:
 - jedan od prirodnih izotopa rubidija je **radioaktivan** (^{87}Rb) i raspada se na stabilni izotop stroncija (^{87}Sr) – količina ^{87}Sr u mineralu ili stijeni koja sadrži Rb stalno će se povećavati s protekom vremena = osnova **datiranja** pomoću Rb-Sr metode
 - radiogeni ^{87}Sr – može se koristiti kao **geološki traser** za proučavanje petrogenetski interesantnih procesa
- povijesno gledano: istraživanja izotopnog sastava Sr značajno su doprinijela našem poznavanju petrogeneze magmatskih stijena i kemijske evolucije Zemlje u cjelini

2

Geokemija rubidija i stroncija

Kvantitativna i izotopna geokemija (7) + (8)

Radiogeni izotopni sustavi (3): Rb-Sr

Geokemija Rb i Sr

Određivanje starosti Rb-Sr metodom

Metoda izokrone

Dijagram porasta Sr

Izotopna stratigrafija stroncija

Sr u istraživanjima okoliša

Doc. dr. sc. Zorica Petrinec
ak. god. 2020./2021.

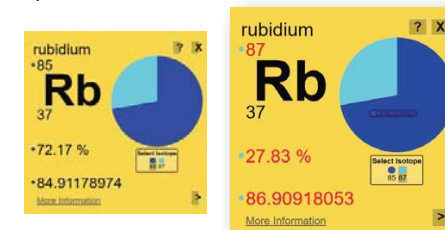
Rubidij

- član IA grupe PSE = **alkalijski metal** (isto kao K)
- ionski radijus = 1.48 Å (kalij: 1.33 Å)
- koord. br. = 8, 12 (isto kao i kalij)



<https://periodictable.com/theelements/pages.html>

- dva prirodna izotopa Rb: ^{85}Rb i ^{87}Rb



Podaci preuzeti s interaktivnog periodnog sustava elemenata i izotopa.
(<https://applets.kcvs.ca/IPTEI/IPTEI.html>)

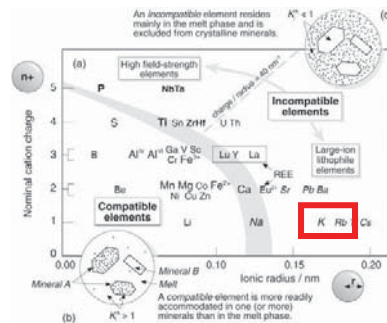
3

Raspodjela rubidija u prirodi

- glavna kontrola:
 - Rb⁺ ion dovoljno malen da može ulaziti **na K⁺ strukturne pozicije** u svim važnim petrogenim mineralima
- Rb **ne stvara** vlastite minerale – samo kao el. u tragu u glavnim min. fazama
- glavni **minerali** nositelji Rb u magmatskim i metam. stijenama:
 - tinjci (biotit, muskovit, lepidolit)
 - K-feldspati (ortoklas i mikroklin – ali ipak puno manje nego u tinjcima)
 - koncentracija Rb u plagioklasima – niska (Rb⁺ prevelik da bi zamjenio Na⁺ (0.95 Å))
 - dolazi i u piroksenima i amfibolima, ugl. < 10 ppm

4

Geokemija rubidija i stroncija



- zastupljenost u hondritima: ~3.45 ppm
- izrazito **nekompatibilan** u većini **plastičnih** mineralnih faza (osim flogopita) → jako **obogaćen** u **kontinentalnoj** kori (~32 ppm) u odnosu na plašt
- razlika **gornje** i **donje kore**: donja kora je osiromašena, a **gornja obogaćena** Rb (5.3 vs 112 ppm)
- konc. morskoj vodi: ~0.12 ppm, vrijeme zadržavanja: 800 000 god.
- konc. u rijekama: ~1 ppb

5

- magmatski** sustavi – Rb izrazito nekompatibilan:
 - koef. distribucije za većinu minerala iznosi $K_d \sim 0$
 - osim flogopita-biotita i muskovita ($K_d > 1$) i kalijevih feldspata ($K_d \sim 0.3$)
 - kasnomagmatski produkti, poput pegmatita, imat će izrazito visoke koncentracije Rb (> 1000 ppm)

- Rb u **sedimentnim** procesima:
 - ponašanje pod kontrolom adsorpcije Rb na minerale glina (illit i montmorilonit) koji jače adsorbiraju Rb⁺ nego K⁺
 - Rb - ne uklapa se u značajnoj mjeri u karbonatne minerale

- metamorfni** procesi:
 - distribucija Rb - pod kontrolom polja stabilnosti K-filosilikata (biotit i muskovit)

6

Geokemija rubidija i stroncija

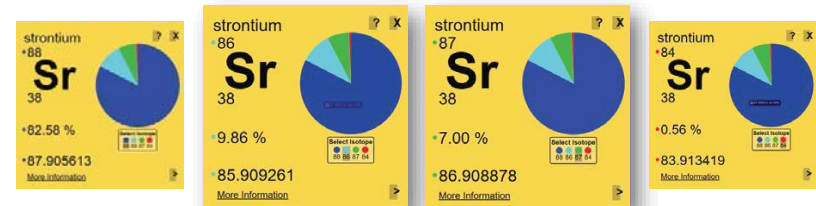
Stroncij

- član IIA grupe PSE = **zemnoalkalijski** metali (isto kao Ca)
- ionski radijus = 1.13 Å (kalcij: 0.99 Å)
- koordinacijski br. = 8 (Ca: 6, 8)



<https://periodictable.com/theelements/pages.html>

- izotopi stroncija:



Podaci preuzeti s interaktivnog periodnog sustava elemenata i izotopa.
(<https://applets.kcv.s.ca/IPTEI/IPTEI.html>).

7

- raspodjela Sr u stijenama:
 - pod utjecajem mogućnosti **supstitucije Ca²⁺** stroncijem (Sr²⁺) u **kalcijским mineralima** i stupnja do kojeg **kalijski feldspati** mogu K⁺ zamijeniti Sr²⁺ ionom
 - Sr se u Ca-mineralima ponaša kao **element u tragu**
 - u hidrotermalnim ležištima i karbonatima može doći u dovoljno visokim koncentracijama da gradi **vlastite minerale** (pr. stroncijanit, celestit)
- glavni **minerali** nositelji Sr u magmatskim st.:
 - plagioklasi i apatit
 - sadržaj Sr u piroksenima – nizak, zato što je Ca vezan sa 6 kisikovih atoma, pa je ta strukturna pozicija premala za ulazak Sr²⁺ na isto mjesto
 - K-feldspati – mogu zarobiti Sr²⁺ umjesto K⁺ (ujedno se Si⁴⁺ mora zamijeniti sa Al³⁺)
 - zamjena K⁺ sa Sr²⁺ u tincima nije favorizirana zbog razlike u veličini strukturne pozicije
 - sadržaj Sr u nekim biotitima može biti posljedica prisutnosti uklopaka apatita u biotitu

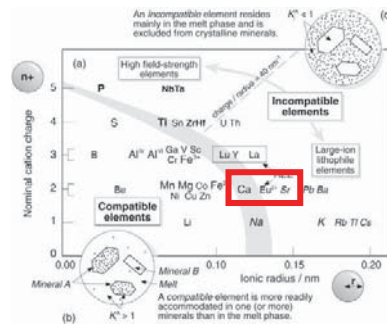
8

- raspodjela Sr u **magmatskim** sustavima:
 - pod kontrolom prisutnosti ili odsutnosti **feldspata**, u manjoj mjeri klinopiroksena
 - koef. distribucije za feldspate $K_d \gg 1$, za klinopiroksene $K_d < 0.3$
 - apatit, sfen (titanit): $K_d \sim 1$, ali se u stijenama ne javljaju u dovoljnim količinama da bi kontrolirali raspodjelu Sr
- u **plaštu** se Sr ponaša **nekompatibilno** → izrazito obogaćen u taljevinama
- kada se radi o magmatskim sustavima u kori, tada uključenost **feldspata** u procese može izazvati veliko osiromašenje sadržaja Sr u taljevinama unutar kore (neki graniti sadrže <10 ppm Sr)
- sedimentni procesi**:
 - distribucija Sr pod kontrolom jakom adsorpcijom na minerale glina, te značajnom supstitucijom Ca²⁺ stroncijem Sr²⁺ u karbonatima (aragonit > kalcit), kao i prisutnošću detritičnih feldspata
 - karbonatni sedimenti – sadrže i do 1000 ppm, prosječni marinski karbonati ~610 ppm

10

Geokemija stroncija

- litofilni** element

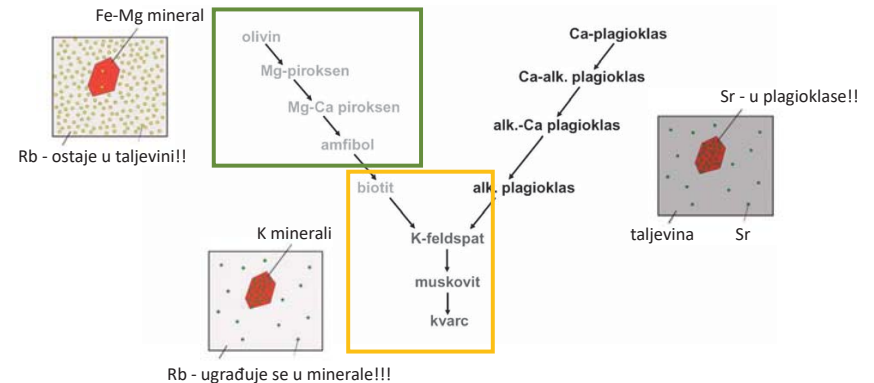


- konc. u Cl ugljikovim hondritima: ~12 ppm
- Sr je samo **umjereno kompatibilan** u **plašnim** mineralnim fazama (Cpx) → **obogaćen u kori** (prosječna zastupljenost u kori ~260 ppm)
- razlika u koncentracijama između donje i gornje kore nije tako značajna kao kod rubidija (~350 vs. ~230 ppm)
- konc. morskoj vodi: ~7.6 ppm, vrijeme zadržavanja: 5×10^6 god.
- konc. u rijekama: ~70 ppb

9

Omjer Rb i Sr

- iz različitog geokemijskog ponašanja Rb i Sr proizlazi:
 - Rb se koncentrira u taljevini** koja ostaje prisutna u stijeni tijekom frakcijske kristalizacije magme te u konačnici ulazi u **kalijske** minerale
 - Sr se uklanja iz taljevine** i ugrađuje u **kalcijske plagioklase** čija kristalizacija počinje relativno rano prilikom kristalizacije magme



11

- posljedica te razlike: Rb/Sr omjer se u diferenciranim (sve kiselijim) stijenama povećava kako raste stupanj frakcioniranja

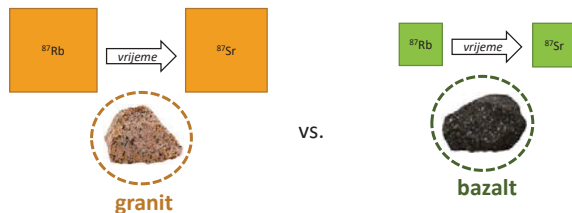
	Rb	Sr	Rb/Sr
Chondrites	2.3	10	0.23
Crust	90	375	0.24
Ultrabasic rocks	0.077–7.75	2.32–72.4	0.007–1.32
Basalt	30	465	0.06
Syenite	110	300	0.37
Granodiorite	120	450	0.27
Granite	150	285	0.53
Slate	140	300	0.47
Greywacke	120	450	0.27
Quartzite	30	—	—
Limestone	5	500	0.01

Data from a compilation by TAYLOR (1965), except for the ultrabasic rocks, which are from analyses by STUEBER and MURTHY (1966).

Podaci o rasponu vrijednosti koncentracija Rb i Sr kao i Rb/Sr omjera u raznim stijenama. Oprez: podaci su preuzeti iz nešto starije literature (Faure & Powell, 1972), pa apsolutne vrijednosti mogu neznatno odstupati od novijih podataka!

12

- značaj ovakve varijacije:
 1. stijene i minerali u kojima je **koncentriran rubidij** (kiseliije stijene) s vremenom će sadržavati **više radiogenog ⁸⁷Sr** nastalog raspadom ⁸⁷Rb nego stijene ili minerali iz iste stijenske serije koji su u startu obogaćeni stroncijem, a osiromašeni rubidijem (bazičnije stijene)

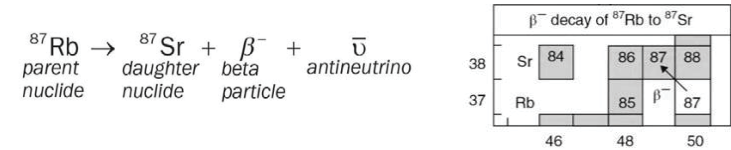


2. tijekom procesa datiranja (ili analizom stroncijem obogaćenih i rubidijem osiromašenih stijena) može se odrediti **omjer ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr** u magmi **u vrijeme** njezine **kristalizacije**
- brojčana vrijednost tog omjera, **početni ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr omjer**, može se koristiti kao indikator izvorišnog područja magme

13

Određivanje starosti Rb-Sr metodom

- osvrt na K-Ar metodu:
 - početna odsutnost atoma ⁴⁰Ar u kalijkim mineralima ili stijenama čini K-Ar i Ar-Ar metodom lako primjenjivima, omogućavajući određivanje starosti iz samo jednog uzorka stijene
- većina drugih geokronometara:
 - u uzorku je u startu prisutna **nepoznata količina izotopa kćeri** → u takvim slučajevima potrebno je analizirati nekoliko **kogenetskih** uzoraka (= onih koji imaju istu roditeljsku magmu i međusobno su vezani procesima fraksijske kristalizacije), kako bi se dobila točna starost uzorka → jako se lijepo može ilustrirati upravo na primjeru Rb-Sr izotopnog sustava
- podsjetnik: reakcija beta negatronskog raspada



14

- broj ⁸⁷Sr atoma kćeri nastalih raspadom ⁸⁷Rb u stijeni ili mineralu od trenutka stvaranja tog minerala ili stijene prije *t* godina može se izraziti preko općenite jednadžbe raspada:
- $$D = D_0 + N(e^{\lambda t} - 1) \quad \rightarrow \quad {}^{87}\text{Sr}_t = {}^{87}\text{Sr}_0 + {}^{87}\text{Rb}_t(e^{\lambda t} - 1)$$
- problem: teško je utvrđivati apsolutne zastupljenosti pojedinih nuklida sa odgovarajućom preciznošću → iz toga je razloga prikladnije koristiti **omjere izotopa**, dijeljenjem sa **neradiogenim izotopom ⁸⁶Sr** (količina mu je konstantna bez obzira na vrijeme)
 - dobivamo jednadžbu:

$$\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_t = \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_0 + \left(\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}}\right)_t (e^{\lambda_{\text{Rb}} t} - 1)$$

- današnji omjer izotopa utvrđuje se masenim spektrometrom, at. omjer ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr računa se iz težinskog omjera Rb/Sr tj. koncentracija

15

- ako je poznat početni omjer ili ga je moguće odrediti, može se izračunati t , pod pretpostavkom da je sustav bio zatvoren s obzirom na mobilnost Rb i Sr od vremena t do danas:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left\{ 1 + \frac{^{86}\text{Sr}}{^{87}\text{Rb}} \left[\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_t - \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_0 \right] \right\}$$

Digresija: 4. predavanje!

Kako odrediti početne vrijednosti izotopa kćeri (apsolutne ili omjere)?

može se odrediti na dva načina:

1. najjednostavnije, ali najmanje poželjno rješenje: **pretpostaviti vrijednost = starost prema modelu**

- dobar pristup za K-Ar metodu ona je 0 jer je Ar plemeniti plin koji neće ući u rešetku minerala prilikom njihove kristalizacije
- u slučaju Rb-Sr i sličnih metoda - pretpostavka o početnom broju radiogenih kćeri (na temelju pretpostavke da na uzorak potječe iz geokemijskog rezervoara za kojeg znamo izotopni sastav) dovest će do greške

2. D_0 ili omjer odredi se primjenom **metode izokrone**

- kod sustava kod kojih je $D_0 \neq 0$, npr. Rb-Sr
- temeljna pretpostavka koja mora biti zadovoljena: analiziramo nekoliko uzoraka koji potječu iz istog magmatskog ognjišta (isti t i D_0) → kogenetski uzorci

Starost prema modelu (modelna starost)

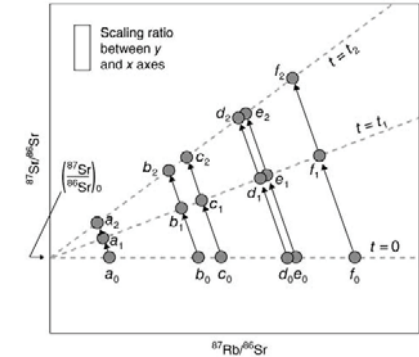
- početni omjer se predviđa, umjesto da se izravno određuje
- Zašto se predviđa?**
 - ograničenje analitike: loša preciznost tadašnjih (1950-ih!!) masenih spektrometara, pa su se mogli datirati samo minerali sa visokim udjelom Rb, kao što je lepidolit
 - zbog visokog početnog sadržaja Rb taj je mineral razvijao vrlo visoke $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ omjere iz kojih se mogao pretpostaviti početni omjer $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ u iznosu 0.712 u svim studijama datiranja, bez uvođenja značajne pogreške
- danas se datiraju vrlo različiti materijali – mjeri se na mineralima sa bitno nižim sadržajem Rb poput biotita, muskovita i Kfs
 - za te minerale više "ne vrijedi" početni omjer od 0.712 jer on značajno odstupa od stvarne vrijednosti koja je u pravilu bila i viša
- krajem 1950-ih koncipirana je **metoda izokrone** (Nicolaysen, 1961) i prestalo se koristiti "starost prema modelu" za Rb-Sr sustav
- danas starost prema modelu još ima veliku primjenu u Sm-Nd metodi!!

Metoda izokrone – kako doći do početnog omjera ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_0$)?

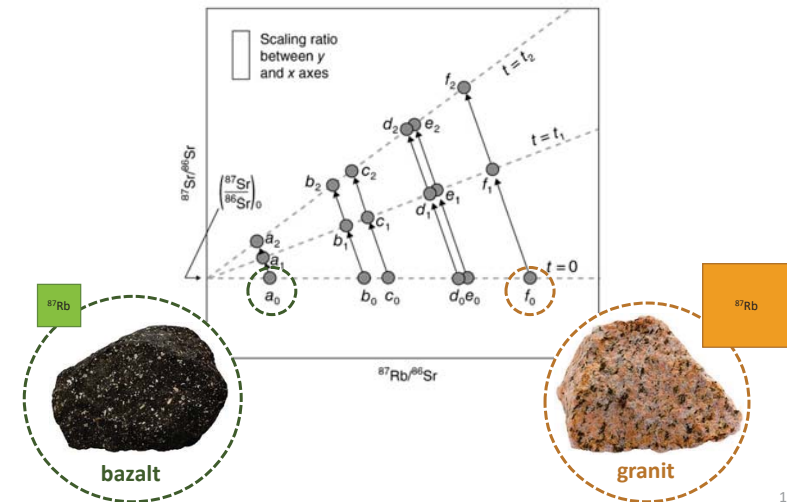
- metoda izokrone - nudi i mogućnost "lakšeg" rješavanja jednadžbe starosti preko jednostavne jednadžbe pravca
- ključno: kako izotopni sastav Sr varira **ovisno o vremenu**

dijagram:

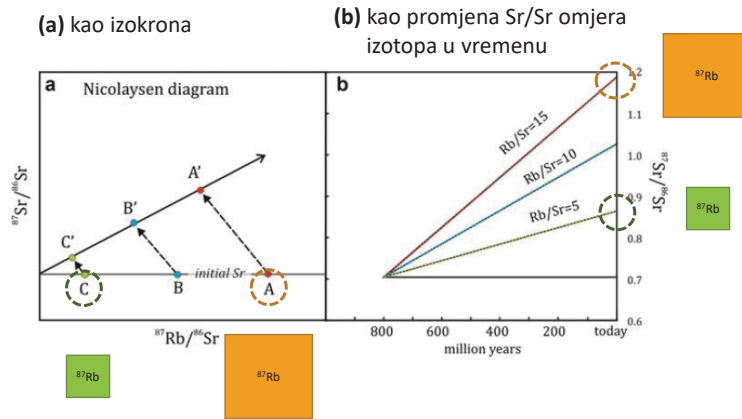
- vertikalna os = količina radiogenog izotopa kćeri ^{87}Sr prikazana o obliku omjera prema neradiogenom ^{86}Sr
- horizontalna os – količina radioaktivnog roditeljskog nuklida ^{87}Rb , također u omjeru prema ^{86}Sr



- važno: ovakav dijagram crta se samo za **kogenetske stijene** neke stijenjske zajednice ili područja = sve su morale nastati u **istom vremenu** iz **iste izvorišne magme** i međusobno su vezane procesima **diferencijacije magme**



- promjena Sr omjera može se prikazati na dva načina:

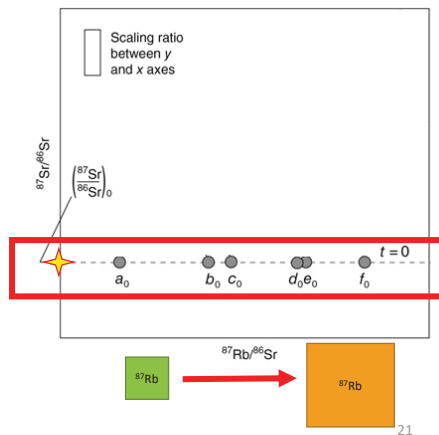


20

- promatramo **izokronu**
- **bitna činjenica**: taljenje i kristalizacija magme **frakcionira** omjere pojedinih **elemenata**, ali **ne mijenja** međusobne **omjere izotopa** istog elementa jer oni svi imaju isto kemijsko ponašanje

- za trenutak t_0 = "trenutak" nastanka svih stijena **iz iste roditeljske magme** možemo pretpostaviti da su **sve** stijene **naslijedile izotopni potpis** stroncija odnosno vrijednost $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ iz **izvorišne** magme

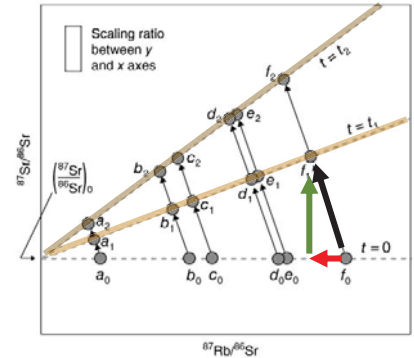
- posljedica: sve stijene **a-f** nalaze se na **istom pravcu** koji prolazi točkom $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ na osi y, dok im je $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ **varijabilan**



21

- nakon solidifikacije stijena **a-f** u trenutku $t = 0$ počinje protjecati određeno geološko vrijeme
 - u stijenama/mineralima dolazi do **raspada** ^{87}Rb jezgara i nastanka ^{87}Sr
 - za svaki uzorak dolaziće do **smanjenja** omjera $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ (pomak po x osi ulijevo), te istovremenog porasta $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (pomak po y prema gore)
 - iz tog razloga se točke **a-f** pomiču **uzlazno ulijevo** u prostoru

- relativni pomak: **veći za kiselije** stijene (**f**) nego za bazičnije (**a**) – zato što kisele stijene već u startu sadrže više rubidija, pa će i nastati više radiogenog ^{87}Sr nuklida
- u bilo kojem vremenu proteklom od nastanka stijene ($t = 1, t = 2...$), izotopni sastav će i dalje pokazivati **linearni trend**
- kut nagiba od osi x ovisit će o dužini proteklog vremena
- zato linija ima naziv **izokrona = ista starost**



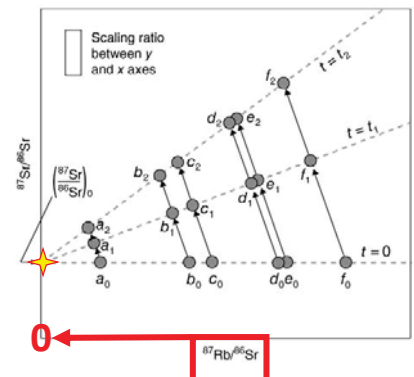
22

- **odsječak** koji pravci formiraju na osi y daje $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vrijednost za uzorke u trenutku kada je $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ bio **0** → kako u tom hipotetskom uzorku "nema" Rb, tako ne može nastati radiogeni ^{87}Sr → zato se ta točka za **sve kogenetske** uzorke nalazi na **istom** mjestu na osi y i izgleda kao da izokrone rotiraju oko te fiksne točke

- matematički opis izokrone:

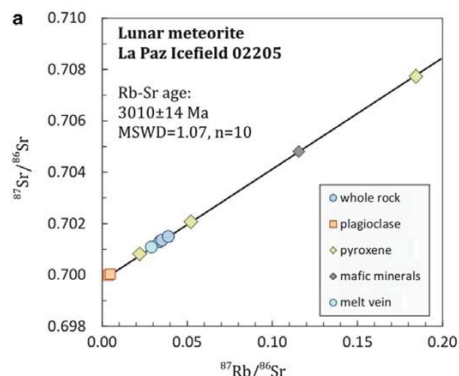
$$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_t = \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_0 + \left(\frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}}\right)_t (e^{\lambda_{\text{Rb}} t} - 1)$$

- slijedi da iz dijagrama možemo očitati dvije vrijednosti:
 - t = **starost** koju želimo utvrditi
 - $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ = **početni omjer** izotopa



23

- precizni izračun starosti – što veći broj mjerenja (što veći raspon Rb/Sr kogenetskih stijena)
- osim kogenetskih stijena, može se analizirati i **različite minerale** iz **jedinstvene** stijene → različite mineralne faze također imaju različite Rb/Sr omjere, pa se može na istovjetan način odrediti tzv. **mineralna izokrona**
 - svi minerali nasljeđuju isti početni $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, isto kao i kod stijena
- **oprez:** mineralne izokrone podložnije su **resetiranju** uslijed naknadnog temperaturnog poremećaja odnosno ponovnog uravnoteženja = otegotna okolnost za datiranje magmata, ali olakotna za datiranje metamorfnih epizoda evolucije neke stijene



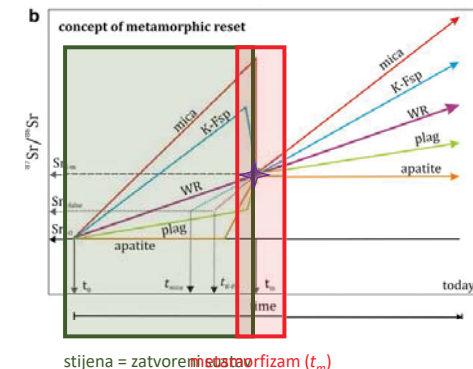
Donja slika: Cijelostijenska Rb-Sr izokrona za gnajevse Yilgarn kratona (Australija). U ovom slučaju se radi o starosti metamorfizma. Jedna točka = jedna stijena.

Gornja slika (preklap): Starost Mjesečevog meteorita izračunata na temelju analiza minerala iz iste stijene. Jedna točka = jedan mineral.

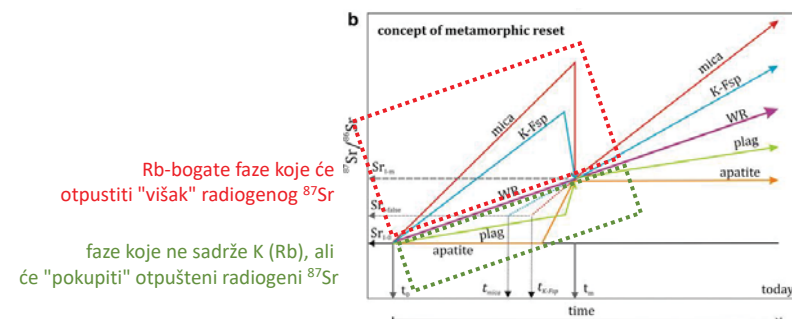
Određivanje starosti metamorfnih stijena

- dosadašnji prikaz: nekoliko kogenetskih uzoraka **magmatskih** stijena čiji izotopni satovi nisu naknadnu poremećivani
 - **ALI** sav materijal na Z. površini - podvrgnut **recikliranju** (endogeni i egzogeni čimbenici) → mogućnost upotrebe Rb-Sr sustava i u takvim slučajevima?
- ključno: promotriti promjene na razini mineralnih zrna koje se događaju uslijed "otvaranja" sustava i kako se one mogu odraziti na promjene sustava cijele stijene
- Rb-Sr pojedinačnih minerala i cjelovite stijene u kojoj se oni nalaze mogu drugačije reagirati na metamorfne događaje:
 - minerali:** ^{87}Sr nastao radioaktivnim raspadom ^{87}Rb zauzima "nestabilne" pozicije u kristalnoj rešetki Rb-bogatih minerala i ima tendenciju **migracije (bježanja)** iz **kristala** ukoliko je on podvrgnut termalnom poremećaju, čak i ako taj ostane po vrijednosti temperature ispod one koja dovodi do taljenja
 - cijela stijena:** u slučaju kada su tijekom metamorfizma u stijeni prisutni i **fluidi** koji ostaju u tom sustavu (znači, da se on ne otvara prema van u smislu migracije fluida), **Sr koji se oslobodio iz Rb-bogatih minerala** poput tinjaca i K-feldspata težiti će tome da se **preraspodjeli** u odgovarajuće minerale koji ga mogu **primiti**, poput plagioklasa ili apatita ("spužvice": **Ca** → **Sr**)

- **koncept metamorfnog resetiranja**
- korisniji pristup od izokrone: promatranje izot. omjera u mineralima
- nakon nekog vremena u kojem se stijena ponašala kao **zatvoreni** sustav, dolazi do **termalnog poremećaja** u trenutku t_m
- u tom trenutku Rb-bogate faze (Bt, Kfs) gube radiogeni ^{87}Sr koji se do tada nakupljao u njihovim rešetkama
- $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ omjer svi poremećenih mineralnih faza pada do vrijednosti $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ koja odgovara omjeru izotopa cijele stijene = dolazi do **homogenizacije** odnosno ujednačavanja izotopnog sastava svih minerala i stijene domaćina



- istovremeno s Rb-bogatim fazama (koje evoluiraju po linijama porasta) kristaliziraju i faze koje u startu u svojoj strukturi ne mogu udomiti K odnosno Rb
- takve faze = **apatit, Pl** → mogu primati Sr (u zamjenu za Ca) u svoju strukturu, tako da će pri izotopnoj homogenizaciji u trenutku t_m upravo takvi minerali "posisati" Sr oslobođen iz Rb-bogatih faza

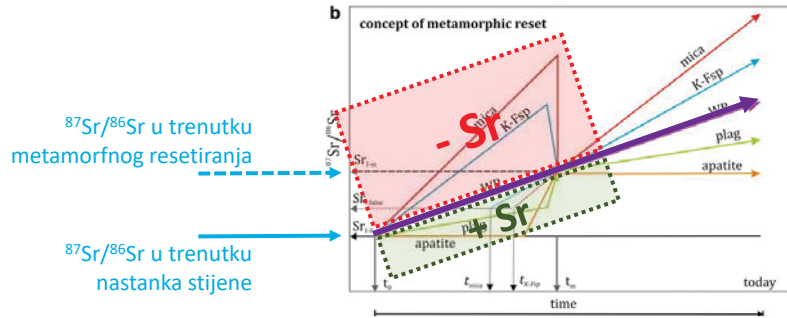


- dakle, nakon izotopne homogenizacije cijelog sustava u t_m , sada **sve mineralne faze** i sama **cjelovita stijena** imaju ponovno **isti Sr izotopni omjer** = sustav je "resetiran"

- dva ključna opažanja na grafikonu:

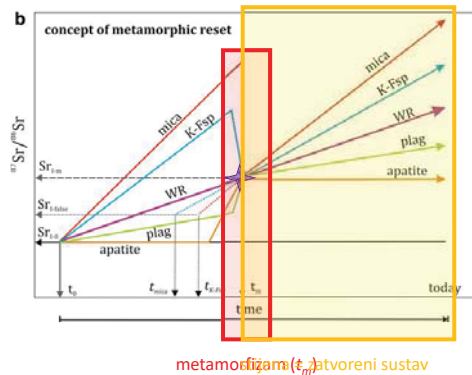
(1) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ u trenutku t_m = viši od $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ u trenutku nastanka stijene t_0

(2) cijela **stijena** ostala je **zatvoren** sustav, dok su **minerali** međusobno **razmijenili** radiogeni ^{87}Sr sve dok nije došlo do njihove međusobne homogenizacije



- **nakon** termalnog poremećaja u t_m dolazi do ponovnog **hlađenja** stijene, **minerali** postaju ponovno **zatvoreni** sustavi i njihova daljnja **evolucija** stroncijevih izotopnih omjera ponovno ovisi **samo o radioaktivnom raspadu**

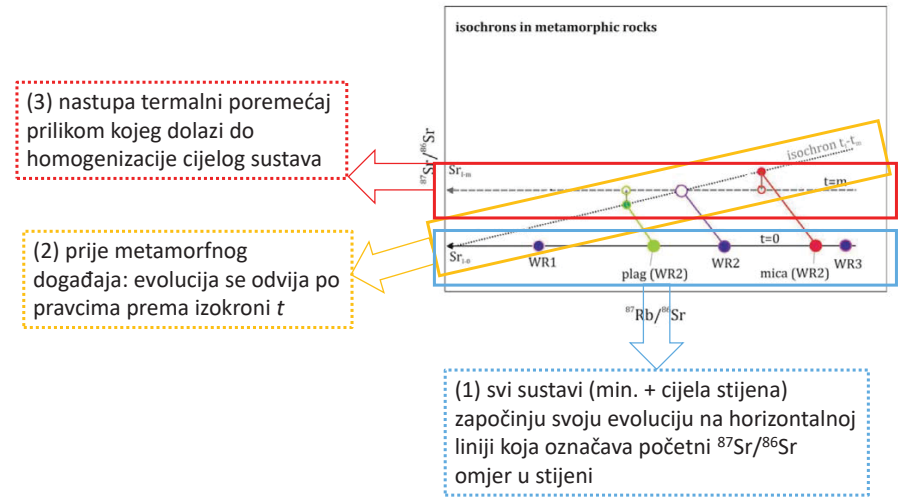
- minerali i stijena "pamte" različite događaje:
- **minerali**: pamte samo t_m → izot. omjer Sr u t_m računa se iz mineralnih podataka (mineralne izokrone)
- **stijena**: pamti t_0 → početni Sr omjer računa se iz cijelostijenskih podataka



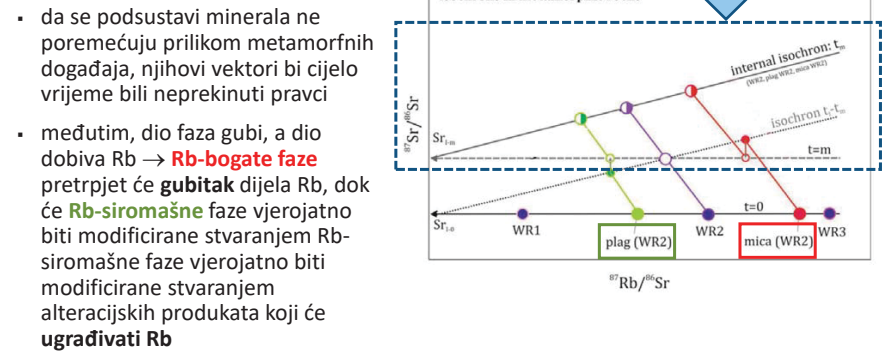
metamorfizam (t_m) zatvoreni sustav

• **dijagram izokrone u metamorfnim stijenama**

- alternativni način prikaza utjecaja temperature na minerale i cijelu stijenu



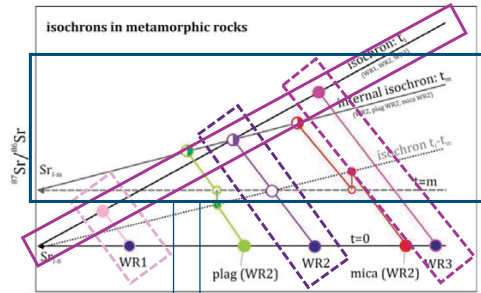
- homogenizacija = svi (pod)sustavi ponovno nalaze na horizontalnoj liniji
 - ona je sada pozicionirana "iznad" izokrone t_0 → cijeli sustav daljnju evoluciju nastavlja sa povišene, ali iste razine $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$



- da se podsustavi minerala ne poremećuju prilikom metamorfnih događaja, njihovi vektori bi cijelo vrijeme bili neprekinuti pravci
- međutim, dio faza gubi, a dio dobiva Rb → **Rb-bogate faze** pretrpjet će **gubitak** dijela Rb, dok će **Rb-siromašne** faze vjerojatno biti modificirane stvaranjem Rb-siromašne faze vjerojatno biti modificirane stvaranjem alteracijskih produkata koji će **ugrađivati Rb**
- nakon tog poremećaja i homogenizacije, svi se minerali i cijela stijena dalje razvijaju na predvidiv način i formiraju (**internu**) **izokronu** iz čijeg nagiba će se moći **izračunati starost metamorfizma**

kada bi se promatrale samo analize cijelih stijena iz kogenetske zajednice koju je zahvatio metamorfizam → evoluiraju po izokroni t_i

iz te izokrone može se definirati starost smještanja magmatskih stijena kogenetske zajednice



interna izokrona t_m - podaci o starosti metamorfnog poremećaja

Značaj početnog Sr izotopnog omjera – karakterizacija porijekla magme (+ evolucija Zemlje)

- osim informacija o **starosti** magmatskih stijena, najčešće želimo dobiti i informacije o **izvorišnom području magme** iz koje su te stijene kristalizirale: *da li je ona došla izravno iz plašta, iz kontinentalne kore ili je nastala procesom koji je uključivao oba potencijalna izvorišta?*
- odgovor: u **početnoj** vrijednosti stroncijevih izotopa
- aproksimacija i pojednostavljenje jednadžbe izokrone:
 - eksponencijalni izraz ($e^{\lambda t}-1$) može se blisko aproksimirati samo sa $\lambda_{Rb}t + u$ prvoj aproksimaciji mogu se ignorirati i vrlo male promjene $^{87}Rb/^{86}Sr$ omjera s vremenom, tako da se može u potpunosti izbrisati t – pojednostavljena jednadžba:

$$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_t = \left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_0 + \left(\frac{^{87}Rb}{^{86}Sr}\right)_t (e^{\lambda_{Rb}t} - 1)$$

jednadžba izokrone



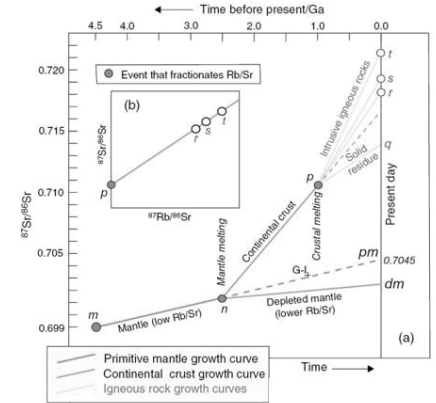
$$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_t \approx \left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_0 + \left[\left(\frac{^{87}Rb}{^{86}Sr}\right) \lambda_{Rb}\right] t$$

jednadžba porasta stroncija

- ovaj se izraz ponovno može promatrati kao jednadžba pravca:

$$y = c + xm$$

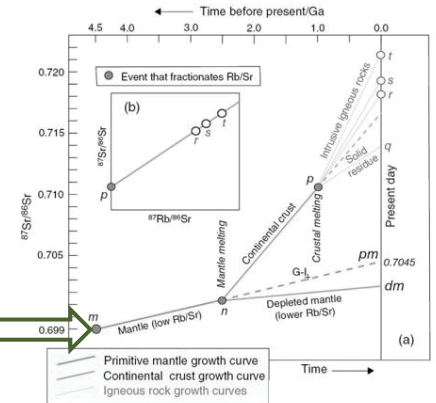
$\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_t$ (red box) \approx $\left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_0$ (green box) + $\left[\left(\frac{^{87}Rb}{^{86}Sr}\right) \lambda_{Rb}\right] t$ (blue box)



- slijedi da možemo grafički prikazati **evoluciju omjera $^{87}Sr/^{86}Sr$** (npr. našeg izvorišta magme) kao funkciju vremena **od početnog omjera**, sa **nagibom koji iznosi $(^{87}Rb/^{86}Sr) \times \lambda_{Rb}$** → takav grafički prikaz naziva se **dijagram porasta stroncija ("growth diagram")**

- opis dijagrama:
 - x = vrijeme prema sadašnjosti
 - y = promjena $^{87}Sr/^{86}Sr$ omjera

početak evolucije Sr:
točka $m = ^{87}Sr/^{86}Sr$ omjer **primordijalnog plašta** Zemlje prije 4.55 mlrd. god. → vrijednost = 0.6990 - utvrđena proučavanjem meteorita

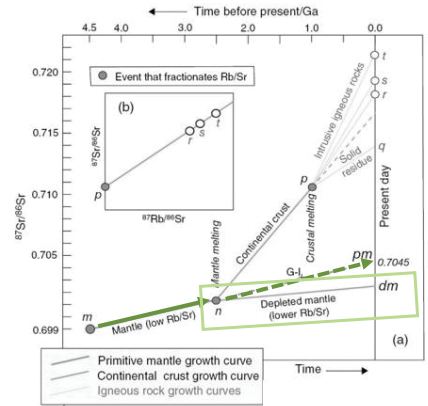


- isti podatak se može u literaturi pronaći naveden kao $(^{87}Sr/^{86}Sr)_{BABI} = 0.69899$
 - BABI = *Basaltic Ahondrite Best Initial*

linija blago raste od $m-n$ → prikazuje porast radiogenog ^{87}Sr u odnosu na ^{86}Sr u primitivnom plaštu = posljedica isključivo **radioaktivnog raspada** ^{87}Rb koji je bio "uhvaćen"/usklađen u Zemljin primordijalni plašt još od formiranja planeta

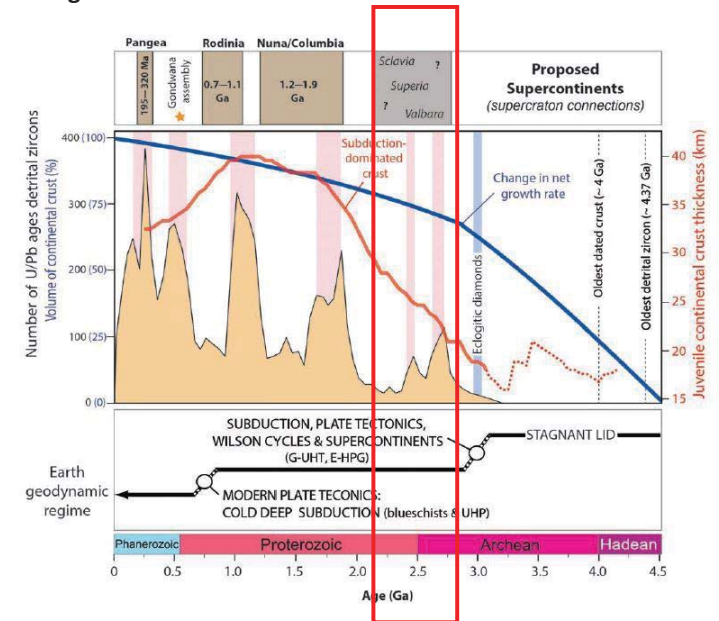
kada bi produžili liniju do današnjih dana = točka 0.7045 = današnja vrijednost Sr omjera u plaštu **da nije prošao naknadnu diferencijaciju = pm (primordial mantle)**

ako iz takvog plašta (pm) "izvučemo" dio materijala parcijalnim taljenjem (buduća kora), ispod ostaje **osiromašeni plašt (dm)** koji ima još blaže položen pravac evolucije, jer sadrži još manje Rb nego nediferencirani plašt



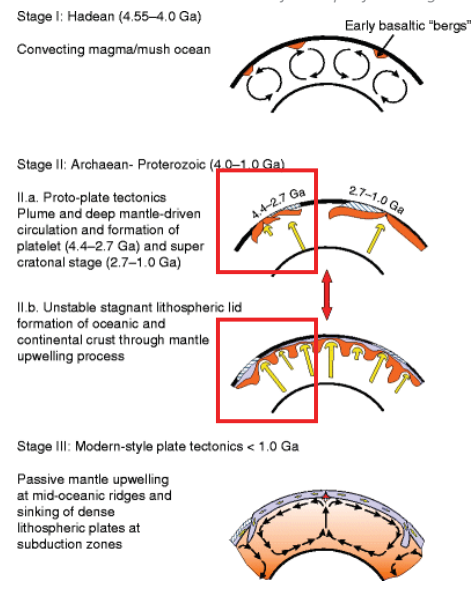
- plaštne stijene sadrže puno manje Rb nego Sr = ograničena je količina radiogenog ^{87}Sr koji može nastati u tim stijenama s prolaskom vremena
 - dakle, blagi nagib pravca između m i n odražava niski Rb/Sr omjer (=0.03) primitivnog plaštnog peridotita

STOP 1 - geološki kontekst

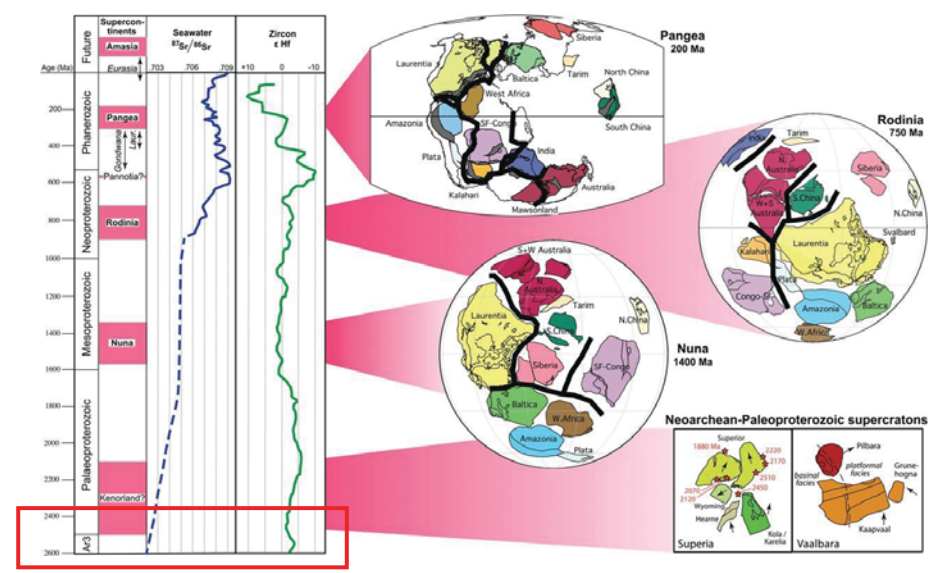


STOP 1 - geološki kontekst

- vrijeme: **prije 2.5 mlrd. god.** = granica **arhaik-proterozoik**
- veća dinamika kretanja unutar plašta (viša temperatura) → hlađenje!
- 3.0-2.5 mlrd. god. = period "**mega-kratonizacije**"
- gornjoarhajski period rasta kore (sial) - izuzetno produktivan, nastalo 65 % kont. kore (sačuvano 12 %)
- **nema moderne tektonike ploča!**
- glavni "igrači" u preraspodjeli materijala unutar plašta: **plaštne perjanice (mantle plumes)**
- **magmatsko podpločavanje** >> lateralno kretanje ploča i akrecija



STOP 1 - geološki kontekst

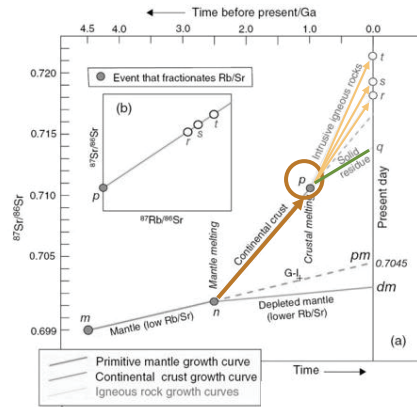


• vraćamo se na zbivanja u kori

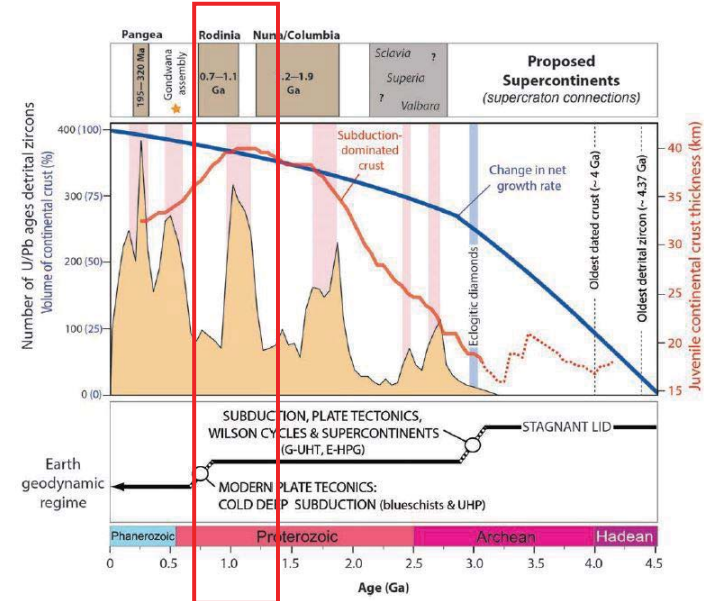
(1) nakon nastanka parcijalnim taljenjem plašta u točki *n*, same stijene kore prolaze kroz dodatni događaj parc. taljenja **unutar same kore** (= intrakrustalno taljenje) u točki *p* na 1.0 mlrd. god.

(2) tako nastala magma dalje se frakcionira u slijed plitko položenih intruzija različitog sastava

(3) kao i u prethodnom slučaju, parcijalno taljenje u kori stvara taljevine sa istim $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ kao u izvorištu *p*, no kako u parc. taljevini ponovno dolazi do koncentriranja Rb u odnosu na Sr, ponovno će kruti rezidualni materijal ostati osiromašen tj. nižeg Rb/Sr omjera

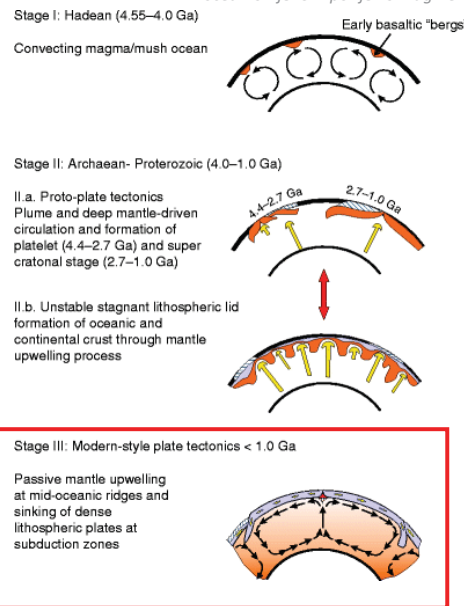


STOP 2 - geološki kontekst

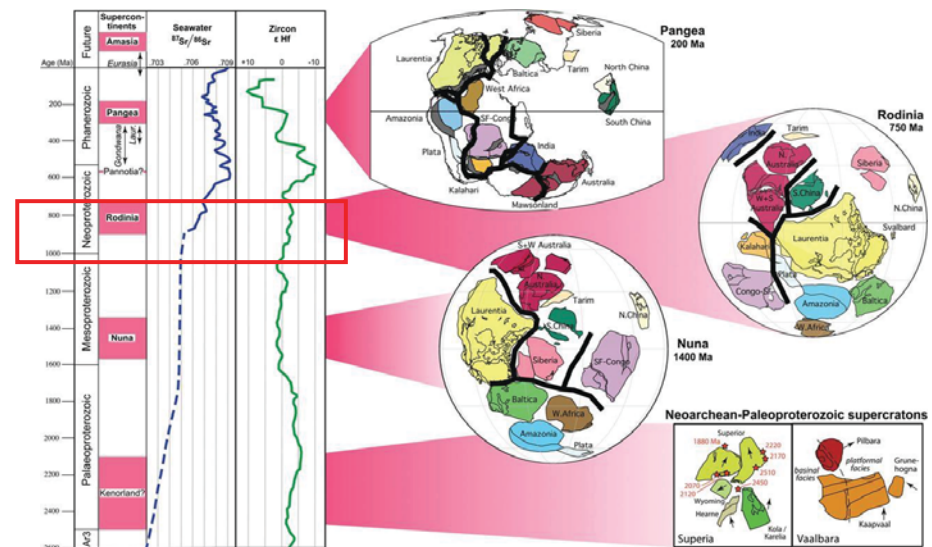


STOP 2 - geološki kontekst

- vrijeme: **prije 1 mlrd. god.** = početak neoproterozoika
- plašt se već dosta ohladio → usporavanje kretanja
- **počinje moderna tektonika ploča!**
- lateralno kretanje ploča i akrecija, **subdukcija!!!**
- pretaljivanje materijala unutar kore

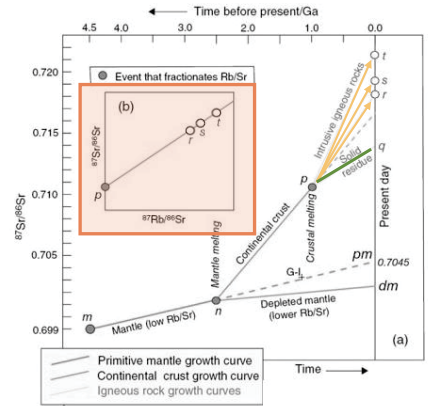


STOP 1 - geološki kontekst



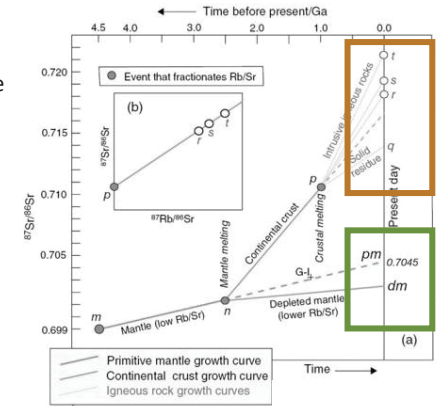
visoki Rb/Sr omjeri u intruzivnim stijenama uzrokuju strmiju evoluciju $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ omjera = stijene koje bismo danas našli na površini kao produkte tih događaja imale bi omjere slične točkama *r*, *s* i *t*

kada bi se ti uzroci ucrtali u dijagram $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, oni bi definirali izokronu s početnik omjerom Sr izotopa oko 0.7106 = previsoke vrijednosti da bi se njihova geneza mogla izravno vezati uz plašt



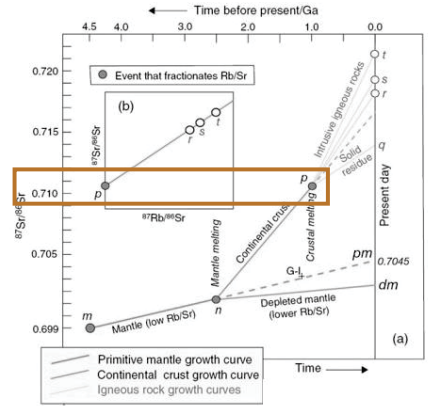
kruti, rezidualni ostatak nakon intrakrustalnog taljenja u dubljim dijelovima kore slijedio bi put blažeg nagiba, te doveo do danšnjeg $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ omjera predstavljenog točkom *q*

- iz cijelog pojašnjenja dijagrama porasta stroncija proizlazi:
 - da početni $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ koji se dobije primjenom metode izokrone predstavlja vrlo osjetljivi pokazatelj za uključenost **stare kontinentske kore** u genezu magme
 - kada se **uspoređi** sa krivuljom porasta **plašnog Sr**, početni omjer Sr govori nam je li magma potekla **iz plašta** ili je pak **kont. kora** sa visokim $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ imala **značajan doprinos** u genezi magme



- $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ omjer može dati uvid i u **različita izvorišna područja unutar samog plašta**:
 - može biti **pm geokemijskog potpisa (primitive mantle)** ili
 - sličniji **dm** dijelu plašta (*depleted mantle*)
 - dm* potpis – karakterističan za većinu MORB bazalta → sugerira da oni potječu upravo iz takvog osiromašenog rezervoara unutar Zemlje

- visoki početni omjeri kod tih najdiferenciranih stijena mogli su nastati samo ako su zadovoljena **dva preduvjeta**:
 - izvorišno područje** moralo je imati znatno viši omjer Rb/Sr od plašnih stijena i na taj način omogućiti porast $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
 - moralo je proći dovoljno **vremena** od događaja taljenja plašta u točki *n* i kasnijeg taljenja kore u točki *p*, kako bi došlo do značajnijeg porasta $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vrijednosti

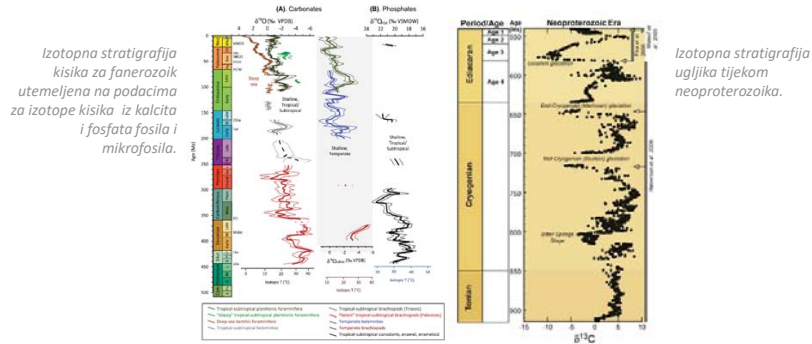


- da je vrijeme između *n* i *p* bilo kratko (~100 mil. god. umjesto 1500 mil. god), početni omjer u točki *p*, dobiven primjenom izokrone za stijene *r*, *s* i *t*, jedva bi se razlikovao od plašnih vrijednosti, bez obzira na viši Rb/Sr omjer tih stijena

Datiranje kenozojskih sedimenata korištenjem $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ omjera

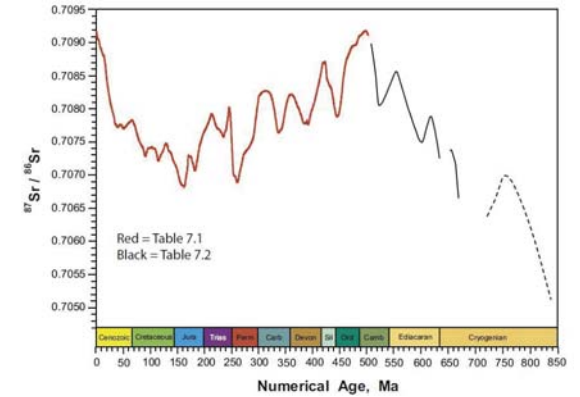
- datiranje uz pomoć izokrone - nije primjenjivo za određivanje starosti taloženja sedimentnih stijena
 - razlog: klastična komponenta sedimenata ima značajno veću starost i uglavnom se sastoji od minerala koji su presiromašni rubidijem da bi nastajala mjerljiva količina radiogenog ^{87}Sr
 - osim na klastite, ovo je ograničenje primjenjivo i na karbonatne stijene
- autigeni minerali koji sadrže Rb (npr. glaukonit) u pojedinim slučajevima mogu dati Rb-Sr starosti metodom izokrone, no one ne moraju predstavljati vrijeme taloženja
- IPAK, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ može se koristiti u **geokronologiji kenozojskih marinskih sedimenata**
 - razlog: **visoka koncentracija Sr** u morskoj vodi i **vrijeme zadržavanja** koje je bitno veće od vremena miješanja u oceanima (dublji slojevi - i do 1000 godina) rezultiraju uniformnim omjerom $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ u oceanima
- metoda: **izotopna stratigrafija stroncija**

- izotopna stratigrafija (općenito)
 - metoda određivanja **relativne starosti sedimenata** na temelju **izmjenjenih omjera izotopa određenih elemenata**
 - bazira se na načelu da se omjeri određenih izotopa koji se ugrađuju u **biogene minerale** (kalцит, aragonit, fosfate) mijenjaju kroz vrijeme kao odgovor na **promjenjive paleookolišne i geološke uvjete**
- potreban je oprez: prvotni signali vrlo često su prikriveni **dijagenetskim** promjenama sedimenata koje su naknadno izmijenile izotopne omjere
- najšira primjena izotopne stratigrafije: **kisik, ugljik, stroncij**



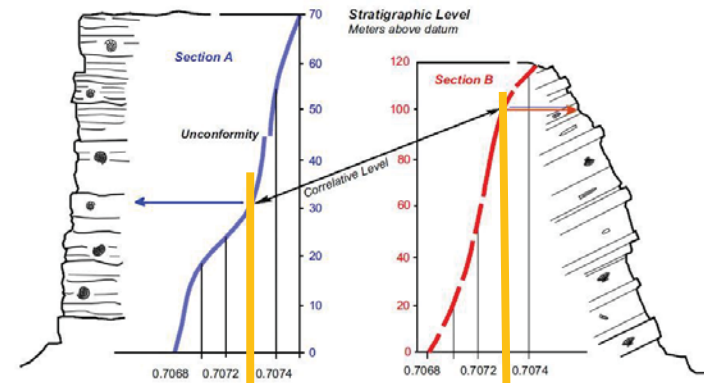
- **izotopna stratigrafija stroncija**
 - temelji se na mjerenju $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ u **marinskim biogenim karbonatima** ili fosfatima
 - precipitacija tih minerala uključuje ugrađivanje stroncija (u npr. ljušturicu foraminifere) iz morske vode → taj stroncij imat će identičan $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ kao što je vrijednost tog omjera u oceanima
- vrijednost Sr omjera u oceanima = ista vrijednost globalno za bilo neki vremenski trenutak
 - razlog:
 - oceani su homogeni u smislu $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ i uvijek je bilo tako
 - pretpostavka koja se temelji na dugom vremenu zadržavanja Sr u oceanima ($\approx 10^6$ godina), koje je bitno dulje od vremena potrebnog da morske struje temeljito zamiješaju oceane ($\approx 10^3$ god.) = oceani se temeljito promiješaju u vremenskom mjerilu koje je kratko u odnosu na brzinu kojom Sr dolazi ili odlazi iz morske vode

- $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mijenjao se sistematično kroz geološko vrijeme → uzorcima je moguće odrediti starost ako ih možemo smjestiti negdje na krivulju promjene $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ omjera



- metoda je najprimjenjivija za vremenske periode u kojima je postojala jasno definirana i nedvojbeno promjena vrijednosti izotopnih omjera (npr. u tercijaru)
- izotopna stratigrafija Sr – može dati maksimalnu rezoluciju vremenskih podataka od 1 mil. god.

- $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mijenjao se sistematično kroz geološko vrijeme → uzorcima je moguće odrediti starost ako ih možemo smjestiti negdje na krivulju promjene $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ omjera
- mogućnost globalne korelacije podataka!



Primjer korelacije izotopnih omjera stroncija na različitim profilima naslaga, različitog fosilnog sadržaja i uvjeta taloženja.

- mogućnost globalne korelacije podataka!

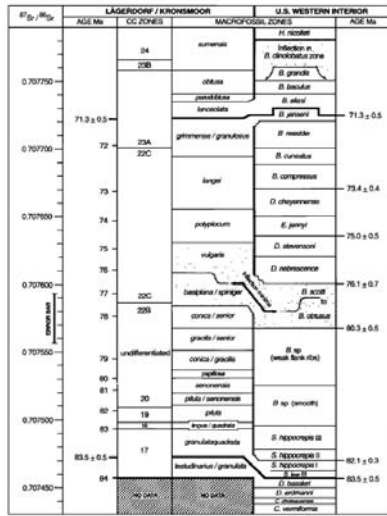
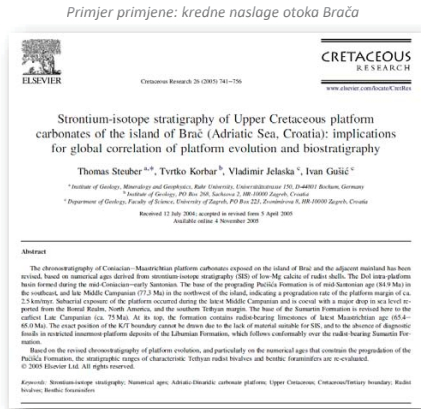
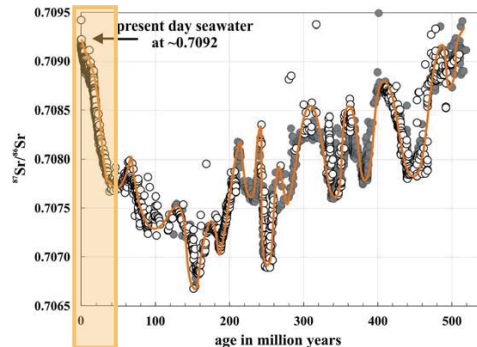


Fig. 5. Strontium isotopic correlation of cephalopod zones in the U.S. western interior to the macrofossil and calcareous nanofossil zones of Lagerdorf/Kronmoor, Germany. The ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr values of the bases of the zones were estimated from Figure 2 for Lagerdorf/Kronmoor, and from data in McArthur et al. (1993b) (of which Table 3 is a partial summary) for the U.S. western interior. The error bar is ± 18 x 10⁻⁴.



Primjer tablice za korelaciju iz McArthur et al. (1993)

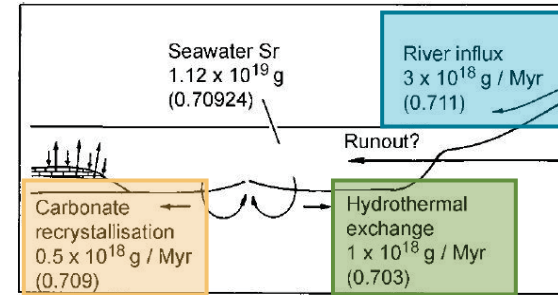
- materijali prikladni za izotopnu stratigrafiju Sr:
 - za mezozojske i paleozojske sedimente: ljušture belemnita i brahiopoda – zato što se dobro odupiru dijagenezi
 - srednji i gornji mezozoik: nanofosilne ooze, aragonitne ljušture amonita, karbonati atola...
 - starije naslage – dosta problematične



- posebno se često koristi za vremenski period unazad 40 mil. god. – ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr vrijednosti su stalno rasle → najveći značaj: upravo za datiranje i korelaciju karbonatnih naslaga

- izvori stroncija u morskoj vodi:

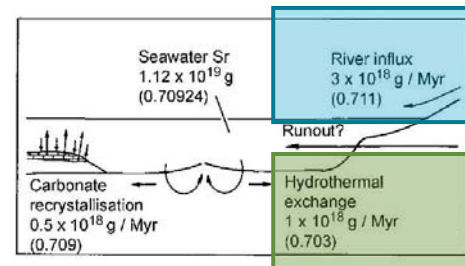
1. donos materijala rijekama - materijal koji potječe od trošenja kont. kore
2. hidrotermalno izluživanje iz oceanskih bazalta na srednjeoceanskim hrptovima
3. rekristalizacija karbonatnih minerala



- promjena vrijednosti stroncija – odražava globalne promjene u dominaciji pojedinih od tri navedena procesa, pri čemu su prva dva izrazito dominantna

Kako je došlo do tako pravilne evolucije stroncijevih izotopnih omjera tijekom kenozoika?

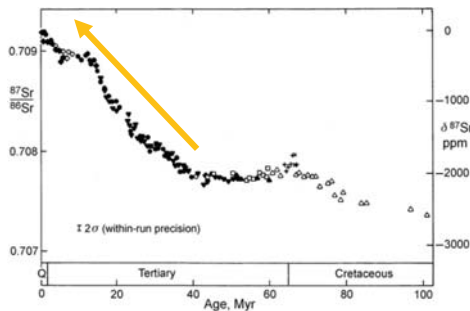
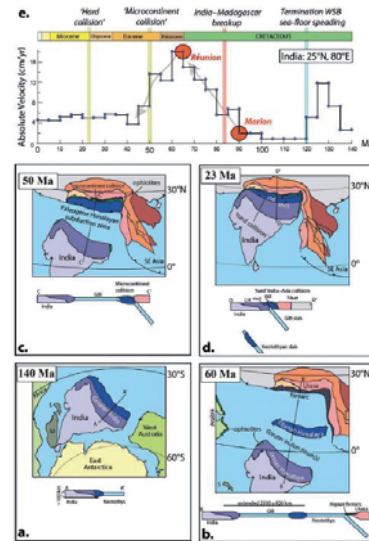
- otopljeni Sr nastao trošenjem kontinentskih kopnenih masa, koji u ocean donose rijeke i čiji je globalni prosjek ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ~ 0.711 → taj doprinos čini Sr morske vode bogatiji radiogenom komponentom (⁸⁷Sr)
- Sr koji se izlučuje iz bazalta oceanskih hrptova djelovanjem hidrotermalnih fluida (~ 0.7045) → taj doprinos čini morsku vodu siromašnijom radiogenom Sr komponentom (manje ⁸⁷Sr)



donos veće količine ⁸⁷Sr (kopno = Rb-bogati minerali + karbonati!!!)

manje količine ⁸⁷Sr (bazične stijene = Rb-siromašni minerali)

- posljednjih 40 mil. god. = neobično pravilan porast $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ morske vode = tektonsko izdizanje područja **Himalaja-Tibet** povećalo je trošenje kontinenata i brzine erozije u značajnoj mjeri
- rezultat: Sr donesen **rijekama** iz tog područja (s prosječnom $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vrijednošću ~ 0.713) dovodi do **stabilnog porasta** $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vrijednosti
- zanimljivost: čak 60% tog doprinosa je posljedica trošenja **karbonatnih**, a ne silikatnih stijena!



56

- ovakav pristup – primijenjen na studiju kemijskog trošenja u Himalajama da bi se utvrdio tip reakcija trošenja koje kontroliraju sastav površinskih voda

Carbonate versus silicate weathering in the Raikhot watershed within the High Himalayan Crystalline Series

Joel D. Blum
Carey A. Gazizov*
Andrew D. Jacobson
C. Page Chamberlain

Department of Earth Science, Dartmouth College, Hanover, New Hampshire 03755

ABSTRACT
The major element and Sr isotope geochemistry of surface waters, bedrock, and river sands was investigated in the Raikhot watershed within the High Himalayan Crystalline Series (HHCS) in northern Pakistan. Mass-balance calculations of mineral-weathering contributions to the dissolved flux of ions from the watershed indicate that 82% of the HCO_3^- flux is derived from the weathering of carbonate minerals and only 18% is derived from silicate weathering, even though the bedrock is predominantly quartzofeldspathic gneiss and granite with only ~1% carbonate in the watershed. This study demonstrates the importance of trace amounts of bedrock carbonate in controlling the water chemistry of glacial watersheds. We suggest that the flux of Sr with a high $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in the major Himalayan rivers may be derived in large part from weathering of trace amounts of calcite within the largely silicate HHCS. Models that use the flux of radiogenic Sr from the Himalayas as a proxy for silicate weathering rates may, therefore, overestimate the amount of CO_2 consumption due to silicate weathering in the Himalaya.

58

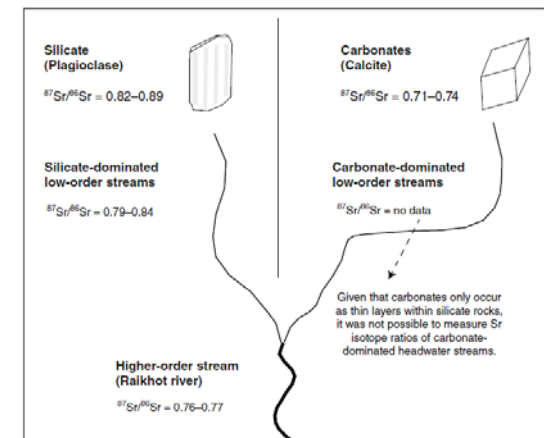
Primjena Sr u istraživanjima okoliša

- značaj $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ omjera u procjeni **trošenja karbonata** i **puteva** kretanja vode
- Sr^{2+} može nadomjestiti Ca^{2+} u kalcijevom karbonatu (češće u aragonitu nego kalcitu), apatitu i plagioklasima
 - izotopna analiza plagioklasa i kalcita u tlima ili matičnoj stijeni vodnog lica otkrit će razliku u $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sastavu plagioklasa u odnosu na $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ kalcita
 - uz pretpostavku da je $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ na vodnom licu pod kontrolom trošenja minerala, može se utvrditi relativni doprinos trošenja kalcita u odnosu na plagioklase ili druge silikatne minerale utvrđivanjem sastava $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ u vodi u tlu/pornjoj vodi, plitkoj podzemnoj vodi ili površinskoj vodi

- rezultati: čak i u područjima gdje silikatni minerali u kristalnim stijenama (magm. + metam.) čine > 99% mineralne zajednice, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ omjeri rijeka koje dreniraju tla iznad vodnog lica pokazivali su vrijednosti < 0.77 = odražava jak utjecaj trošenja karb. minerala (s niskim $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ omjerima) u površinskim vodama

čak i kada kalcit čini ~ 1% ukupne stijenske mase u tom području, njegov raspad na Ca^{2+} i HCO_3^- uslijed kemijskog trošenja ima glavni utjecaj na kemiju površinskih voda i daljnje reakcije u tom području

Dijagram s prikazom stroncijevih omjera kao trasera kemijskog trošenja. Navedeni su podaci za izvorišne stijene (silikati vs. karbonati). Donji dio grafikona pokazuje izmjerene vrijednosti u pritokama s Himalaja i glavnom toku Inda (Raikhot), ovisno o podlozi koju drenira.



57

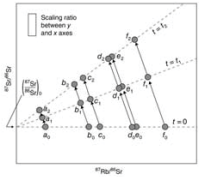
59

Rekapitulacija

$$^{87}\text{Sr}_t = ^{87}\text{Sr}_0 + ^{87}\text{Rb}_t(e^{\lambda t} - 1)$$

Geokronologija utemeljena na RR Rb

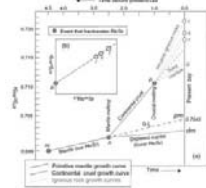
$$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_t = \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_0 + \left(\frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}}\right)_t (e^{\lambda_{\text{Rb}} t} - 1)$$



- K i Ca petrogeni minerali - široko primjenjivo, kao i K-Ar, ali trebamo više **kogenetskih** uzoraka (ili minerala)
- numeričko i grafičko rješavanje problema
- **izokrona** = magmatske stijene, metamorfne stijene

Trasiranje geoloških procesa temeljem Sr omjera

$$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_t \approx \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_0 + \left[\left(\frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}}\right) \lambda_{\text{Rb}}\right] t$$



- dijagram porasta Sr - porijeklo magme
- termalno resetiranje sustava - metamorfizam
- korelacija i geokronologija karbonata
- trošenje

60

Kvantitativna i izotopna geokemija (9)

Radiogeni izotopni sustavi (4): Sm-Nd

-
- Geokemija Sm i Nd
- Određivanje starosti Sm-Nd metodom
- Dijagram porasta Nd
- Starost prema modelu
- Korelacijski dijagrami Sr-Nd

Doc. dr. sc. Zorica Petrinc
ak. god. 2020./2021.

Uvod

- Sm-Nd metoda datiranja – koristi se u geoznanostima od 1970-ih godina (jako precizni maseni spektrometri)

Name	Reaction	Decay constant/ y^{-1}	Half-life/ y	Applications ¹
K-Ar	$^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar} + \beta^- + \bar{\nu}$	$\lambda_{\text{Ar}} = 0.581 \times 10^{-108}$	1.250×10^9	Geochronology of K-bearing minerals
	$^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ca} + \beta^- + \bar{\nu}$	$\lambda_{\text{Ca}} = 4.962 \times 10^{-108}$		
Rb-Sr	$^{87}\text{Rb} \rightarrow ^{87}\text{Sr} + \beta^- + \bar{\nu}$	1.42×10^{-11}	4.88×10^{10}	Geochronology, seawater evolution, sediment correlation, magma genesis
Sm-Nd	$^{147}\text{Sm} \rightarrow ^{143}\text{Nd} + \alpha^2$	6.54×10^{-12}	1.060×10^{11}	Precambrian geochronology, sediment provenance, crustal and mantle evolution, stony meteorite and lunar studies, magma genesis
Lu-Hf	$^{176}\text{Lu} \rightarrow ^{176}\text{Hf} + \beta^- + \bar{\nu}$	1.94×10^{-11}	3.57×10^{10}	Geochronology, mantle evolution, crustal growth models
Re-Os	$^{187}\text{Re} \rightarrow ^{187}\text{Os} + \beta^- + \bar{\nu}$	1.666×10^{-11}	4.16×10^{10}	Geochronology including iron meteorites, mantle and lithosphere evolution
U-Th-Pb	$^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb} + 6\alpha^2 + 4\beta^- + 4\bar{\nu}$	4.9475×10^{-11}	14.010×10^9	Geochronology, crustal evolution, meteorite studies, magma genesis
	$^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb} + 7\alpha^2 + 4\beta^- + 4\bar{\nu}$	9.8485×10^{-10}	0.7038×10^9	
	$^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb} + 8\alpha^2 + 6\beta^- + 6\bar{\nu}$	1.55125×10^{-10}	4.468×10^9	

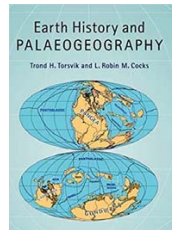
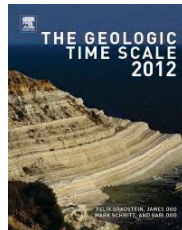
¹After Henderson and Henderson (2009).
²The combined rate constant λ is the sum of the two individual rate constants = $5.543 \times 10^{-10} \text{yr}^{-1}$. The concept of half-life is applicable only to the combined decay of ^{40}K .
³See Figure 3.3.1 for the full decay scheme.

Pregled podataka za temeljne radioizotopne sustave koji se koriste u geokronologiji. Preuzeto iz Gill (2015). Podaci o konstantama i vremenima poluraspada mogu se razlikovati, ovisno o literaturnim izvorima.

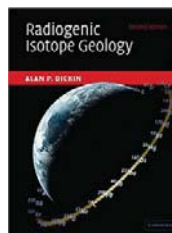
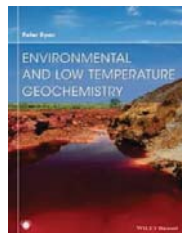
Izvori podataka i slika

(slobodno potražiti on-line, posebno za proširenje općih geoloških informacija i primjenu 🗎)

- Gradstein et al. (2012): **The Geologic Time Scale 2012**
- Torsvik, T., Cocks, R. (2017): **Earth History and Palaeogeography**



- Ryan, P. (2014): **Environmental and Low Temperature Geochemistry**
- Dickin, A. P. (2005): **Radiogenic Isotope Geology**

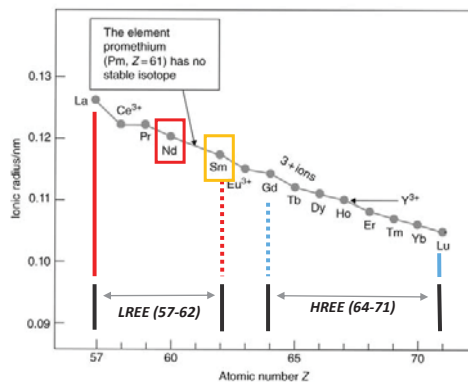


61

2

Geokemija samarija i neodimija

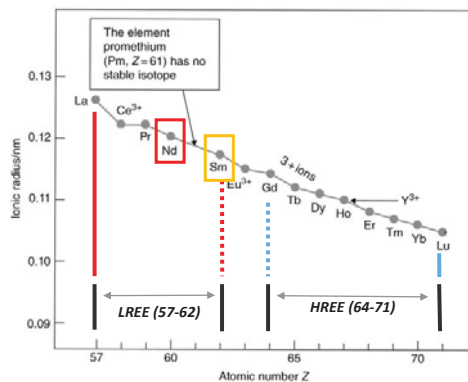
- ključna prednost: Sm i Nd – roditelj i kćer = elementi u tragovima iz skupine **elemenata rijetkih zemalja (LREE)**
- ponašanje REE u geološkim procesima je dobro poznato i predvidivo
 - svi: 3+ naboj (2 iznimke)
 - radijus: sistematična promjena kao funkcija atomskog broja
- posljedica:
 - predvidio međusobno odjeljivanje pojedinih REE-ova prilikom procesa parcijalnog taljenja i kristalizacije stijena
- bitno: **vrlo slaba topljivost REE u vodi** = relativno **nemobilni** tijekom trošenja i brzo precipitiraju iz morske vode nakon što dospiju u oceane riječnim tokovima



Podjela elemenata rijetkih zemalja na lake (LREE) i teške (HREE). Naznačena je pozicija Sm i Nd - poba spadaju u LREE.

3

- Sm i Nd se **slično** ponašaju u većini geoloških procesa: nisu pod značajnim utjecajem procesa trošenja + spora difuzija kroz minerale
- posljedica: Sm-Nd **otporniji na resetiranje** od ostalih radioizotopnih sustava i može davati točne početne starosti nastanka stijena koje su prošle kroz kompleksnu metamorfnu povijest



Podjela elemenata rijetkih zemalja na lake (LREE) i teške (HREE). Naznačena je pozicija Sm i Nd - poba spadaju u LREE.

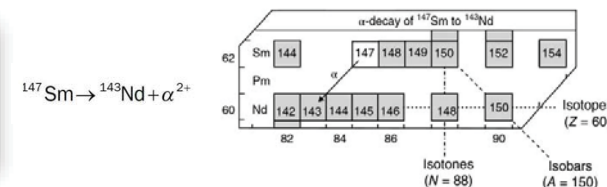
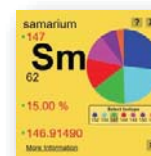
4

Samarij

- LREE
- litofilni e.
- refraktorni
- sedam prirodnih izotopa
- radioaktivan: ^{147}Sm (i ^{148}Sm)



<https://periodictable.com/theelements/pages.html>

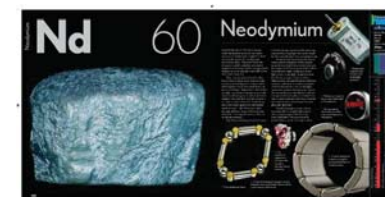


Podaci preuzeti s interaktivnog periodnog sustava elemenata i izotopa. (<https://applets.kcvs.ca/IPTEI/IPTEI.html>).

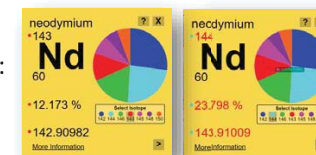
5

Neodimij

- LREE
- litofilni e.
- refraktorni
- zastupljenost Nd izotopa u stijenama i mineralima mijenja se s vremenom kao posljedica nastanka radiogenog ^{143}Nd iz ^{147}Sm
- sedam prirodnih izotopa neodimija:



<https://periodictable.com/theelements/pages.html>



Podaci preuzeti s interaktivnog periodnog sustava elemenata i izotopa. (<https://applets.kcvs.ca/IPTEI/IPTEI.html>).

6

Ponašanje Sm i Nd

- većina REE-ova je nekompatibilna u bazaltnim mineralima
 - prilikom kristalizacije olivina, piroksena i plagioklasa dolazi do **povećanja koncentracije REE u preostaloj količini taljevine** (uz iznimku ponašanja europija)
- parcijalno taljenje i frakc. kristalizacija moći će iskoristiti **malene razlike u ponašanju Sm i Nd** i međusobno ih **razdvojiti**
 - apatit i plagioklasi – preferiraju Nd u odnosu na Sm ($K_d(\text{Nd}) > K_d(\text{Sm})$)
 - većina drugih minerala ima suprotan utjecaj na frakcioniranje Sm i Nd
 - posebno naglašeno kod granata: $K_d(\text{Sm}) > 3 \times K_d(\text{Nd})$
- posljedica: **Nd se jače izdvaja u taljevinu** nego Sm (malo je **jače nekompatibilan**) → ključno za upotrebu Sm-Nd datiranja
- varijacija $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ magmatskih stijena koristi se za utvrđivanje vremena kada je došlo do frakcioniranja materijala unutar plašnog izvorišta
- stijene **visokog** omjera Sm/Nd proizvode više ^{143}Nd = **bazične stijene**
- stijene **niskog** omjera Sm/Nd proizvode manje ^{143}Nd = **kiselije stijene**
 - iako je razlika malena, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ brže se povećava u plaštu, nego u kori → plaštne stijene imaju viši ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$)₀ nego stijene kore

7

- primjena Sm-Nd izotopnog sustava zadire i u brojna fundamentalna pitanja razvoja same Zemlje i planetarnih tijela
 - primjeri: vrijeme nastanka Mjeseca, nove procjene ukupnog sastava Zemlje, karakter i starost diferencijacije "oceana magme" na Zemlji, Marsu i Mjesecu; starost najstarijih stijena na Z., brzine rasta kont. kore, datiranje mafitnih i ultramafitnih stijena, deformacijska povijest metamorfnih terena visokog stupnja, obrasci oceanske cirkulacije
- jedna od većih **mana** Sm-Nd sustava: **vrlo malo odjeljivanje Sm od Nd** prilikom geoloških procesa + **dugo vrijeme poluraspada** ^{147}Sm = dovode do vrlo **ograničene varijacije** $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ omjera → postoje (posebno danas) radioizotopni sustavi koji su bolji (npr. U-Pb na cirkonima)
- ali je vrlo značajan radioizotopni sustav **za stijene koje ne sadrže dovoljne omjere U-Pb** (odnosno cirkon) da bi se moglo izvršiti datiranje tom metodom
 - primjeri: neki tipovi meteorita (posebno oni s Marsa), zemaljske stijene bogate Mg – komatiiti, bazalti, uslojene mafitne intruzije, peridotiti + granat!

8

Određivanje starosti Sm-Nd metodom

- isti postupak kao kod Rb-Sr metode: konstrukcija izokrone i matematički izraz za izračun vremena
 - logika: imali smo **Rb-Sr** sustav koji se bazirao na **nekompatibilnim litofilnim elementima u tragovima**
 - ali **Rb i Sr** = (zemno)alkalijski metali → vrlo **mobilni** = interakcija s vodenim fluidom lako ih uklanja iz stijene (metamorfizam, trošenje!)
 - **REE** (uključujući Sm i Nd) – izuzetno **nemobilni**, "otporni" na alteracijske procese = moći će se primjenjivati na **veći raspon stijena** nego Rb-Sr
 - **sličnost** sa Rb-Sr: ponašanje oba sustava se matematički može prikazati na **isti način**, vrlo često se i koriste zajedno
- važna činjenica: **Sm i Nd – slabije mobilni** od Rb i Sr u hidrotermalnim uvjetima i niskom stupnju metamorfizma → Sm-Nd metoda je izuzetno značajna za **datiranje umjereno alteriranih uzoraka efuziva**, kao i za **arhajske i proterozojske materijale** (zbog duljeg vremena poluraspada)

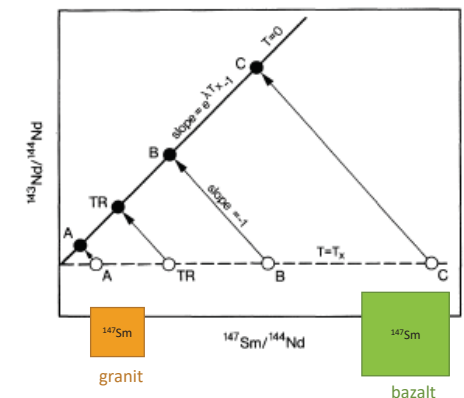
9

- u omjer se stavlja **radiogeni izotop** ^{143}Nd i **neradiogeni** ^{144}Nd odnosno radioaktivni roditelj ^{147}Sm i neradiogeni ^{144}Nd
- uzorci za određivanje starosti – moraju biti **kogenetski**

- jednažba izokrone:

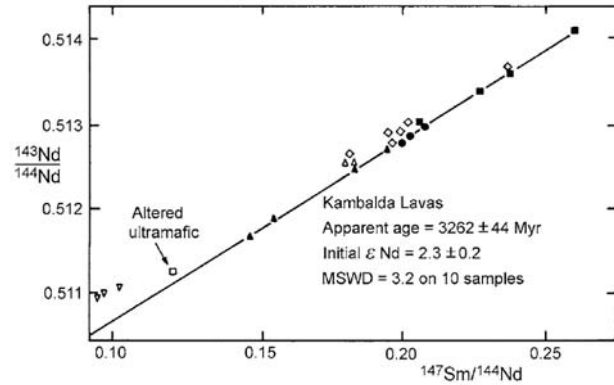
$$\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_t = \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_0 + \left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}} \right)_t (e^{\lambda_{\text{Sm}} t} - 1)$$

Oprez: razlika od Rb-Sr izokrone - stijene **bliže ishodištu (A)** su **kiselije od onih udaljenijih od ishodišta (C)!!!**



10

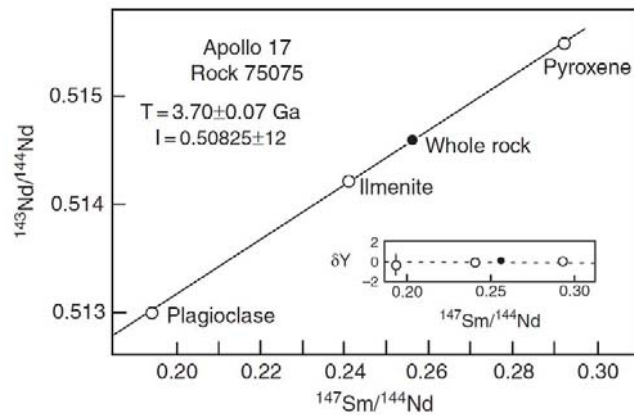
- primjer izokrone - cijelostijenska:



Sm-Nd izokrona za cijelostijenske uzorke Kambalde (Z Australija; Ni-Cu-PGE rudno ležište) - raspon od komatita do kiselihih stijena. Preuzeto iz Dickin (1995).

11

- primjer izokrone - mineralna:



Sm-Nd izokrona za minerale iz bazalta Mjesečevih mora 75075. Podaci su za cijelu stijenu, plagioklas, ilmenit i piroksen. Iz nagiba je dobivena starost kristalizacije. Preuzeto iz McSween (2010).

12

Dijagram porasta neodimija: evolucija izotopnih rezervoara

- princip isti kao kod Rb-Sr sustava
- prate se promjene **omjera $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ u vremenu**
- pojednostavljenje/aproksimacija jednadžbe izokrone:

$$\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_t = \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_0 + \left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_t (e^{\lambda_{\text{Sm}} t} - 1)$$

jednadžba izokrone

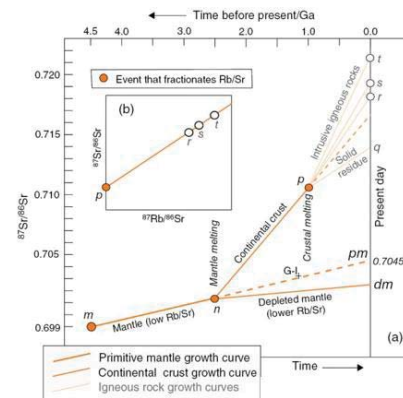


$$\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_t \approx \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_0 + \left[\left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)\lambda_{\text{Sm}} t\right]$$

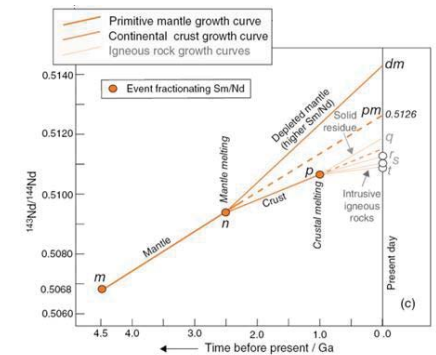
jednadžba porasta neodimija

13

- os y kod Sm-Nd ima drugačije mjerilo u odnosu na Rb-Sr – **puno manji raspon vrijednosti**
 - zato što su Sm i Nd LREE, vrlo sličnog kemijskog ponašanja i sličnog ionskog radijusa
 - razlika u nekompatibilnosti između Sm i Nd - manja nego kod Rb i Sr → dolazi do **slabije međusobne frakcionacije** prilikom taljenja i kristalizacije nego kod Rb i Sr



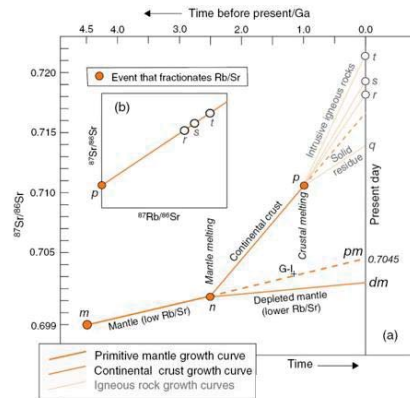
Dijagram porasta stroncija od trenutka nastanka Zemlje.



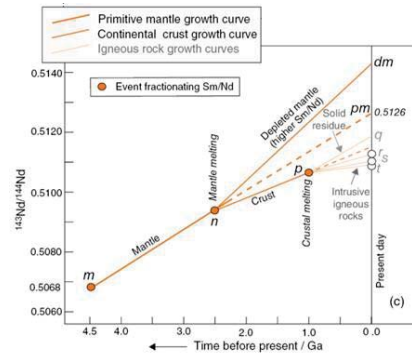
Dijagram porasta neodimija od trenutka nastanka Zemlje.

14

- dva grafikona međusobno razlikuju → **Nd izgleda "naopačke"** u odnosu na Sr grafikone
- kada dođe do taljenja plašta u točki *n*, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ kore mijenja se po liniji **manjeg nagiba** od plašta ("ispod" plašta), dok se Nd-omjer plašta mijenja po strmijoj liniji



Dijagram porasta stroncija od trenutka nastanka Zemlje.

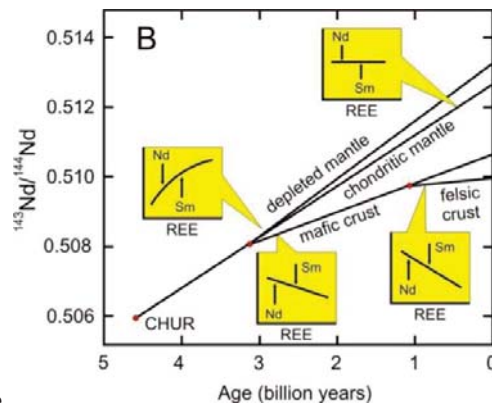


Dijagram porasta neodimija od trenutka nastanka Zemlje.

Starost prema modelu

- **parcijalno taljenje i frakcijska kristalizacija** procesi koji u najvećoj mjeri utječu na odjeljivanje Sm od Nd
 - sustav posebno prikladan za utvrđivanje **vremena** kada je u stijeni (ili materijalu iz kojeg je nastala) došlo do **promjene Sm/Nd omjera** u odnosu na neki **model izotopne evolucije Zemljinog plašta**
- starosti dobivene na taj način = **starosti prema modelu** (modelne starosti)
- **starost prema modelu neodimija** = procjena **starosti "formiranja kore"** utemeljena na pretpostavci određenog modela sastava plašnog izvorišta → određuje se "trenutak" kada je uzorak imao isti Nd omjer kao izvorište
 - drugi naziv: **vrijeme zadržavanja materijala u kori (crustal residence time)** - zato što omogućava procjenu koliko dugo je uzorak Nd bio u kori
- ovakav pristup najčešće se koristi za određivanje starosti terena kore unutar prekambrijskih orogenih pojaseva

- isti obrazac ponašanja ponavlja se unutar kore – svaki **novi događaj taljenja** uzrokuje **blaži nagib za novonastalu diferenciraniju magmu** (stijenu), a **strmiji nagib za rezidualni kruti materijal** (primjer točke *p*)
- razlog: **roditeljski nuklid ^{147}Sm je manje nekompatibilan nego izotop kćer Nd**
 - kod Rb kao roditelja – obrnuto – Rb je bio kompatibilniji u kiselijim stijenama (stijenama kore) od Sr kćeri!
- **taljevine** koje su nastale parcijalnim taljenjem u točkama *n* i *p* zbog toga imaju **niži omjer roditelj/kćer ($^{147}\text{Sm}/^{143}\text{Nd}$) nego izvorišna stijena**
- zato $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ omjer raste sporije u stijenama koje nastaju iz takvih izvorišta
- **kora** – karakterizirana **niskim Sm/Nd omjerima**, sadržavat će **manje radiogenog Nd** od primitivnog plašta
- **osiromašeni plašt** preostao nakon parcijalnog taljenja – sadržavati će **više radiogenog Nd**



Dijagram porasta neodimija od trenutka nastanka Zemlje.

- starost ovisi o **pretpostavljenom modelu plaštne evolucije**, tako da točnost samih odredbi ovisi o tome koliko je izabrani model uistinu prikladan za stijenu koju se datira
- relativno velika analitička nesigurnost ovakvih metoda: ± 20 mil. god.
- **jedinstvenost Sm-Nd metode**: mogućnost određivanja **starosti formiranja kore**, prvih blokova koji su nastali iznad subd. zone
 - razlika od U-Pb metode: **U-Pb** može puno preciznije i točnije odrediti samu starost kristalizacije, ali **nije moguće** odrediti **kada se materijal kore prvi puta izdvojio iz plašta** kao sa Sm-Nd sustavom
- sastav promatrane stijene/zajednice stijena uspoređuje se sa određenim modelom plašta
- modeli plašta mogu biti različiti:
 - a) plašt = jednolični rezervoar sličan hondritima
 - b) plašt = osiromašen, prošao kroz diferencijaciju

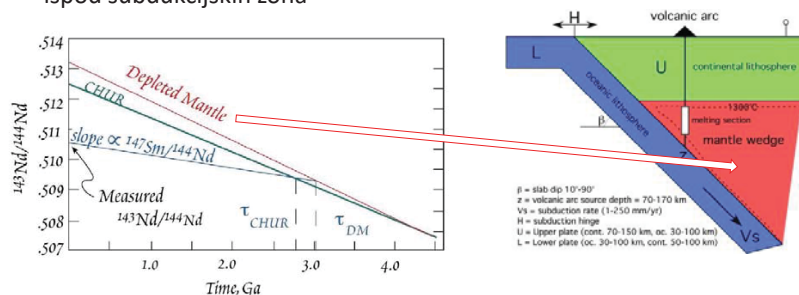
A) Nd starosti prema CHUR modelu

- DePaolo i Wasserburg (1976)
- **CHUR** – *Chondritic Uniform Reservoir* = jednolični hondritski rezervoar
- temelj: početni omjeri terestričkih magmatskih stijena leže na istoj krivulji porasta Nd kao i hondritski meteoriti → pretpostavili da je plaštno izvorište svih terestričkih magmatskih stijena imalo **ujednačeni "Bulk Earth"** potpis koji je **ekvivalentan CHUR rezervoaru**
- važno imati nekoliko ulazni pretpostavki na umu (koje uzrokuju veće ili manje odstupanje od modela, bez obzira radi li se o CHUR ili DM):
 1. plašt se jednoliko razvijao – moguće ga je prikazati modelom
 2. plašt se ponašao kao zatvoreni sustav
 3. fragment kore za koji se određuje starost ekstrahiran je iz plašta u jednom jedinstvenom događaju (funkcionira za arhajske terene u Kanadi, ali ne i za Ande gdje dolazi do miješanje raznih izvorišnih materijala)

19

B) Nd starosti prema DM modelu

- DePaolo (1981)
- mladi vulkaniti → **osiromašeni gornji plašt**
 - morao je biti posljedica **ekstrakcije materijala kore kroz Zemljinu povijest**, što je ostavljalo u gornjem plaštu **reziduum osiromašen nekompatibilnim elementima**, sa **višim Sm-Nd** omjerom
- model **osiromašenog plaštnog rezervoara (depleted mantle, DM)** → takav odgovara tipičnom materijalu kakav se nalazi u plaštnim klinovima ispod subdukcijskih zona



Usporedni prikaz oba modela evolucije Nd omjera plašta s prolaskom vremena. Crvena linija - prema DM modelu, Zelena linija - prema modelu jednoličnog hondritskog rezervoara (CHUR).

20

- za oba modela starost se utvrđuje iz temeljen jednadžbe za Sm-Nd datiranje, ali se kao inicijalna vrijednost koristi vrijednost za CHUR ili DM

$$\tau_{CHUR} = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{{}^{143}\text{Nd} / {}^{144}\text{Nd}_{sam} - {}^{143}\text{Nd} / {}^{144}\text{Nd}_{CHUR}}{{}^{147}\text{Sm} / {}^{144}\text{Nd}_{sam} - {}^{147}\text{Sm} / {}^{144}\text{Nd}_{CHUR}} + 1 \right)$$

$$\tau_{DM} = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{{}^{143}\text{Nd} / {}^{144}\text{Nd}_{sam} - {}^{143}\text{Nd} / {}^{144}\text{Nd}_{DM}}{{}^{147}\text{Sm} / {}^{144}\text{Nd}_{sam} - {}^{147}\text{Sm} / {}^{144}\text{Nd}_{DM}} + 1 \right)$$

21

Epsilon notacija (ε)

- alternativni način prikaza podataka **o omjerima izotopa** koji omogućava veću fleksibilnost u samom prikazu izotopnih podataka
 - može se računati i za druge radioizotopne sustave, ali se najviše uvriježio za prikaz varijacije Nd izotopa
- razlog zašto se koristi epsilon umjesto samih izotopnih omjera:
 - apsolutne vrijednosti izotopnih omjera omogućavaju usporedbu podataka samo ako gledamo uzorke **iste starosti**
- **epsilon vrijednost (ε)**
 - mjera koliko uzorak ili set uzoraka **odstupa** od **hondritske** vrijednosti uniformnog rezervoara → može se koristiti kao parametar za normalizaciju za **uzorke različitih starosti**
 - izražava se kao dio od 10 000
- **ε_{Nd}** – mjera razlike ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd omjera u uzorku ili zajednici uzoraka u odnosu na referentnu vrijednost za koju se uzima CHUR

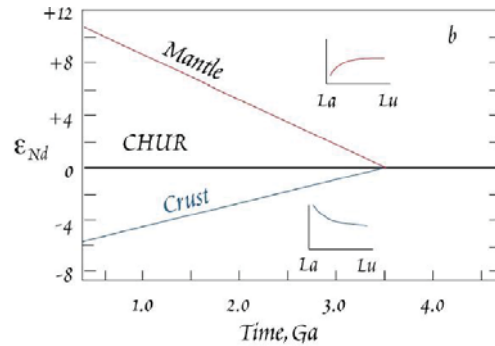
22

- najčešća primjena ϵ_{Nd} :
 - izračun epsilon parametra za stijene u današnjem trenutku – gleda se izmjereni $^{143}Nd/^{144}Nd$ za uzorak stijene ili minerala u sadašnjem trenutku i uspoređuje s vrijednošću hipotetskog CHUR rezervoara u današnjem trenutku

$$\epsilon^0(Nd) = \left[\frac{(^{143}Nd/^{144}Nd)_{meas.}}{(^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR}^0} - 1 \right] 10^4$$

$\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd} \right)_{CHUR}^0 = 0.511847$ or 0.512638 (depending on the way the isotope fractionation correction is applied) is the present value of this ratio in CHUR (DePaolo 1988).

- raspon vrijednosti u Z. stijenama: +14 do -10
- pozitivne vrijednosti = plašno porijeklo materijala
- negativne vrijednosti = porijeklo u kori



- epsilon vrijednost može se izračunati i tako da **odgovara nekom trenutku u geološkoj prošlosti**, a ona se tada računa uz pomoć jednadžbe koja čini osnovnu jednadžbu za Sm-Nd datiranje, samo se svi omjeri odnose na CHUR
 - razlika u odnosu na "današnji trenutak" – naznači se uz samo oznaku epsilon vrijednosti – 0 ili t

$$\epsilon^t(Nd) = \left[\frac{(^{143}Nd/^{144}Nd)_{meas.}}{(^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR}^t} - 1 \right] 10^4$$

omjer $(^{143}Nd/^{144}Nd)_{CHUR}^t$ potreban za izračun u bilo kojem trenutku t računa se iz formule:

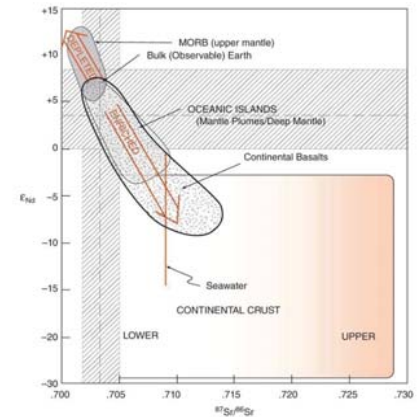
$$\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd} \right)_{CHUR}^0 = \left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd} \right)_{CHUR}^t + \left(\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd} \right)_{CHUR}^0 (e^{\lambda t} - 1)$$

$\left(\frac{^{143}Nd}{^{144}Nd} \right)_{CHUR}^0 = 0.511847$ or 0.512638 (depending on the way the isotope fractionation correction is applied) is the present value of this ratio in CHUR (DePaolo 1988).

$\left(\frac{^{147}Sm}{^{144}Nd} \right)_{CHUR}^0 = 0.1967$ (DePaolo 1988; Wasserburg et al. 1981)

Korelacijski dijagrami Sr i Nd: mapiranje plašnih izvorišta

- kombinacija izotopnih podataka za **stroncij i neodimij**
 - posebno učinkovita za **diskriminaciju** između stijena koje su nastale iz Zemljinog **plašta** ili **parcijalnim taljenjem Zemljine kore** (ili materijala kontaminiranog korom)
 - obično se crta dijagram ϵ_{Nd} **nasuprot** $^{87}Sr/^{86}Sr$
- izotopna sistematika Sr i Nd za koru i plašt:
 - MORB bazalti ekstrahiraju materijal iz osiromašenog gornjeg plašta ($\epsilon_{Nd} > 0$)
 - OIB bazalti ekstrahiraju materijal iz bogatijeg donjeg plašta (uglavnom $\epsilon_{Nd} > 0$, ali i $\epsilon_{Nd} < 0$ ukoliko je dio subduciranog materijala vraćen u dublji plašt)
 - kontinentalni bazalti - smjese različitih komponenti, uključujući plaštne perjanice, subkontinentalnu litosferu i kontinentalnu koru - zato dosta veliko polje
 - kont. kora - $\epsilon_{Nd} < 0$

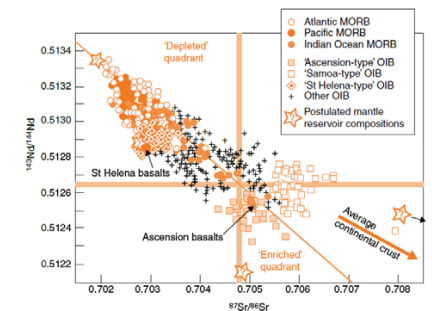


Mapiranje plašnih izvorišta

- dijagram $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs. $^{143}Nd/^{144}Nd$
- izotopne analize mladih oceanskih vulkanita = plašt nije homogen
 - oceanski vulkaniti - da bi se izbjegao utjecaj materijala kore

bazalti - produkti **parcijalnog taljenja** **plašnog peridotita**

- nasljeđuju radiogeni izotopni potpis izvorišta
- ove stijene imale su homogeni sastav ^{87}Rb i ^{87}Sr , pa se očekivalo i okupljanje oko jedne vrijednosti u Sr-Nd dijagramu
- ALI bazalti formiraju izduženo područje = "**plašni niz**" (*mantle array*)

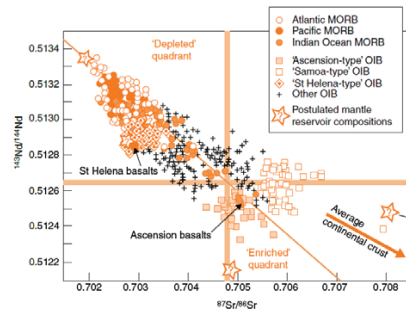


- izotopni sastavi **teških** elemenata poput Sr ne mogu se promijeniti djelovanjem parcijalnog taljenja → opažanje raspona vrijednosti ima određeno **geološko značenje**:

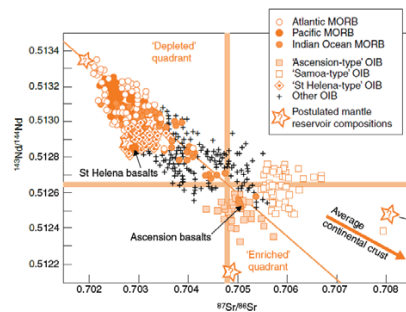
- 1. područja u plaštu iz kojih potječu bazalti moraju i sama **varirati** u svojim Rb/Sr i Sm/Nd omjerima da bi nastali rasponi vidljivi na grafikonu
- 2. do razvoja takve **heterogenosti** u plaštu moralo je doći **davno** u geološkoj prošlosti → da bi bile vidljive varijacije u izotopnim omjerima

dodatni zaključci:

- 3. iako se preklapaju, vidljivo je **grupiranje** bazalta iz određenih oceanskih područja → znači da postoje **područja u plaštu** koja imaju određeni **raspon** karakteristika i koja se mogu smatrati "**pojedinačnim rezervoarima**"
- 4. većina **MORB-ova** - okupljena u gornjem lijevom kvadrantu = **osiromašeni** plaštni rezervoari s niskim Rb/Sr i visokim Sm/Nd = relativno **uniforman** i dovoljno "**prostran**" rezervoar da hrani MORB vulkanizam u **svim** većim oceanskim bazenima
- 5. MORB rezervoar **razlikuje** se od **primitivnog** plašta



- 6. **OIB** bazalti - intraoceanske vruće točke → bliže **primitivnom** plaštu, "proširenje" u obogaćeni kvadrant = osim osiromašenih, u plaštu imamo i **obogaćena** područja
- 7. OIB se **okupljaju**, ali postoje područja koja se međusobno **više razdvajaju** od ostalih OIB-ova
- 8. MORB-ovi Indijskog oceana - rasprostranjen duž "plaštnog niza" = pokazuju stvarni značaj **miješanja**, bilo među rezervoarima u plaštu ili njihovim produktima parcijalnog taljenja
- cijeli **raspon bazaltnih sastava** = posljedica **miješanja različitih plaštnih rezervoara** u različitim omjerima → plašt je poput "**mramornog kolača**"



Hmmm :)



Mapiranje plaštnih izvorišta

- pet** plaštnih rezervoara:
 - 1. DMM = Depleted MORB Mantle**
 - smješten u plitkom, plastičnom dijelu astenosfere pod utjecajem konvekcijskih strujanja
 - dekompresijski se tali u područjima *spreadinga*
 - osiromašen zbog ekstrakcije kont. kore
 - 2. EM1 = Enriched Mantle 1**
 - subducirana oc. kora i pelagički sedimenti čiji su se izotopni sastavi promijenili raspadom radioaktivnih elemenata u posljednjih 1-2 mlrd. god.
 - 3. EM2 = Enriched Mantle 2**
 - subducirana oc. kora i terigeni sedimenti

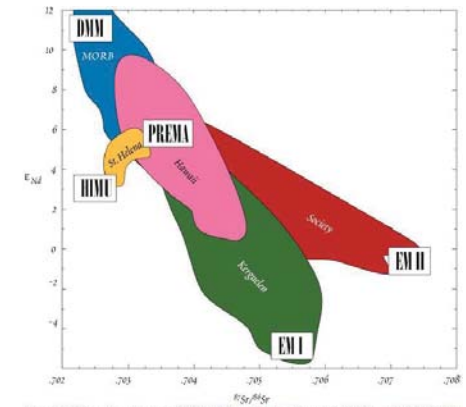


Figure 18.4. Five reservoir types of White (1985) and the components of Zindler and Hart (1986) in a plot of Tb/Tm vs. Sr/Sm .

- 4. **HIMU = High μ**
 - povišeni omjeri $^{238}U/^{204}Pb$
 - subducirana oceanska kora sastavljena od MORB-ova i asociiranih stijena
 - U/Pb omjeri povišeni zbog gubitka Pb uslijed:
 - hidrotermalne aktivnosti duž hrptova
 - kasnije, dehidracijom prilikom subdukcije
- 5. **PREMA = Primitive/"Prevalent" Mantle**
 - obogaćeni MORB vezan uz plaštnu perjanice, OIB ili oceanske plateau
 - frakcioniranje Sr i Nd omjera posljedica je parcijalnog taljenja ispod zadebljane kore gdje u izvorištu zaostaju nerastaljeni Cpx i ponekad Grt
 - višestruko recikliranje (obogaćavanje)

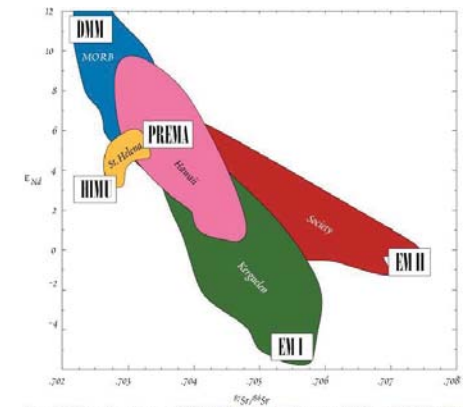
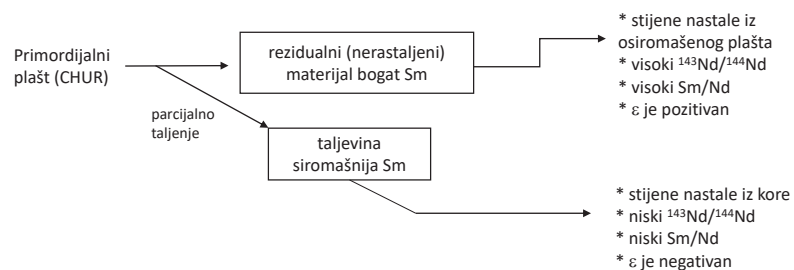


Figure 18.4. Five reservoir types of White (1985) and the components of Zindler and Hart (1986) in a plot of Tb/Tm vs. Sr/Sm .

Sažetak

- dugo vrijeme poluraspada Sm = primjenjivo na slične stijene kao i Rb-Sr i K-Ar
 - otpornije na poremećaje uslijed metamorfizma i alteracija
 - ponašanje sličnije zatvorenim sustavima nego za Rb-Sr i K-Ar
- kombinacija sa ostalim izotopnim sustavima = moćno petrogenetsko oruđe (plaštni rezervoari)

Petrogeneza magmatskih stijena (topologija skice odgovara dijagramu porasta Nd)



31

Kvantitativna i izotopna geokemija (10)

Radiogeni izotopni sustavi (5): U-Th-Pb

Geokemija

Analitičke metode

Metode određivanja starosti i prikaza podataka

Primjene U-Th-Pb metoda datiranja

Doc. dr. sc. Zorica Petrinec
ak. god. 2020./2021.

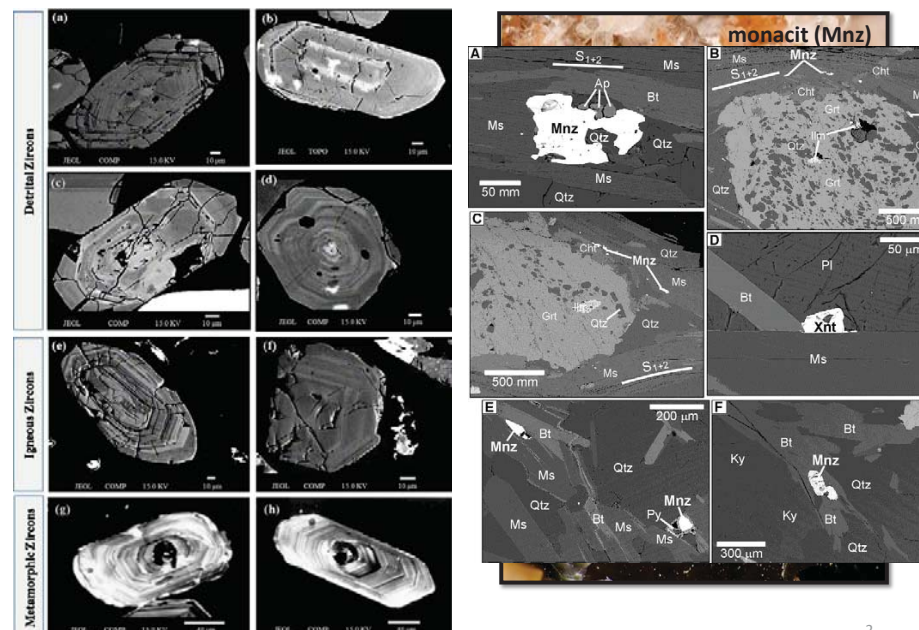
1

Dopunska literatura

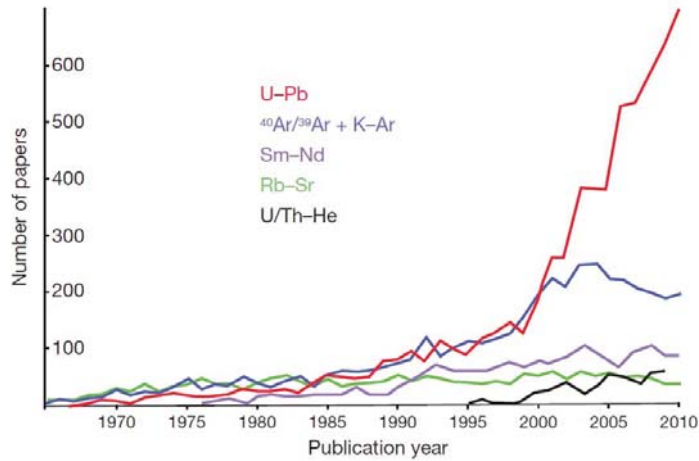
- DePaolo, D. J. (1988): Neodymium Isotope Geochemistry. An Introduction. Minerals and Rocks 20. Springer-Verlag, Berlin. 187 str.
- Geyh, M. A., Schleicher, H. (1990): Absolute Age Determination. Springer-Verlag, Berlin. 503 str.
- McSween, H. J., Huss, G. R. (2010): Cosmochemistry. Cambridge University Press, Cambridge. 549 str.

32

Uvod



2



Usljed napretka analitike od uvođenja masene spektrometrije u U-Pb geokronologiju 1960-ih, s vremenom se smanjivala količina materijala potrebna za analizu, dok je istovremeno dolazilo do porasta preciznosti mjerenja. U posljednjem desetljeću došlo je do prave eksplozije primjene U-Pb geokronologije u geološkim istraživanjima, što se očrtava u porastu količine objavljenih geokronoloških studija provedenih tom metodom. Tu je bio i značajan doprinos in situ datiranja U-Pb bogatih minerala laserskom ablacijom. No, vremenski zahtjevnije i preciznije metode (TIMS) i dalje su ostale "zlatni standard" u odnosu na druge geokronološke metode.

3

Geokemijsko ponašanje U-Th-Pb sustava

Name	Reaction	Decay constant/y ⁻¹	Half-life/y	Applications ¹
K-Ar	⁴⁰ K → ⁴⁰ Ar + β ⁻ + ν	λ _K = 0.581 × 10 ⁻¹⁰	1.250 × 10 ⁹	Geochronology of K-bearing minerals
	⁴⁰ K → ⁴⁰ Ca + β ⁻ + ν̄	λ _{Ca} = 4.962 × 10 ⁻¹⁰		
Rb-Sr	⁸⁷ Rb → ⁸⁷ Sr + β ⁻ + ν̄	1.42 × 10 ⁻¹¹	4.88 × 10 ¹⁰	Geochronology, seawater evolution, sediment correlation, magma genesis
Sm-Nd	¹⁴⁷ Sm → ¹⁴³ Nd + α ²⁺	6.54 × 10 ⁻¹²	1.060 × 10 ¹¹	Precambrian geochronology, sediment provenance, crustal and mantle evolution, stony meteorite and lunar studies, magma genesis
Lu-Hf	¹⁷⁶ Lu → ¹⁷⁶ Hf + β ⁻ + ν̄	1.94 × 10 ⁻¹¹	3.57 × 10 ¹⁰	Geochronology, mantle evolution, crustal growth models
Re-Os	¹⁸⁷ Re → ¹⁸⁷ Os + β ⁻ + ν̄	1.666 × 10 ⁻¹¹	4.16 × 10 ¹⁰	Geochronology including iron meteorites, mantle and lithosphere evolution
U-Th-Pb	²³² Th → ²⁰⁸ Pb + 6α ²⁺ + 4β ⁻ + 4ν̄	4.9475 × 10 ⁻¹¹	14.010 × 10 ⁹	Geochronology, crustal evolution, meteorite studies, magma genesis
	²³⁵ U → ²⁰⁷ Pb + 7α ²⁺ + 4β ⁻ + 4ν̄	9.8485 × 10 ⁻¹⁰	0.7038 × 10 ⁹	
	²³⁸ U → ²⁰⁶ Pb + 8α ²⁺ + 6β ⁻ + 6ν̄*	1.55125 × 10 ⁻¹⁰	4.468 × 10 ⁹	

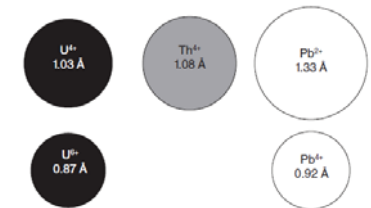
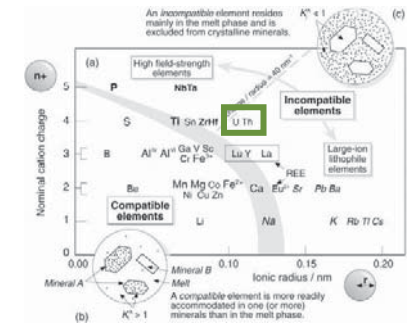
¹After Henderson and Henderson (2009).
²The combined rate constant λ is the sum of the two individual rate constants = 5.543 × 10⁻¹⁰ yr⁻¹. The concept of half-life is applicable only to the combined decay of ⁴⁰K.
^{*}See Figure 3.3.1 for the full decay scheme.

Pregled podataka za temeljne radioizotopne sustave koji se koriste u geokronologiji. Preuzeto iz Gill (2015). Podaci o konstantama i vremenima poluraspada mogu se razlikovati, ovisno o literaturnim izvorima.

4

Roditeljski izotopi: U, Th

- elementi u tragovima → aktinidi
- **litofilni e.**, refraktorni e.
- u prirodi se javljaju u **4+** oksidacijskom stanju
- vrlo sličnih ionskih radijusa: U⁴⁺=1.05Å, Th⁴⁺=1.10Å
- **bitna razlika: U** može postojati i u **6+** oksid. stanju → **uranil ion (UO₂²⁺)**
 - u takvom stanju stvara spojeve koji su topljivi u vodi → **U = mobilan!**
- posljedica: u **oksidativnim** uvjetima **uranij** se može **odvojiti** od **torija** djelovanjem vode
- minerali domaćini - najvažniji: cirkon, monacit, apatit, ksenotim...

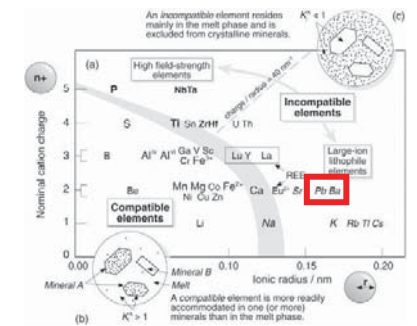


Usporedni prikaz ionskih radijusa uranija, torija i olova.

5

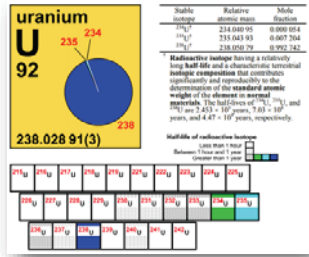
Radiogena kćer: Pb

- umjereno volatilni element
- može biti litofilan, siderofilan i halkofilan
- posljedica razlika U(Th) i Pb: već i najraniji procesi koji su se odvijali u Svemiru mogli su odijeliti kćer Pb od roditelja U (Th) → značajno za geokronologiju
- Pb - **mobilno** pri nižim temperaturama (okoliš) → može doći do **gubitka** iz sustava ili **ulaska Pb** u sustav
- najčešći Pb minerali: galenit (PbS), anglezit (PbSO₄), cerusit (PbCO₃), minij (Pb₃O₄)
 - moguća i supstitucija K u Kfs (zbog velikog ionskog radijusa)
- posljedica svega navedenog: U-Th-Pb sustav - podložniji "**otvorenom**" ponašanju od nekih drugih izotopnih sustava koji se koriste u geokronologiji
 - iako se ponekad jasno može i kvantificirati poremećaj sustava

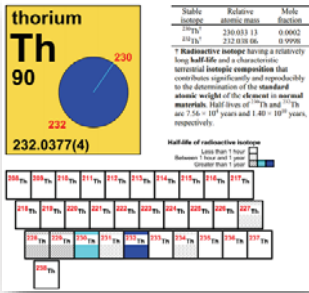
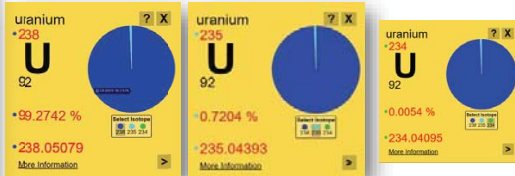


6

Izotopi roditeljskih elemenata



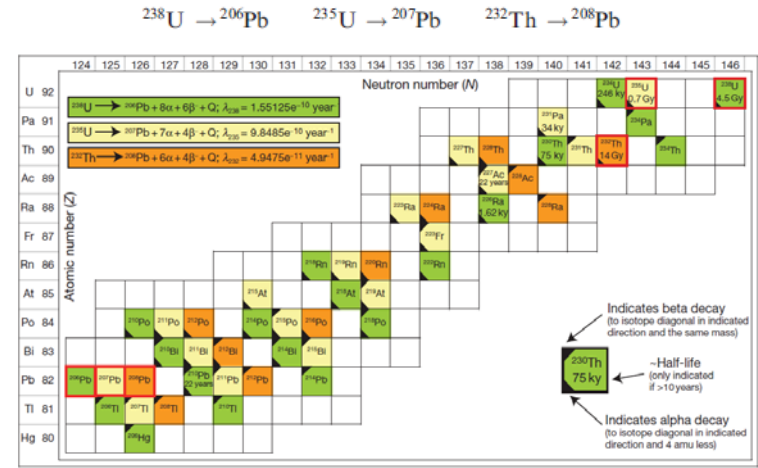
Ključni radioaktivni izotopi:



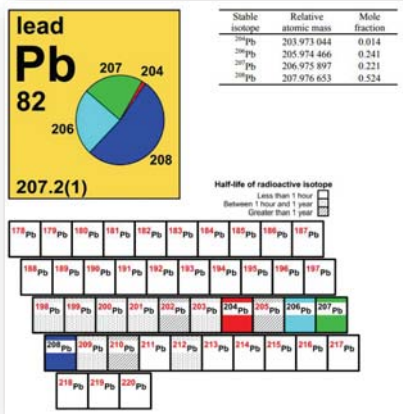
Ključni radioaktivni izotopi:



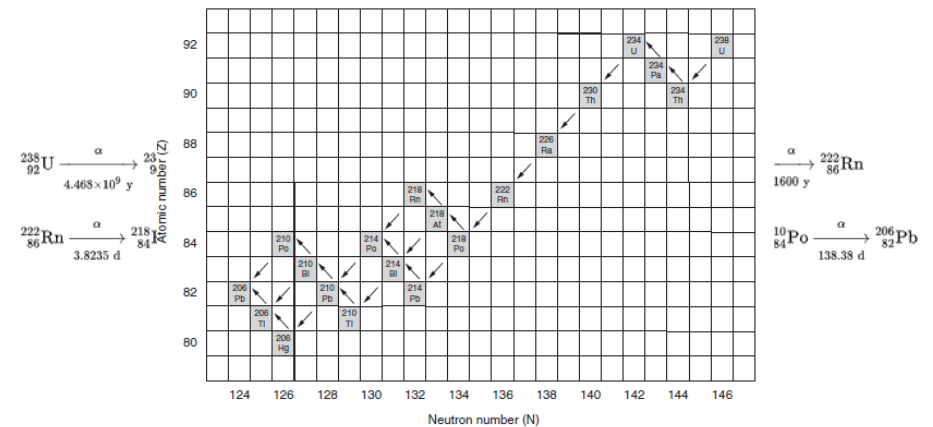
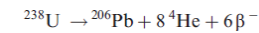
- 3 serije raspada = ukupno 43 izotopa = 12 različitih elemenata
- niti jedan izotop se ne raspada izravno na Pb izotop
- niti jedan izotop se ne nalazi u više od jedne serije
- svaki lanac raspada uvijek rezultira specifičnim izotopom olova



Izotopi elementa kćeri

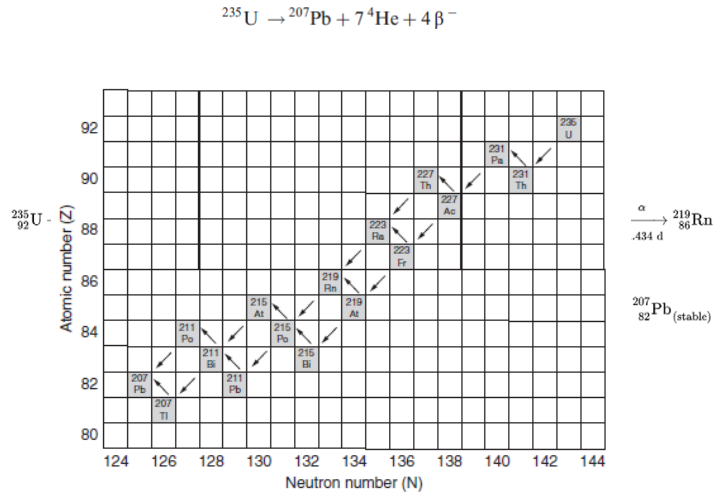


Raspad ²³⁸U = uranijeva serija



- četiri stabilna izotopa koji se javljaju u prirodi
- izotopi 206, 207 i 208 imaju i radiogenu komponentu = dio prisutne količine izotopa nastaje kao posljedica radioaktivnog raspada roditeljskog U ili Th
- olovo-204 = jedini neradiogeni izotop polova = "kontrolni" izotop

Raspad ^{235}U = aktinijeva serija



11

Ako imamo tri serije sa velikim brojem međučlanova, kako je ipak moguće napisati pojednostavljene reakcije za svaku seriju?

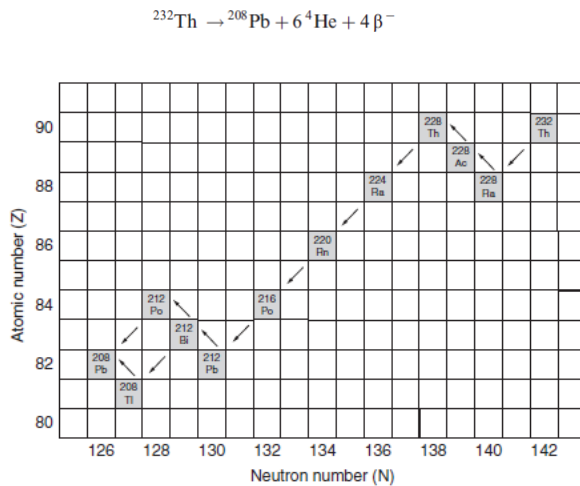
- zato što su vremena poluraspada roditeljskih izotopa (^{238}U , ^{235}U i ^{232}Th) **puno dulja** od vremena poluraspada radioaktivnih izotopa kćeri koje se pojavljuju u svakom lancu
- ubrzo nakon početka raspadanja uspostavlja se nužni uvjet za pojednostavljenje = **sekularna ravnoteža**
 - broj raspada (aktiviteti) izotopa kćeri u lancu jednak je broju raspada roditeljskog izotopa → sadržaj svih međučlanova lanca zbog toga ostaje konstantan u vremenu
- kada se jednom uspostavi sekularna ravnoteža, brzina nastanka stabilne kćeri s kraja lanca jednaka je brzini raspada roditelja s početka lanca = **jedan roditelj → jedna finalna kćer**

Video poveznice:

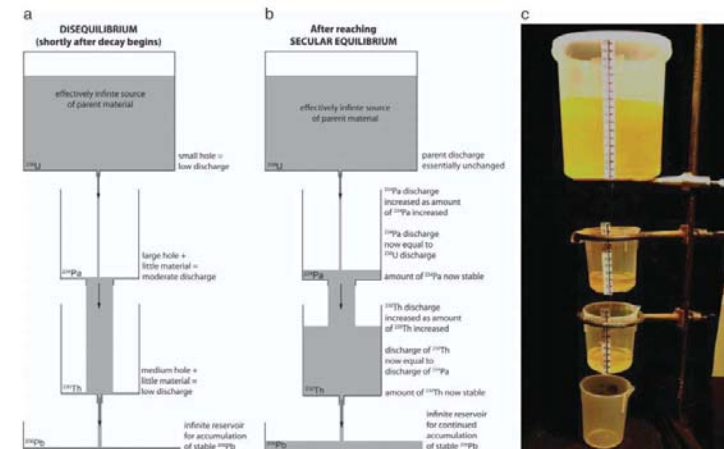
- [Secular Equilibrium in Radioactive Decay Chains -- Part 1 - YouTube](#)
- [Secular Equilibrium in Radioactive Decay Chains -- Part 2 - YouTube](#)

13

Raspad ^{232}Th



12



Shematski prikaz postizanja sekularne ravnoteže i aparature za vizualizaciju tog principa. Kada započne raspad uranija u nekom prirodnom materijalu i kada u njemu još ne postoje izotopi međuprodukata između U i Pb (ili su prisutni u "pogrešnim omjerima"), tada se sustav nalazi u neravnoteži (slika a). Kako se raspad roditeljskog uranija nastavlja, dolazi do akumulacije međuprodukata, pa sustav polako doseže stanje sekularne ravnoteže (slika b). Tada broj raspada roditelja i nastanak izotopa kćeri odgovara broju raspada kćeri, a količina svakog međuprodukta više se ne mijenja s vremenom. Preuzeto iz Clairborne i Miller (2012).

14

Analičke metode

Što datirati?

Mineral	Formula	U content (ppm)	Th/U	Common Pb (ppm)	Rock Type
Zircon	ZrSiO ₄	1 - >10,000	0.1-2	< 1	most
Titanite (sphene)	CaTiOSiO ₄	4 - 500	0.5-20	5 - 40	k,c,a,m,lg, mp, gp,hv, gn,sk
Monazite	(Ce,La,Th)PO ₄	282 - >50,000	5-1000	< 10	mp,sg, hv,gp
Xenotime	YPO ₄	5,000 - 30,000	0.1-2	< 5	gp,sg
Thorite	ThSiO ₄	> 50,000	huge	< 2	gp,sg
Allanite	(Ca,Ce) ₂ (Fe ⁺² ,Fe ⁺³)Al ₂ O·OH[Si ₂ O ₇][SiO ₄]	130- 600	2-200	5 - 30	ig,gp,sk
Perovskite	(Ca,Na,Fe ⁺² ,Ce)(Ti,Nb)O ₃	21 - 348		< 2- 90	k,c
Baddeleyite	ZrO ₂	58 - 3410	<0.2	< 5	k,c,um, m,a
Rutile	TiO ₂	< 1 - 390	0.1-5	< 2-10	gp,gn, hv
Apatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH,F,Cl)	8 - 114	2-20	< 5-30	most

k=kimberlite, c = carbonatite, a=alkaline, m = mafic, lg = l-type granitoids, sg = s-type granitoids, mp = metapelites, hv=hydrothermal veins, gp=granitic pegmatites, leucogranites, sk=skarn

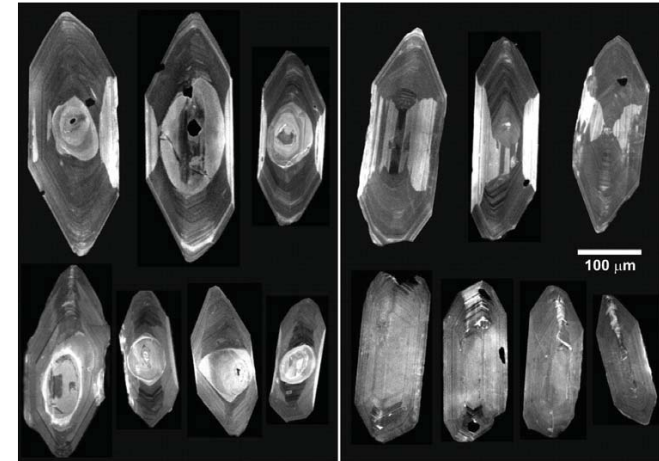
Prikaz minerala koji se danas koriste u geokronološke svrhe u mjerenjima U-Pb metodama.

15

Analičke metode

Separirani cirkoni u nabrusku (katodoluminiscentni smimak):

Cirkoni s naslijeđenim jezgrama (treba izbjegavati prilikom datiranja) Cirkoni bez jezgara (pogodni za datiranje)

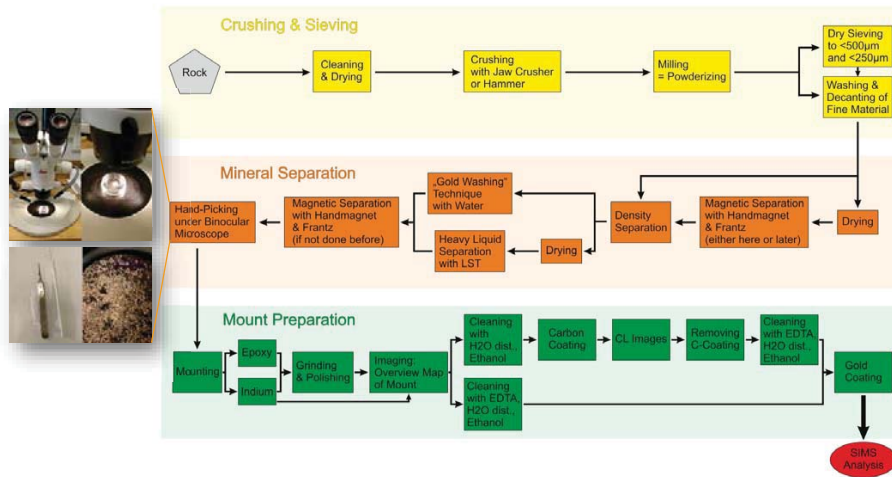


Svi prikazani cirkoni sadrže domene različitih starosti.

17

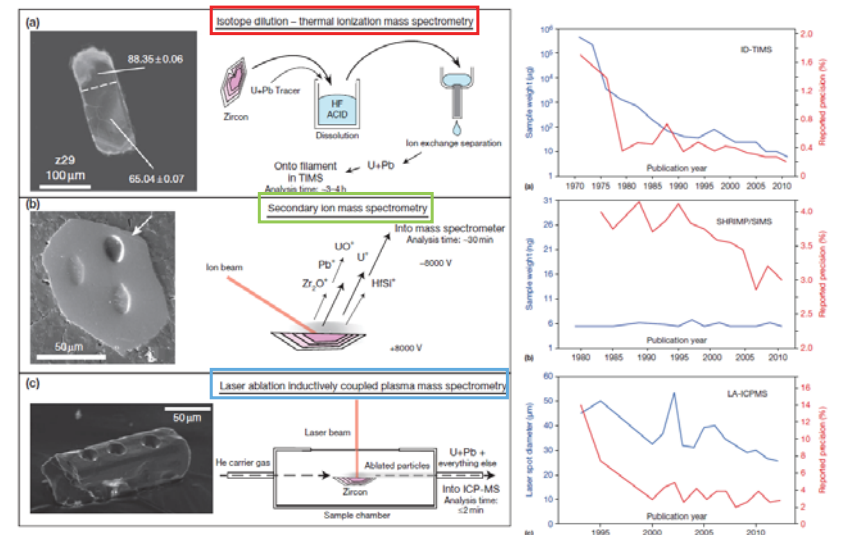
Analičke metode

Uobičajena priprema uzoraka (separacija cirkona):



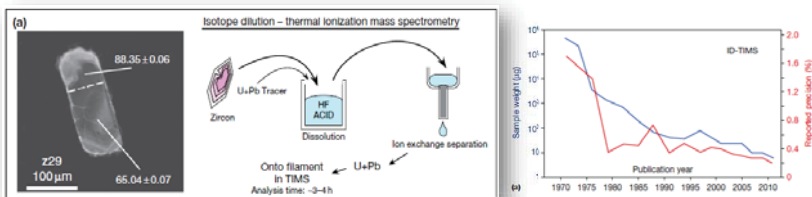
16

Kako datirati?



18

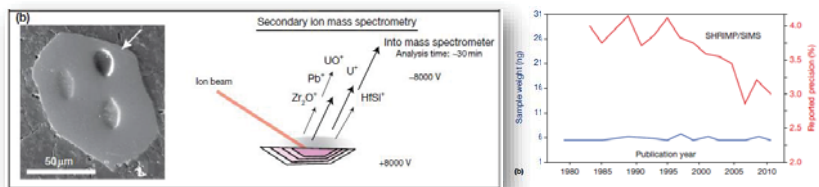
Termalna ionizacijska masena spektrometrija s izotopnim razrjeđenjem (ID-TIMS)



- TIMS = uzorak se otapa i podvrgava nizu postupaka kemijske separacije (tekućinska kromatografija) kako bi se odvojili roditeljski elementi i kćeri do vrlo visokih razina kemijske čistoće
- pripremljenoj otopini dodaje se određena i poznata količina izotopa (= izotopno razrjeđenje) i nanosi se na tungstenov ili tantalov filament, koji se dovodi do usijanja prolaskom električne struje --> dolazi do oslobađanja iona koji se razdvajaju velikim elektromagnetom
- izuzetno vrhunska metoda ali daje visoku preciznost (u promilima starosti)
- video o cijeloj metodi i geokronološkoj primjeni (15-ak min): [U-Pb Zircon Geochronology - for determining the age of a rock - YouTube](#)

19

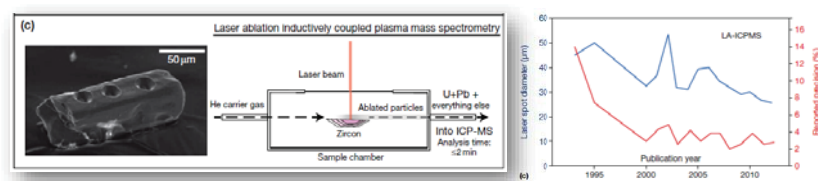
Masena spektrometrija sekundarnih iona (SIMS)



- točkasta metoda analize, može se provoditi *in situ*
- elementni, izotopni i molekularni sastav najgornjih slojeva uzorka → površinska analiza
- čvrsti uzorak u vakuumu se bombardira zrakom iona (negativnih ili pozitivnih) velike energije, ionizira se dio čestica koje emitira sama meta → nastaju sekundarni ioni koji se analiziraju masenim spektrometrom
- ioni se ubrzavaju u elektrostatskom polju i odvođe u maseni spektrometar
- prednosti: visoka rezolucija (zraka širine 5-10 µm), mogu se mjeriti laki ioni (npr. vodik)
- vizualizacija interakcije ionske zrake s materijalom u 3D (kraće od 2 min): [Visualisation of Secondary Ion Mass Spec Ion Probe - YouTube](#)

20

Laserska ablacija s induktivno spregnutom masenom spektrometrijom (LA-ICPMS)



- točkasta metoda; *in situ*
- uzorak se vaporizira uslijed bombardiranja laserskom zrakom --> nastali aerosol transportira se u struji plemenitog plina (najčešće He) u ionski izvor
- ionski izvor sastoji se od toka argona koji se zagrijava na temperature oko 10.000 K provođenjem struje kroz zavojnicu --> kidaju se molekulske veze i nastaje plazma (= "juha" iona i elektrona) koja ulazi u vakuumsku komoru kroz sićušan otvor
- analiza masa vrši se jednim od tipova masenog spektrometra
- prednost u odnosu na TIMS: brza metoda s mogućnošću velikog broja analiza, ali zato ima manju preciznost (na razini postotka)
- princip rada masenog spektrometra (proizvođač Agilent) s induktivno spregnutom plazmom (kraće od 8 min): [The Principles of ICP MS - YouTube](#)

21

Metode određivanja starosti i prikaza geokronoloških podataka

- U, Th, Pb = tri neovisna geokronometra koji se mogu opisati jednačinama (→ tri jednačine izokrone):

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right) (e^{\lambda_{238}t} - 1) \Rightarrow t_{206} = \frac{1}{\lambda_{238}} \ln \left(\frac{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) - \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0}{\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}} + 1 \right)$$

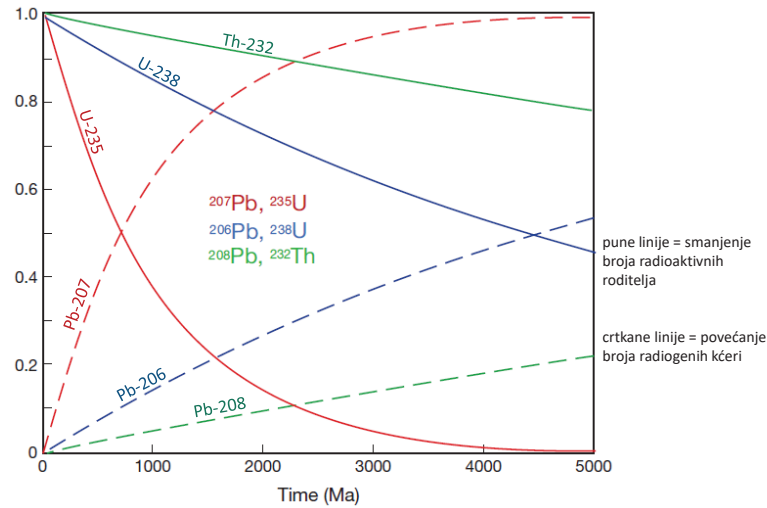
$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right) (e^{\lambda_{235}t} - 1) \Rightarrow t_{207} = \frac{1}{\lambda_{235}} \ln \left(\frac{\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) - \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0}{\frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}} + 1 \right)$$

$$\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{232}\text{Th}}{^{204}\text{Pb}}\right) (e^{\lambda_{232}t} - 1) \Rightarrow t_{208} = \frac{1}{\lambda_{232}} \ln \left(\frac{\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) - \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0}{\frac{^{232}\text{Th}}{^{204}\text{Pb}}} + 1 \right)$$

- idealni uvjeti: sva tri kronometra trebala bi dati istu starost
- praksa: Pb se lako i često gubi iz prirodnih uzoraka (to će se teško opaziti ako se promatra samo jedan od tri kronometra zasebno)

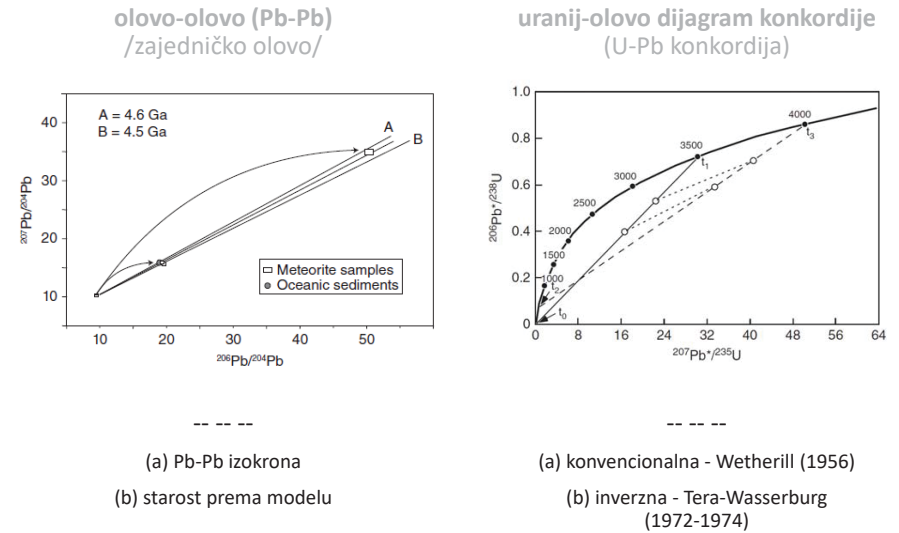
22

- usporedni prikaz različite brzine raspada roditeljskih izotopa:
 - zapamtiti: ^{235}U raspada se brže od ^{238}U



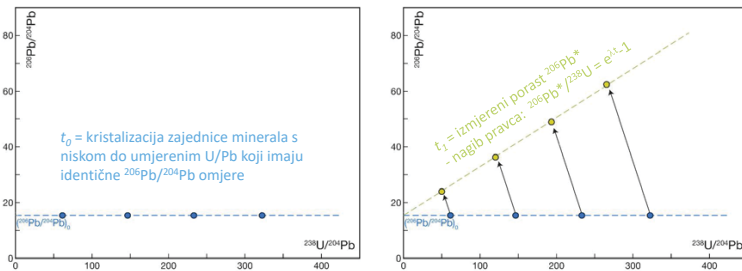
23

Dva načina određivanja starosti u U-Th-Pb sustavu:

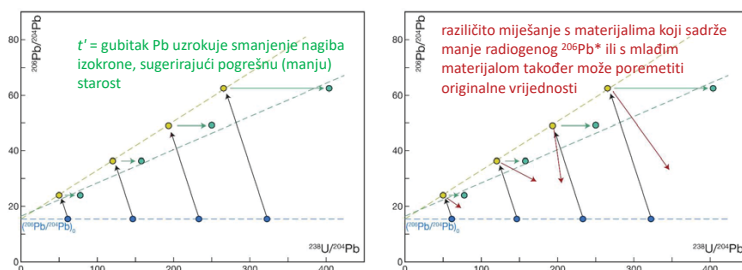


25

- trebala bi vrijediti klasična logika izokrone za bilo koji par roditelj-kćer, npr. ^{238}U - ^{206}Pb



- Ali ako dođe do poremećaja Pb, više ne dobivamo geološki točan podatak



24

1. ^{207}Pb - ^{206}Pb metoda određivanja starosti

- jedan od načina korištenja dvojne sheme raspada $^{235}\text{U}/^{207}\text{Pb}$ i $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$
- računanje starosti samo iz omjera radiogenih izotopa $^{207}\text{Pb}^*$ i $^{206}\text{Pb}^*$, bez korištenja U-Pb omjera
 - zašto: omjer $^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$ nije osjetljiv na mlade događaje frakcioniranja roditelja i kćeri koji mogu biti uzrokovani procesima u prirodi ili posljedica laboratorijske pripreme uzoraka (npr. kemijsko nagrizanje)
 - prednost kod sumnje na mobilizaciju (gubitak U) u sustavu
- prednost:
 - činjenica da se ^{235}U raspada $6\times$ brže od ^{238}U
 - samo oko 1% originalne količine ^{235}U je još i danas prisutno u S. sustavu
- proizlazi da je omjer $^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$ jako brzo evoluirao tijekom najranije povijesti S. sustava i da će vrijednosti izračunatih starosti biti sve preciznije što idemo više u prošlost
- dominantni način primjene: konstrukcija izokrone
- danas manje zastupljeni princip: starost prema modelu (Holmes-Houtermanov model)

26

1.a. Pb-Pb izokrona

- jednačba četvrte izokrone dobiva se dijeljenjem ranije spomenutih izraza:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right) (e^{\lambda_{238}t} - 1)$$

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right) (e^{\lambda_{235}t} - 1)$$

i dobiva se oblik za Pb-Pb izokronu (pri čemu je $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ poznat za terestričke i meteoritske uzorke i konstantan = **1/137.88**, pa nema potrebe za mjerenjem U):

$$\frac{\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) - \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0}{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) - \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0} = \frac{\left(\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right) (e^{\lambda_{235}t} - 1)}{\left(\frac{^{238}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right) (e^{\lambda_{238}t} - 1)} = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)^*$$

- ali ta izokrona je specifična - desna strana (t) ne može se dobiti matematički, već se rješava iteracijom (obično se računalno kombiniraju različite vrijednosti omjera olova, dok se ne dođe do kombinacije koja daje istu starost)

- ukoliko su $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ i $^{235}\text{U}/^{207}\text{Pb}$ starosti konkordantne, navedene jednačbe predstavljaju skup ravnih linija (izokrona) čiji su nagibi matematički definirani izrazom:

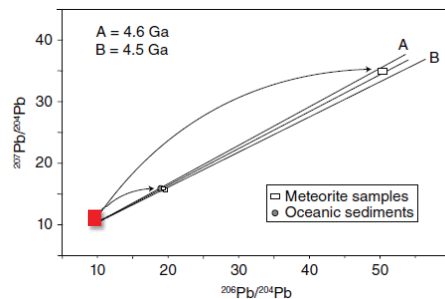
$$m = \frac{1}{137.88} \left[\frac{(e^{\lambda_{235}t} - 1)}{(e^{\lambda_{238}t} - 1)} \right] = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)^*$$

a prolaze točkom koja ima koordinate:

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0, \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0$$

- bitna **razlika** u odnosu na klasične izokrone U-Pb: **krivulja porasta = lučnog oblika** zbog različitih konstanti raspada ^{235}U i ^{238}U (slajd 22!)

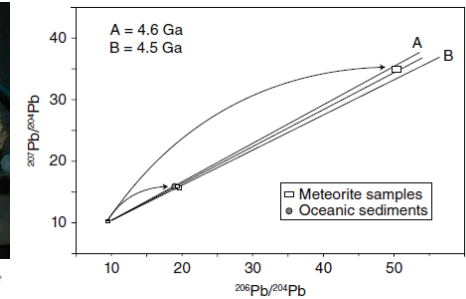
- polazne pretpostavke:
 1. svi uzorci na jednoj izokroni imali su isti početni omjer Pb
 2. nastali su u istom trenutku
 3. ostali su zatvoreni za U i Pb skoro do danas



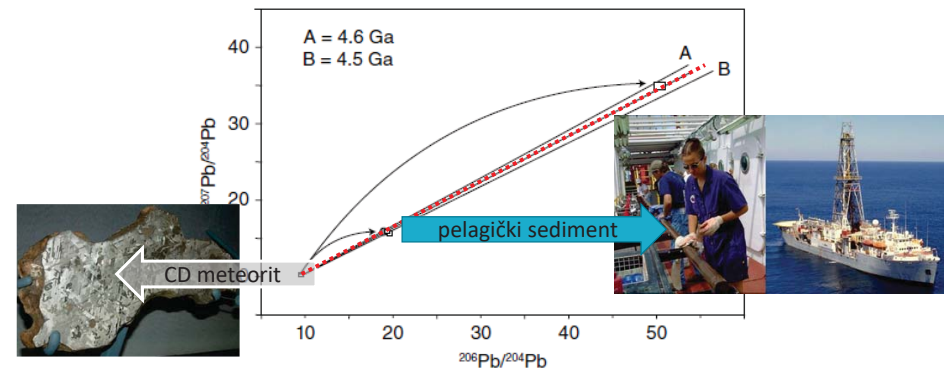
- prva upotreba ove metode - na meteoritima
 - Patterson (1956) izračunao **Pb-Pb starost Zemlje: 4.55±0.07 mlrd god.**
 - uzorci: tri kamena i dva željezna meteorita
- uzorak s najmanje radiogenog olova: meteorit Canyon Diablo (CD) - troilit (FeS)
 - U/Pb omjer izmjeren u tom uzorku bio je toliko nizak (0.025) da je Patterson zaključio "da nema opazive promjene izotopnog sastava olova koja je mogla nastati kao posljedica radioaktivnog raspada nakon što je nastao meteorit"
 - CD troilit = **primordijalni Pb izotopni sastav Sunčevog sustava**



Fotografija uzorka meteorita Canyon Diablo na kojem je utvrđena spomenuta starost. Field Museum of Natural History public display (Chicago, Illinois, USA).

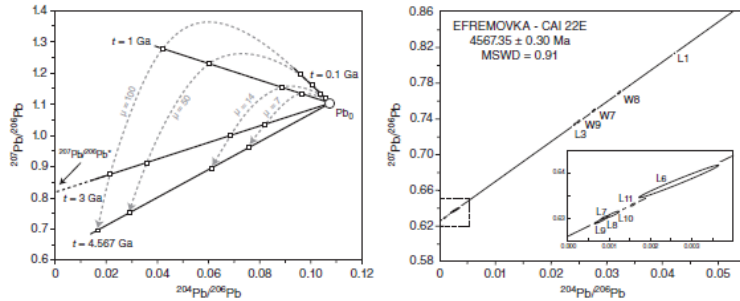


- pokazalo se da na istoj izokroni leže meteoriti i recentni pelagički sediment (= ukupna Zemlja)
 - pelagički sediment imao je U i Pb koncentracije koje su odgovarale radiogenoj produkciji olova od sastava koji je odgovarao CD meteoritu



zaključak: meteoritna izokrona = **geokrona**

- Pb-Pb izokrona rijetko se koristi samostalno, češće uz U-Pb metodu
- korisnija od U-Pb izokrona u sustavima gdje postoje sumnje u nemobilnost U ili je teško izmjeriti U
- suvremena geokronologija meteorita: koristi se isti pristup, ali malo modificirana izokrona koja se temelji na omjerima $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ i $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
- opaska: neki autori Pb-Pb metodu nazivaju *Common Pb-Pb method* = **metoda zajedničkog olova**



Suvremena geokronologija meteorita. Lijevo: hipotetski model razvoja minerala s varijabilnim omjerom mj. Desno: Primjer Pb-Pb izokrone na meteoritu Efemerovka.

1.b. izračun starosti prema modelu

- Holmes-Houtermanov model (tzv. galenitni model)
- u H-H modelu pretpostavlja se da mineralna faza koja se datira ne sadrži uranij, tako da se izbjegava problem gubitka U iz sustava
 - obzirom da u galenitu nema raspada U na Pb, ne mjeri se starost uzorka direktno od današnjeg dana unazad, već se utvrđuje starost izvorišta tog galenita od nastanka Zemlje do izolacije galenita
- prati se evolucija olova u promatranom sustavu od formiranja Zemlje (starost T) do vremena (t) kada je Pb ekstrahirano i odvojeno od radioaktivnih roditelja U i Th
- na taj način su još sredinom 1940-ih godina neovisno pokušali proračunati **starost Zemlje** na temelju najprimitivnijih galenita (tada još nije bilo mjerenja na meteoritima!)
- varijacije tog pristupa:
 - Gerling (1942), Holmes (1946), Houtermans (1946) - neovisno došli do modela evolucije Pb za Zemlju: razvoj olova u jednom koraku
 - Stacy i Kramers (1975): dvostupanjski model evolucije Pb za Zemlju

- H-H model: zajedničko olovo evoluiralo je raspadom uranija i torija, sve dok izotopi olova nisu bili uklonjeni iz izvorišnih područja geološkim procesima i deponirani kao galenit u Pb-rudnim ležištima
 - jednadžbe koje se izvode iz ovakvog modela zahtijevaju poznavanje izotopnog sastava primordijalnog olova i starosti Zemlje → obje veličine poznate iz proučavanja meteorita
- finalni rezultat:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_t = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} (e^{\lambda_{238}T} - e^{\lambda_{238}t})$$

- T - starost Zemlje
- t - vrijeme proteklo od uklanjanja uzorka iz izvorišta
- omjer u 0 - Canyon Diablo
- omjeri bez oznake - omjeri zajedničkog olova starosti t

- neka pojednostavljenja:

parametar koji se često koristi u interpretaciji evolucije izotopnih rezervoara (HIMU!)

$$\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} = \mu$$

$$\frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} = \frac{\mu}{137.88}$$

$$\frac{^{232}\text{Th}}{^{204}\text{Pb}} = \mu\kappa$$

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_t = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \mu (e^{\lambda_{238}T} - e^{\lambda_{238}t})$$

2. uranij-olovo dijagram konkordije

2.a. konvencionalna konkordija = konkordija prema Wetherill (1956)

- preduvjeti:
 - mineral na kojem se određuje starost ostao je zatvoren cijelo vrijeme od trenutka nastanka
 - napravljena je odgovarajuća korekcija za olovo koje je uklopljeno u uzorak u trenutku nastanka
- tada bi dva kronometra, ^{235}U i ^{238}U , trebala kao rezultat dati istu starost prema jednadžbama:

ukoliko su jednake, te starosti nazivat će se **konkordantne starosti**

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} (e^{\lambda_{238}t} - 1)$$

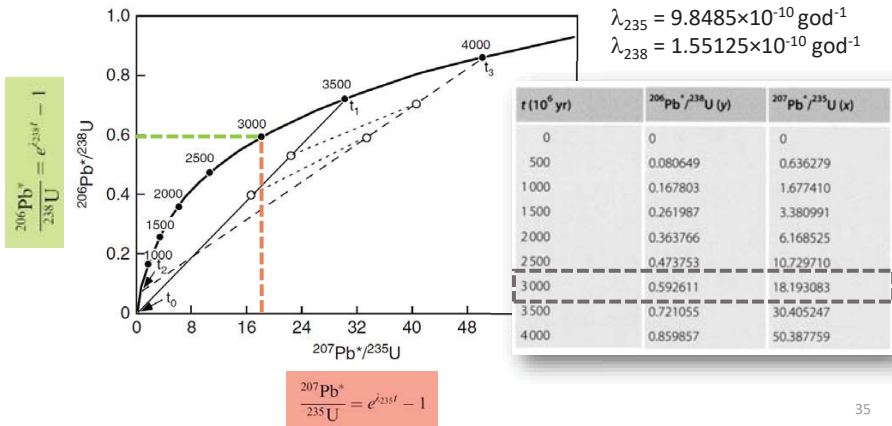
$$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} (e^{\lambda_{235}t} - 1)$$

- pojednostavljenja kada nas zanima samo radiogeno olovo (vrijedi i u nekim mineralima (npr. cirkon i monacit) kod kojih je doprinos neradiogenog Pb zanemariv):

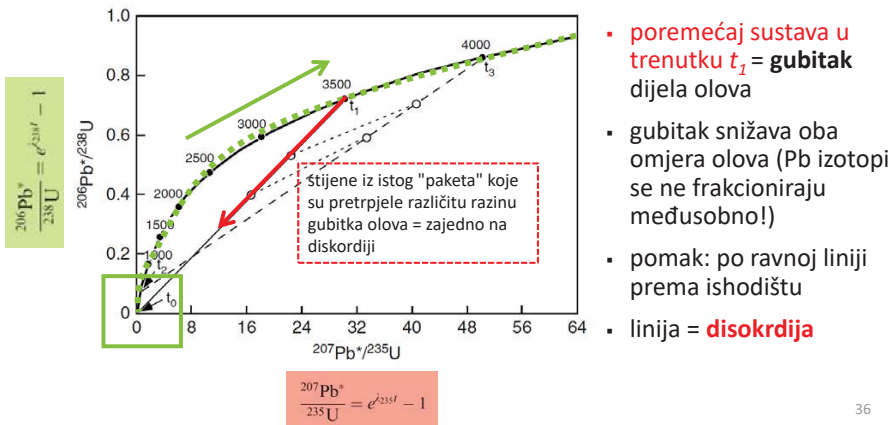
$$\frac{^{206}\text{Pb}^*}{^{238}\text{U}} = e^{\lambda_{238}t} - 1$$

$$\frac{^{207}\text{Pb}^*}{^{235}\text{U}} = e^{\lambda_{235}t} - 1$$

- omjeri $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ u današnjem trenutku = jednaki za gotovo sve uzorke sa Zemlje, Mjeseca, Marsa i iz meteorita
- utvrđena vrijednost: $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 1/137.88$
- slijedi da, ako je sustav bio zatvoren cijelo vrijeme, jednadžbe za radiogeno olovo s prethodnog slajda definiraju jedan par jedinstvenih (fiksni!) vrijednost $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ i $^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$ za svaki trenutak t

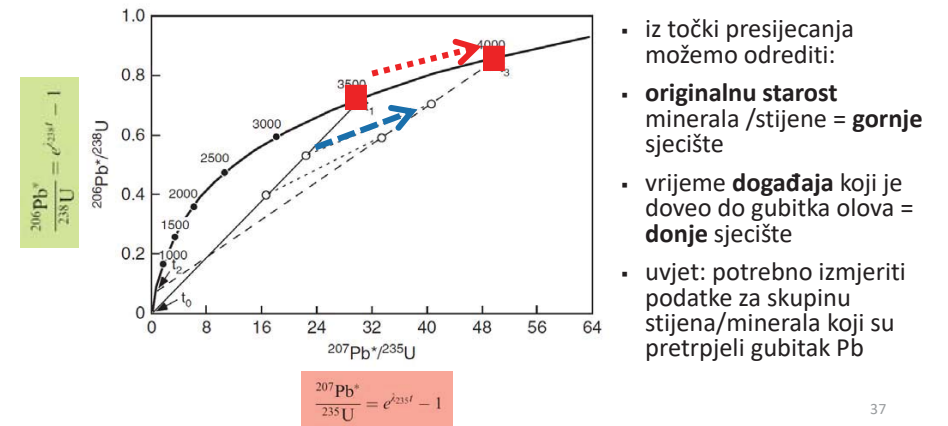


- set vrijednosti za sustav koji je ostao zatvoren i za koje su vrijednosti konkordantne (podudarne) = krivulja **konkordija**
- svaka stijena ili mineral koji je ostao zatvoren sustav, nakon korekcije na naslijeđeno olovo, ucrtavat će se negdje na konkordiju
- nastanak minerala/uzorka = t_0 = ne sadrži radiogeno olovo = **ishodište**
- prolazak vremena = **pomak točke po konkordiji** (uzlazno desno)

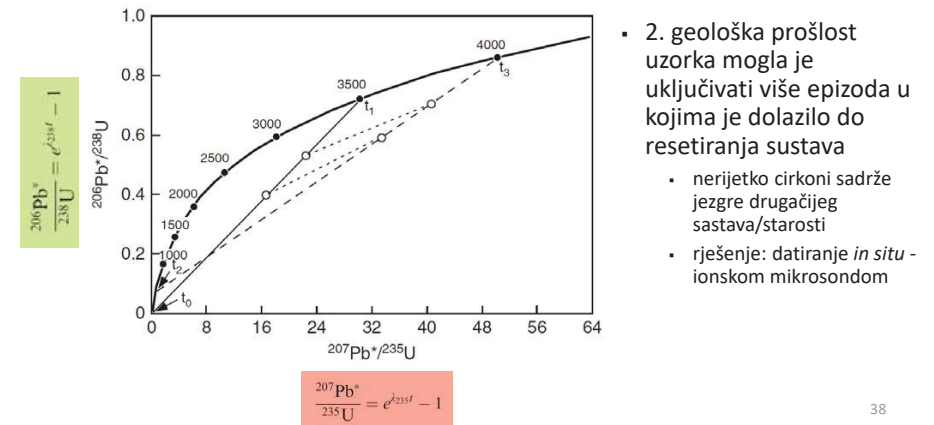


- poremećaj sustava u trenutku t_1 = gubitak dijela olova**
- gubitak snižava oba omjera olova (Pb izotopi se ne frakcioniraju međusobno!)
- pomak: po ravnoj liniji prema ishodištu
- linija = **diskordija**

- ukoliko se sustav ponovno **zatvorio** nakon epizode gubitka olova, Pb/U omjeri opet **počinju rasti po krivulji** koja je slična konkordiji, ali se nalazi ispod nje
- točke **presjecišta** konkordije i diskordije također se pomiču udesno po konkordiji
- $t_0 \rightarrow t_2, t_1 \rightarrow t_3$



- pretpostavke u podlozi Wetherillove konkordije:
- 1. događaj koji je poremetio Pb bio je manjih razmjera i kratkotrajan
 - ne nužno: gubitak je mogao biti i uslijed kontinuirane difuzije na povišenim temperaturama kroz dulji vremenski period ili poremećaja (razaranja) rešetke zbog destruktivnog djelovanja α zračenja



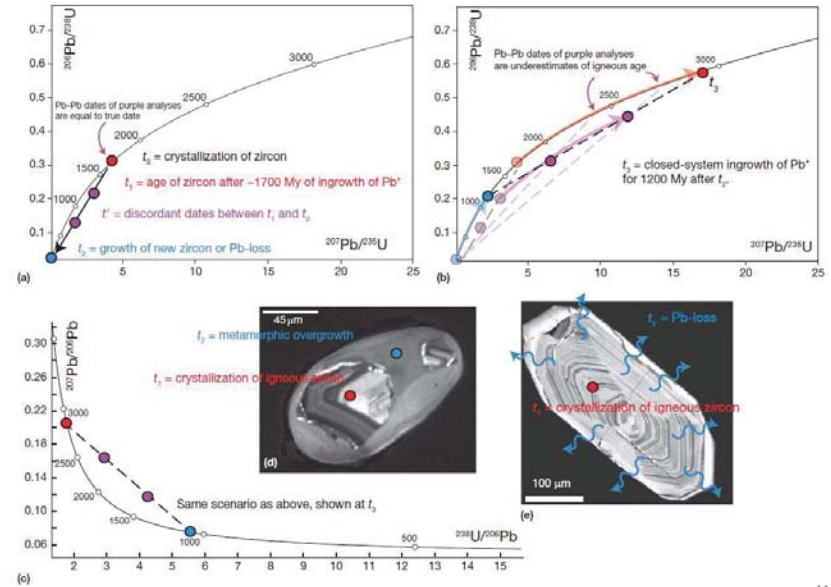
2.b. inverzna konkordija = prema Tera-Wasserburg (1972, 1974)

- alternativna verzija dijagrama konkordije
- pokušali pronaći rješenje za teškoće opažene u Mjesečevim uzorcima: Wetherillova konkordija je za takve materijale davala vrijednosti starosti bitno veće od onih dobivenih drugim metodama (Rb-Sr, Ar-Ar)
 - razlog: mnoge Mj. stijene sadrže suvišno radiogeno olovo koje nije nastalo u samim stijenama
- prilagodba njihove konkordije:
 - ne treba poznavati nekadašnje omjere $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ i $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
 - za svaki uzorak broj prisutnih atoma ^{206}Pb i ^{207}Pb može se opisati kao broj atoma koji je od početka prisutan u uzorku plus broj atoma u samom uzorku koji je nastao radioaktivnim raspadom
- to su definirali kao parametre na osima svojeg dijagrama konkordije, a matematički glase:

$$\text{os x: } \frac{^{238}\text{U}}{^{206}\text{Pb}^*} = \frac{1}{e^{\lambda_{238}t} - 1} \quad \text{os y: } \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)^* = \frac{1}{137.88} \left(\frac{e^{\lambda_{235}t} - 1}{e^{\lambda_{238}t} - 1}\right)$$

39

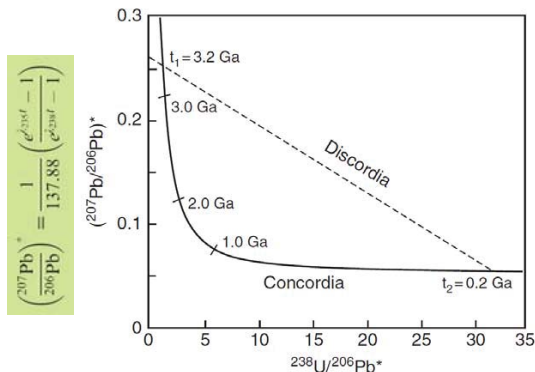
- najčešća primjena: konkordija kao dio *in situ* geokronologije na cirkonima



41

- grafički prikaz Tera-Wasserburg konkordije:

- dijagram se konstruira rješavanjem jednadžbi za određeno vrijeme t (isto kao kod Wetherillove konkordije)
- krivulja također predstavlja liniju na kojoj su sve U-Th-Pb starosti konkordantne (sukladne)
- temelji se na istim podacima za konstante raspada i istom $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ omjeru kao i konvencionalna konkordija
- odstupanje sustava od preduvjeta zatvorene evolucije opet se prikazuje uz pomoć diskordije
- vizualno apstraktnije, ali generalno istoznačni podaci



$$\frac{^{238}\text{U}}{^{206}\text{Pb}^*} = \frac{1}{e^{\lambda_{238}t} - 1}$$

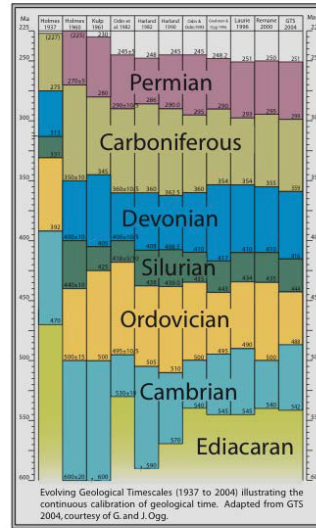
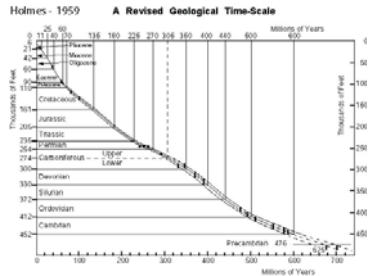
40

Primjene U-Th-Pb metoda datiranja

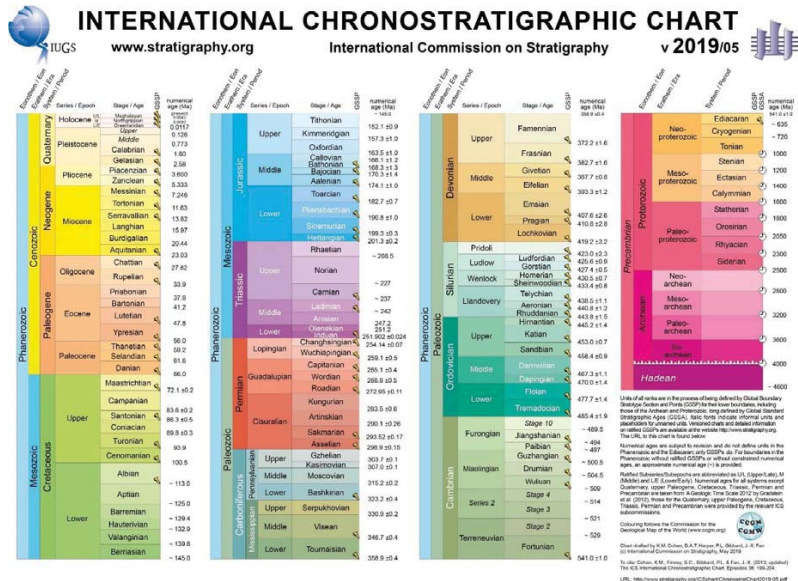
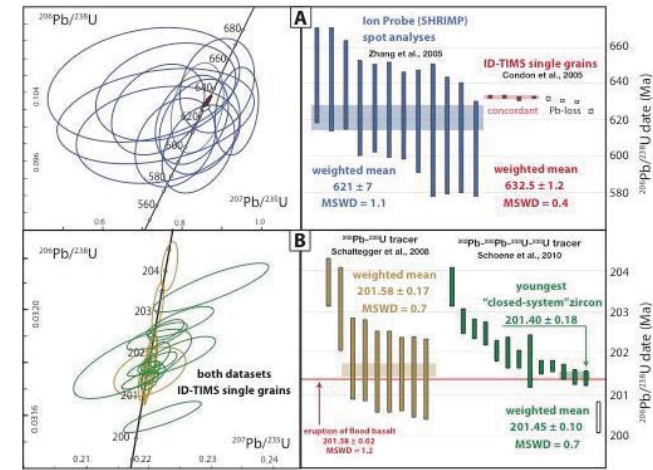
- dominantna područja primjene:
 - mjerenje geološkog vremena i Zemljine povijesti
 - povezivanje geokronologije, geokemije i petrologije
 - analiza detritičnih cirkona
 - termalna evolucija litosfere korištenjem U-Pb termokronologije
 - kalibracija arhaika

42

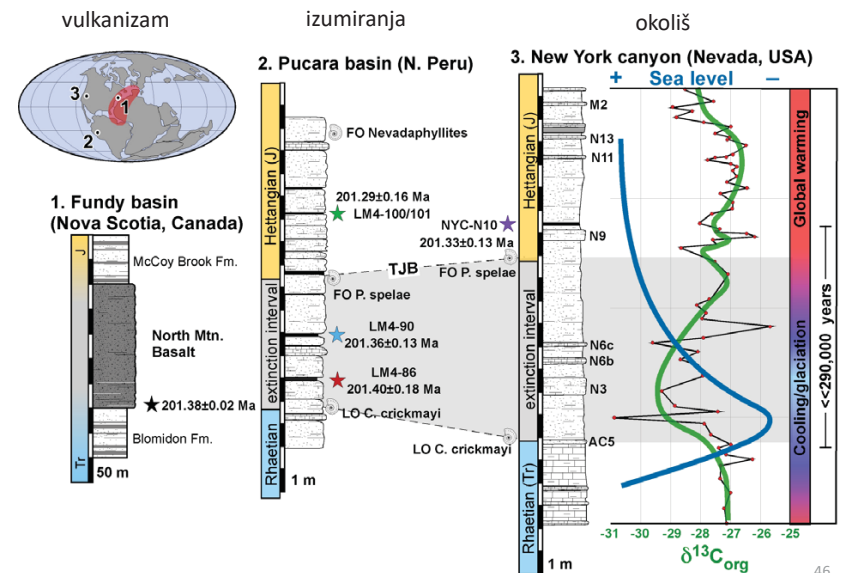
- 1. primjena: mjerenje geološkog vremena i Zemljine povijesti
- A. Holmes



- Kada je bitna preciznost i točnost...
- Primjeri geokronologije slojeva pepela u stratigrafskom slijedu

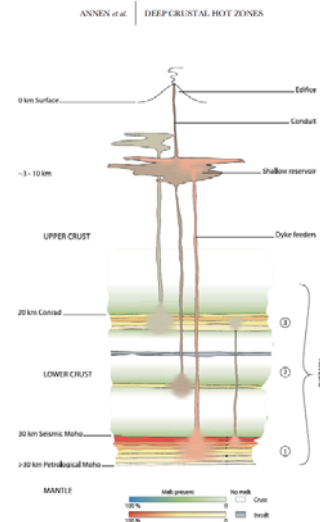
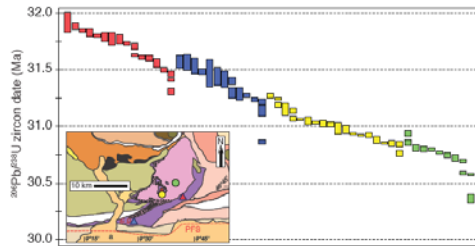


- Zašto nam je potrebna velika preciznost?



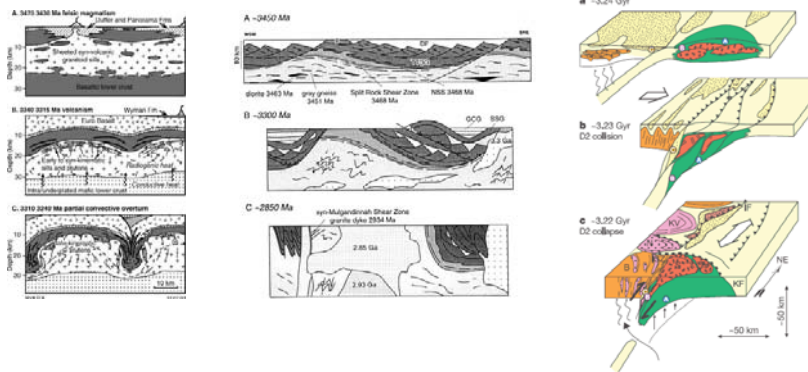
2. primjena: evolucija magmatskih sustava

- Koje su brzine prijenosa mase i topline u kori?
- Koja su reološka svojstva kore tijekom orogeneze?
- Koji su vremenski okviri nastanka taljevine, njenog uskladištenja i transporta u litosferi?
- Kako nastaju batoliti?
- Zašto dolazi do pojave supervulkana?

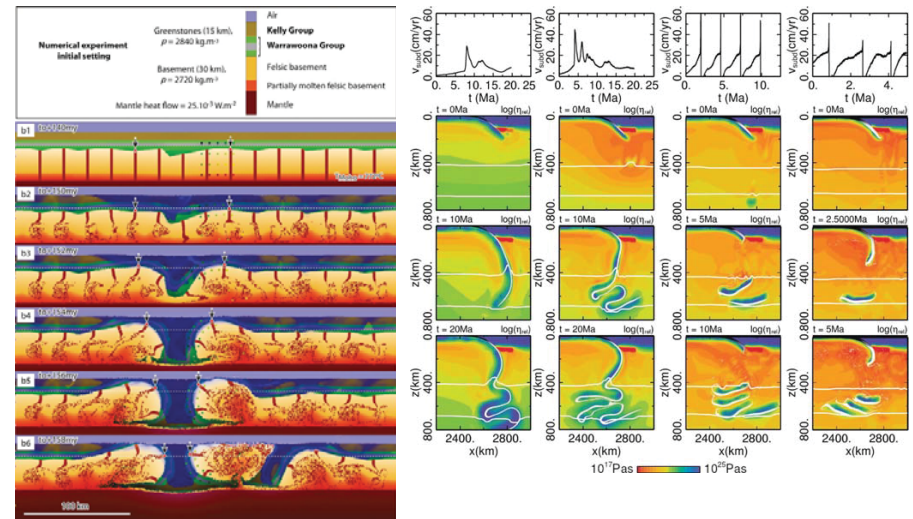


3. primjena: kalibracija arhajске vremenske skale

- Terenska opažanja, strukturno-geološki odnosi i petrologija istih stijena rezultirali su stvaranjem vrlo različitih tektonskih modela za terene arhajске starosti



- nema ekvivalentnih geološki okruženja danas na Z. = morate računalno modelirati → potrebna dobra vremenska rezolucija podataka odnosno



Literatura

- Prohić: Geokemija!!! 462-475 str
- Faure, G. (2001): Origin of Igneous Rocks. The Isotopic Evidence. Springer, Berlin. ? str.
- Geyh, M. A., Schleicher, H. (1990): Absolute Age Determination. Springer-Verlag, Berlin. 503 str.
- McSween, H. J., Huss, G. R. (2010): Cosmochemistry. Cambridge University Press, Cambridge. 549 str.
- grafika velikim dijelom preuzeta iz Schoene (2014): https://www.researchgate.net/publication/285982431_U-Th-Pb_geochronology
- i prezentacije istog autora: https://www.earthscope.org/sites/default/files/escope/assets/uploads/misc/Schoene_EScope_highprecision_UPb.pdf

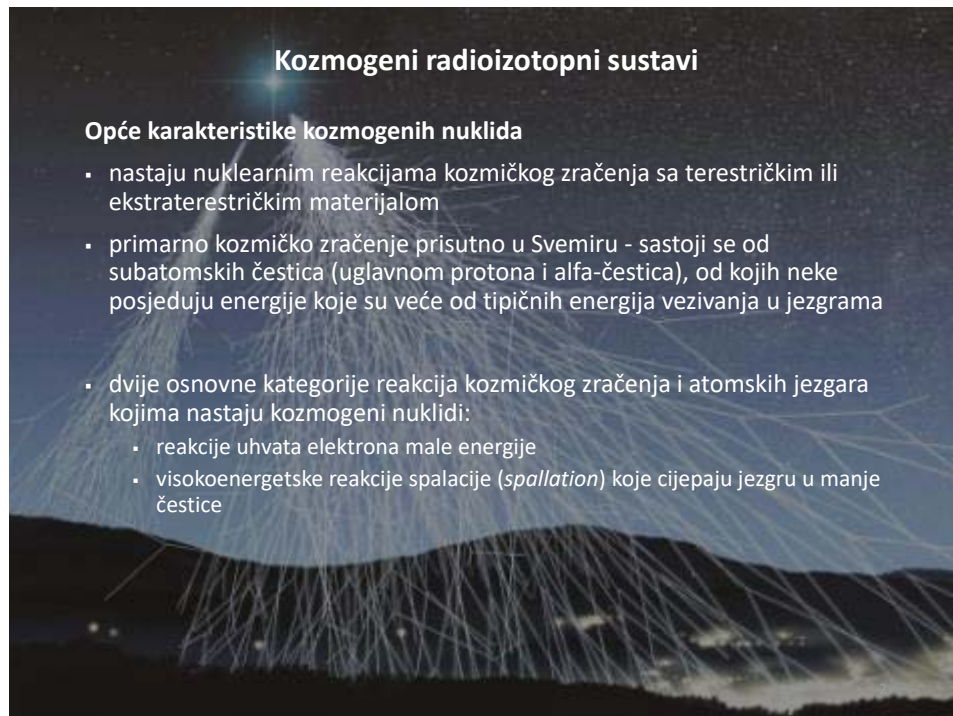
Kvantitativna i izotopna geokemija (11)

Kozmogeni radioizotopni sustavi

^{14}C metoda određivanja starosti

Doc. dr. sc. Zorica Petrinec
ak. god. 2020./2021.

1



Kozmogeni radioizotopni sustavi

Opće karakteristike kozmogenih nuklida

- nastaju nuklearnim reakcijama kozmičkog zračenja sa terestričkim ili ekstraterestričkim materijalom
- primarno kozmičko zračenje prisutno u Svemiru - sastoji se od subatomske čestice (uglavnom protona i alfa-čestice), od kojih neke posjeduju energije koje su veće od tipičnih energija vezivanja u jezgrama
- dvije osnovne kategorije reakcija kozmičkog zračenja i atomskih jezgara kojima nastaju kozmogeni nuklidi:
 - reakcije uhlata elektrona male energije
 - visokoenergetske reakcije spalacije (*spallation*) koje cijepaju jezgru u manje čestice

Nuclide	Major target elements	Half-life	Main applications
^7Be	N, O	53 days	Tracing atmospheric mixing Sediment transport and deposition
^{10}Be	N, O	1.5×10^6 years	Dating and tracing marine sediments Examination of soil formation Ice core studies
^{14}C	N	5730 years	Dating organic carbon, shells, etc. Determining rates of oceanic circulation
^{22}Si	Ar	130 years	Upper ocean biological processes and mixing
^{32}P	Ar	14.3 days	Tracing atmospheric mixing
^{33}P	Ar	25 days	Upper ocean biological processes
^{36}Cl	Ar, (Cl in aerosols)	3.0×10^5 years	Tracing atmospheric mixing Upper ocean biological processes Dating and tracing groundwaters

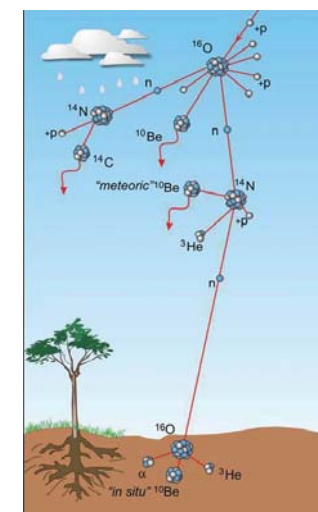
Pregled podataka za osnovne kozmogene nuklide u atmosferi i njihova primjena. Izvor: Encyclopedia of Geochemistry (1999).

Nuclide	Half-life	Major target elements	Advantages	Disadvantages
^3He	Stable	O, Mg, Si, Fe	High production rate Low analytical detection limits Production fairly independent of rock composition	Loss by diffusion Corrections for primordial and nucleogenic ^3He
^{10}Be	1.5×10^6 years	O, Mg, Si, Fe	Less influence of exposure before current episode	Potential contamination by atmospheric ^{10}Be
^{14}C	5730 years	O, Mg, Si, Fe	Stable isotope with low diffusive loss rate	Only for exposure ages < 15 000 years Corrections for atmospheric, primordial and nucleogenic ^{14}C
^{21}Ne	Stable	Mg, Al, Si, Fe	Minimal atmospheric production	Potential non-cosmogenic production
^{26}Al	7.2×10^5 years	Si, Al, Fe		Production rates highly dependent on rock composition
^{36}Cl	3.0×10^5 years	Fe, Ca, K, Cl*	Ease of chemical purification	

Osnovni kozmogeni nuklidi koji nastaju *in situ* u površinskom sloju stijena. Izvor: Encyclopedia of Geochemistry (1999).

3

- Zemlja - interakcija kozmičkog zračenja sa **atmosferom**
 - količina interakcija se smanjuje, u sastavu zračenja počinju dominirati neutroni u odnosu na protone i alfa čestice (koje reagiraju sa plinovima u atmosferi)
- Zemlja - interakcija sa **litosferom** tj. površinom Z.
 - nastaju malene ali mjerljive količine kozmogenih nuklida
- produkcija kozmogenih nuklida na Z. odvija se u **dva rezervoara: atmosferi i litosferi**
 - drugačija vremena poluraspada, drugačija kemijska svojstva → široka primjena u geološkim, geomorfološkim i biogeokemijskim istraživanjima
 - slijedi da se kozmogeni nuklidi mogu koristiti za praćenje različitih geoloških procesa unutar tih rezervoara



4

- **brzina nastanka** kozmogenih nuklida na Zemlji **varira ovisno o prostoru (geogr. širini) i vremenu**
- količina interakcija kozmičkog zračenja, a time i brzina nastanka kozmogenih nuklida, **smanjuje se** eksponencijalno s prodorom zračenja u dublje slojeve atmosfere
- dodatni utjecaj: **Zemljino magnetsko polje** - skreće nabijene čestice i prije njihova ulaska u gornje slojeve atmosfere
 - čestice manje energije - jače skrenute prema geomagnetskim polovima → niskoenergetski dio kozmičkog zračenja neće u značajnijoj količini doprijeti do niskih geografskih (geomagnetskih) širina
 - posljedica: brzina produkcije kozmogenih nuklida nešto je veća u višim geomagnetskim širinama
- potencijalni **izvori varijabilnosti** ovisni o vremenu: varijacija u Sunčevoj aktivnosti, primarnom intenzitetu galaktičkog kozmičkog zračenja i Zemljinom magnetskom polju
 - od navedenih izvora, čini se ga varijabilnost geomagnetskog polja Zemlje uzrokuje najznačajnije promjene u brzinama produkcije u vremenskom okviru od posljednjih 10^3 - 10^6 godina

5

1. *In situ* produkcija kozmogenih nuklida

- na Zemljinoj površini dolazi do nastanka kozmogenih nuklida **unutar kristalnih rešetki minerala** koji su izloženi kozmičkom zračenju
- **primjene** tako nastalih kozmogenih nuklida ovisi prvenstveno o **vremenu poluraspada nuklida**, a ne o njihovom geokemijskom ponašanju (ovo drugo bitno je kod kozmogenih nuklida nastalih u atmosferi)
- **brzina nastanka** većine kozmogenih nuklida eksponencijalno se **smanjuje s povećanjem dubine** "unutar" stijene
- ukoliko je nuklid **nemobilan** nakon nastanka = jednadžba koja pokazuje vezu koncentracije nuklida u površinskoj stijeni (N (izraženo po gramu)) i povijesti (pri)površinske izloženosti stijene:

$$N(t) = \frac{P}{(\varepsilon L^{-1} + \lambda)} [1 - e^{-(\varepsilon L^{-1} + \lambda)t}]$$

N (po gramu) - koncentracija nuklida u površinskoj stijeni
 P (g/god) - brzina produkcije za geogr. dužinu i geomagnetsku širinu
 ε (g/cm²/god.) - brzina denudacije
 L - efektivna dužina atenuacije (prigušenja) neutrona kozmičkog zračenja u stijenama (150-170 g/cm²)
 λ - (god⁻¹) - konstanta radioaktivnog raspada

6

- **primjena *in situ* proizvedenih nuklida:**
- vrijeme **izloženosti** površine
 - ¹⁰Be - metoda koja se koristila za određivanje starosti/vremena izloženosti stijena koje su na površinu dovedene djelovanjem glacijalnih procesa, vulkanske aktivnosti ili meteoritskih udara
- starost površina **taloženja**
 - velika rasprostranjenost fluvijalnih naslaga + mogućnost utvrđivanja apsolutne kronologije njihova taloženja = uvid u informacije o klimi, eroziji i transportu sedimenta, kao i o tektonskim procesima
 - glavni problem: povezivanje duljine izlaganja materijala sa pojedinim klastima u nanosu - radi se izračun prosječnih "poduzoraka" kojim se pokušava umanjiti ta heterogenost
- **erozija i denudacija**
 - odnos materijala erozijom može umanjiti primjenjivost *in situ* kozmogenih nuklida u "čiste" geokronološke svrhe
 - generalno: za područja izvan Antarktike je primjena kozmogenih izotopa (*in situ*) za geokronologiju je moguća samo za naslage mlađe od nekoliko stotina tisuća godina
- **zaližeganje (*burial*)**
 - na temelju distribucije s dubinom i omjera k.n. s različitim vremenima poluraspada moguće procijeniti da li je dolazilo do epizodnog izlaganja i zaližeganja materijala

7

2. Produkcija kozmogenih nuklida u atmosferi

- brojni nuklidi nastaju u atmosferi u mjerljivim količinama
- **trajanje** njihova poluraspada i **kemijska reaktivnost** diktiraju njihovu primjenjivost
- mogu se izdvojiti **dvije skupine**: kratkoživući i dugoživući nuklidi

2.a. kratkoživući kozmogeni radionuklidi

- ⁷Be, ²²Na, ³²P, ³³P - primjena u istraživanjima cirkulacije atmosfere
- **omjeri izotopa različitih** vremena poluraspada mogu se koristiti za određivanje vremenskog okvira **troposfersko-stratosferskog miješanja**
- **oceanografija** - posebno interesantni nuklidi **fosfora**, koji je glavni nutrijent u površinskom sloju oceana; ³²P i ³³P imaju takvo vrijeme poluraspada da se mogu koristiti u proučavanju **biološke produktivnosti** u oceanima
- nuklidi **berilija** - u vodenim sustavima adsorbiraju se na površine čestica → ⁷Be se koristi u istraživanjima **transporta i akumulacije** sedimenta u vremenskom okviru od nekoliko mjeseci, posebno u estuarijima i obalnim područjima

8

2.b. dugoživući kozmogeni radionuklidi

- **ugljik** - element jedinstvenih biogemokemijskih svojstava → izotop ^{14}C značajan je u geokronologiji
- gotovo sav atmosferski ^{14}C nalazi se u plinovitom obliku kao $^{14}\text{CO}_2$
 - zbog toga **ima dovoljno dugo vrijeme zadržavanja** u atmosferi da se **ujednači omjer ^{14}C i stabilnog izotopa ^{12}C kroz atmosferu**
- živi organizmi i anorganski karbonati ugrađuju ugljik s izotopnim omjerima koji odražavaju omjer u atmosferi → kada dođe do **prestanka interakcije s atmosferom**, omjer $^{14}\text{C}:^{12}\text{C}$ **smanjuje se kao posljedica radioaktivnog raspada ^{14}C**
- poznavanje **početnog omjera** ugljikovih izotopa i **vremena poluraspada ^{14}C** , kao i **mjerenje omjera $^{14}\text{C}:^{12}\text{C}$** , omogućava određivanja starosti uzoraka i **do 60 000 godina u prošlost**
- visoka preciznost starosti anorganskog ugljika otopljenog u morskoj vodi omogućava donošenje zaključaka o brzinama i obrascima **globalne oceanske cirkulacije** → određuje se vrijeme koje je proteklo od trenutka kada je vodena masa bila u kontaktu sa atmosferom

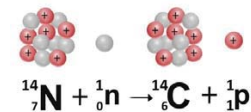
9

- brzine produkcije kozmogenih nuklida imaju ključnu ulogu u postavljanju inicijalnih vrijednosti izotopnih omjera koji se koriste pri izračunu starosti
 - zato se jako detaljno istražuju varijacije u produkciji kozmogenih nuklida
 - npr. utvrđivanje omjera $^{14}\text{C}:^{12}\text{C}$ u godovima stabala omogućilo je rekonstrukciju varijacije proizvodnje tih nuklida unazad nekoliko desetaka tisuća godina (+ koralji (datirani U-Th-Pb tehnikama))
 - svi rezultati: ukazuju da je **omjer $^{14}\text{C}:^{12}\text{C}$ u atmosferi bio $\sim 1.4\times$ veći** od današnjih vrijednosti u odnosu na vrijeme između 20 000 i 30 000 godina
- većina kozmogenih nuklida - karakterizirana **kratkim vremenom zadržavanja u atmosferi** (nekoliko mjeseci), tako da oni mogu dati informacije o varijaciji produkcije kozmogenih nuklida u vremenu od nekoliko godina do desetljeća
- korišteni izotop: ^{36}Cl - praćenje relativnog doprinosa atmosferskog, kontinentalnog ili morskog materijala slanim jezerima i podzemnim vodama
- ^{10}Be - visoke konc. u **marinskim** sedimentima = prisutnost tog izotopa u mineralima magmatskih stijena vulkanskih lukova može pokazivati da je dolazilo do subdukcije mladih sedimenata

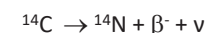
10

^{14}C metoda datiranja

- sinonimi: **radiougljično** ili **radiokarbonsko** datiranje
- kozmogeni radionuklid koji nastaje prvenstveno uslijed interakcije neutrona iz kozmičkog zračenja s jezgama atmosferskog dušika ^{14}N :

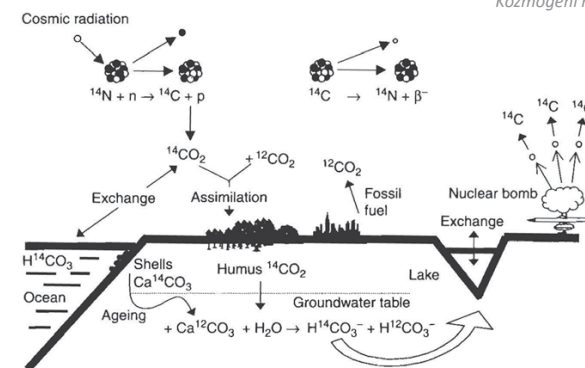


- ^{14}C **raspada se β -raspadom**, pri čemu se emitira elektron, a dio energije odnosi antineutrino:



- vrijeme poluraspada: **5730 godina** ("stara" vrijednost prema Libbyu: 5568 god.)
- zbog istovremenog nastanka i dezintegracije, u atmosferi je uspostavljena **dinamička ravnoteža ^{14}C**
 - isto i u više-manje u otvorenim sustavima koji su u doticaju s atmosferom (primjerice u živim organizmima)
 - **zatvoreni sustavi** (poput nežive organske tvari) u kojima je prestalo nadopunjavanje svježim radionuklidima = **sadržaj radionuklida opada zbog njegove kontinuirane dezintegracije**

11



- **radioaktivni ugljik** u atmosferi se oksidira u $^{14}\text{CO}_2$, koji biljke **asimiliraju** tijekom fotosinteze → životinje **konzumiraju** biljke → **radioaktivni ugljik završi u svojoj živoj organskoj tvari** u biosferi
- **dezintegracija** organske tvari u tlu → ^{14}C **dolazi u porne prostore tla**, otapa se u vodi koja kroz njega cirkulira, te dospijeva u **podzemnu vodu** i druge dijelove **hidrosfere**
 - na taj način dospijeva i u **ljušturu** kopnenih, slatkovodnih i morskog mekušaca i drugih organizama koji izgrađuju karbonatne skelete
- ^{14}C postaje i sastavni dio **karbonatnih** sedimenata koji **precipitiraju** iz vode
- kao posljedica kruženja ugljika u prirodi, ^{14}C , zajedno s ostalim stabilnim izotopima ugljika, postaje **sastavni dio atmosfere, biosfere, hidrosfere i litosfere**

12

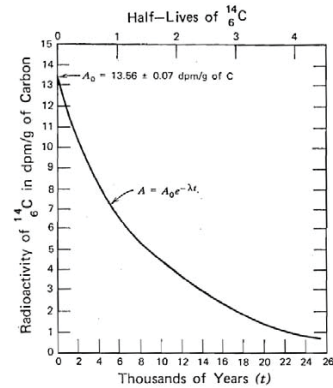
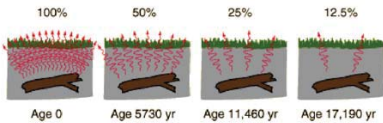
- osnova datiranja:
 - sav organski materijal u biosferi - "obilježen" radioaktivnim izotopom ^{14}C
 - koncentracija ^{14}C u živom organizmu = stalna jer je stalnom izmjenom tvari uspostavljena ravnoteža između gubitka uslijed radioaktivnog raspada i unosa novih ^{14}C atoma

$$A = A_0 e^{-\lambda t}$$

A_0 - koncentracija aktivnosti ^{14}C u organizmu u trenutku smrti (jedinica: dezintegracija u minuti po gramu C, dpm/g)
 A - u trenutku kada mjerimo aktivnost, tj. nakon vremena t koje je proteklo od trenutka kada je uzorak bio odstranjen iz dinamičkog rezervoara ugljika
 λ - konstanta radioaktivnosti

$$\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$$

- nakon smrti organizma (= nakon prestanka izmjene tvari), prestaje nadoknađivanje ^{14}C → njegova koncentracija aktivnosti smanjuje se prema zakonu radioaktivnog raspada
- mjenjem preostale aktivnosti ^{14}C u nekom materijalu organskog porijekla može se odrediti koliko je vremena proteklo od trenutka kad je nastupila smrt, tj. kad je prestala izmjena tvari



13

- faktori koji utječu na točnost rezultata datiranja: proces izotopne frakcionacije i varijacije koncentracije aktivnosti ^{14}C u atmosferi u prošlosti

(a) izotopna frakcionacija

- do izotopne frakcionacije dolazi zbog različite brzine kemijskih reakcija i fizikalnih procesa za različite izotope istog elementa → posljedica: koncentracija aktivnosti ^{14}C u atmosferi nije sasvim jednaka kao u biljkama (biosferi), niti je jednaka u svim biološkim materijalima
 - uz pomoć poznavanja koncentracije stabilnog izotopa ugljika ^{13}C u materijalima koji se datiraju može se provesti normalizacija ^{14}C starosti = "delta ^{13}C korekcija" i obavezno se provodi prilikom izračunavanja starosti iz mjerenih podataka

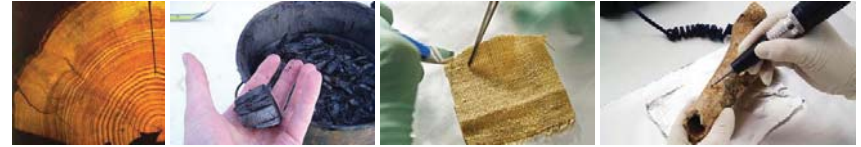
(b) varijacije koncentracije aktivnosti ^{14}C u atmosferi u prošlosti

- u atmosferi i biosferi uspostavila se tijekom godina ravnotežna koncentracija aktivnosti izotopa ^{14}C = brzina raspadanja izotopa jednaka je brzini stvaranja
- mjerenja pokazuju da tok kozmičkog zračenja nije bio jednolik u prošlosti (zanima nas samo posljednjih 60 000 godina povijesti Zemlje) → brzina stvaranja ^{14}C u atmosferi nije bila uvijek jednaka = ravnotežna koncentracija ^{14}C u trenutku smrti živih bića nije bila uvijek jednaka
- rješenje: nezavisnom metodom potrebno odrediti promjene ravnotežne koncentracije ^{14}C u cijelom razdoblju koje pokriva ova metoda

14

- materijali za datiranje:

- različiti organski materijali: drvo, drveni ugljen, treset, bilje, žito, tkanine, kosti - stari do 60 000 godina!
- treba naglasiti da se metodom ^{14}C određuje starost materijala, a ne predmeta koji je od tog materijala izrađen
- moguće odrediti starost i nekim karbonatima (sige, sedre, karbonatni sedimenti) u kojima je barem dio ugljika porijeklom iz atmosfere



- tehnike datiranja:

- niska aktivnost ^{14}C u uzorcima kojima se određuje starost + niske energije elektrona koji nastaje radioaktivnim raspadom ^{14}C = potrebne su posebne tehnike obrade i pripreme uzoraka u oblik pogodan za mjerenje + posebne osjetljive tehnike mjerenja
- dva načina mjerenja vrijednosti preostalog ^{14}C u uzorcima:
 - mjerenje aktivnost β raspada (danas se koriste scintilacijski brojači)
 - određivanje broja pojedinih atoma ^{14}C posebnom vrstom visokoosjetljive akceleratorne masene spektrometrije (AMS)

15

- tehnike datiranja izravno utječu na način računanja starosti
- dva načina mjerenja vrijednosti preostalog ^{14}C u uzorcima = dva načina izračuna:

- mjerenje aktivnost β raspada (danas se koriste scintilacijski brojači)
 - izračun se provodi korištenjem izraza za aktivitet

$$A = A_0 e^{-\lambda t}$$

- određivanje broja pojedinih atoma ^{14}C posebnom vrstom visokoosjetljive akceleratorne masene spektrometrije (AMS)
 - izračun se provodi korištenjem odnosa broja atoma

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

- ponavljamo vrijednost vremena poluraspada: 5730 godina
 - slijedi: $\lambda = \ln 2 / T_{1/2} = 1,20968 \times 10^{-4} \text{ god}^{-1}$

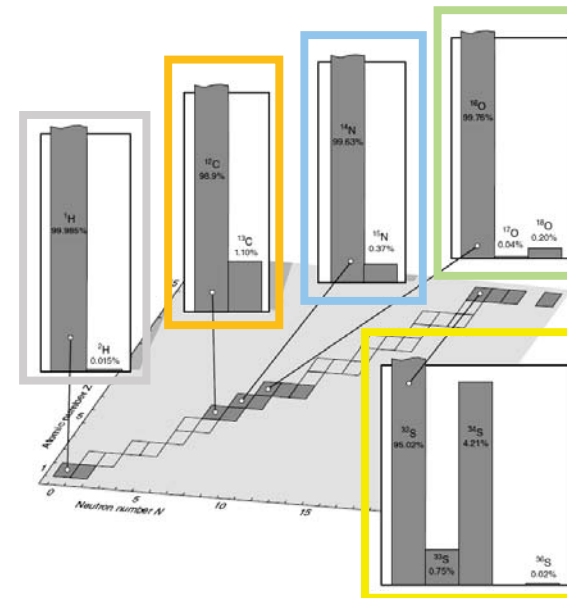
16

Kvantitativna i izotopna geokemija (12)

Stabilni izotopni sustavi

Doc. dr. sc. Zorica Petrinec
ak. god. 2020./2021.

1



Grafički prikaz zastupljenosti pojedinih izotopa u stabilnim izotopnim sustavima koji su interesantni u geokemiji. Položaj je nanesen na isječak dijagrama nuklida. Izvor: Gill, 2015.

3

Stabilni izotopni sustavi

Element	Isotopes	Isotope ratio used	Standard used	Applications*
Hydrogen	^1H , ^2H (=D)	$^2\text{H}/^1\text{H} = \text{D}/\text{H}$	VSMOW [§]	Hydrothermal water-rock interactions, water provenance (Figs. 10.10a,b), palaeoclimates (Figs. 10.11, 10.12), biochemical processes
Carbon	^{12}C , ^{13}C	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	VPDB [¶]	Composition of Earth's early atmosphere, detection of early life (Fig. 10.13), mantle heterogeneity and origins of diamonds
Nitrogen	^{14}N , ^{15}N	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	Atmospheric N_2 gas	Oceanic nitrate utilization, mixing of fresh and marine waters
Oxygen	^{16}O , ^{17}O , ^{18}O	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	VSMOW [§] VPDB [¶]	Oceanic palaeotemperatures (Figs. 10.11b, 10.12), geothermometry, hydrothermal water-rock interaction, water provenance (Figure. 10.10)
Sulphur	^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	Troilite (FeS) from the Canyon Diablo iron meteorite	Origins of sulfide ores, Earth atmosphere evolution (Fig. 10.14)

*After Henderson and Henderson (2009).

[§]Vienna Standard Mean Ocean Water' – despite its name, a pure water sample having specific D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ abundance ratios, adopted by the International Atomic Energy Agency (IAEA) in Vienna in 1968.

[¶]Vienna Pee Dee belemnite' is a similar artificial benchmark for $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ adopted by the IAEA in 1985, based on belemnite fossil carbonate from the Pee Dee Formation in South Carolina.

Sumarni podaci za osnovne stabilne izotopne sustave koji se primjenjuju u geokemiji s navedenim primjenama i standardima koji se koriste za usporedbu izotopnog sastava. Izvor: Gill, 2015.

2

10 najčešćih/najrasprostranjenijih izotopa u S.s.:

H >> ^4He >> ^{16}O > ^{12}C >> ^{20}Ne > ^{14}N > ^{24}Mg > ^{28}Si > ^{56}Fe > ^{32}S

- najvažniji **stabilni** izotopni sustavi: tzv. **HCNOS elementi**
- uz njih značajni i: Li, B, Si i Cl
- zajedničke karakteristike:
 - male atomske mase
 - velika relativna razlika među pojedinim izotopima istog elementa
 - stvaraju kemijske veze s visokim stupnjem kovalentnog karaktera
 - elementi postoje u više od jednog oksidacijskog stanja (C, N i S), tvore velik broj tvari (O) ili su važni konstituenti prirodnih krutina i fluida
 - zastupljenost rijetkog izotopa pojedinog elementa još je uvijek dovoljno visoka (obično bar nekoliko desetina %), što olakšava analitičke postupke

4

Element	Izotop	Atomska težina	Relativna zastupljenost (%)	Relativna azlika u masi među izotopima elementa	Relativna razlika u masi u molekulama	Raspon terestričkih vrijednosti		Tehnička preciznost	
						δ ‰	ppm	‰	ppm
vodik (deuterij)	$^1_1\text{H}^1$ $^1_1\text{H}^2$ (D)	1.0078 2.0141	99.984 0.0156	D/H 100%	$^1\text{HD} / ^1\text{H}^1\text{H}$ (3/2) 50%	700	109	0.25	0.17
ugljik	$^6_6\text{C}^{12}$ $^6_6\text{C}^{13}$	12.000013.0 034	98.892 1.108	$^{12}\text{C} / ^{13}\text{C}$ 8.3%	$^{12}\text{C}^{16}\text{O} / ^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ (45/44) 2.3%	100	1123	0.05	0.56
dušik	$^{14}_7\text{N}^{14}$, $^{15}_7\text{N}^{15}$	14.0031 15.0001	99.635 0.365	$^{15}\text{N} / ^{14}\text{N}$ 7.1%	$^{15}\text{N}^{14}\text{N} / ^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ (29/28) 3.6%	50	181	0.1	0.72
kisik	$^{16}_8\text{O}^{16}$ $^{17}_8\text{O}^{17}$ $^{18}_8\text{O}^{18}$	15.9949 16.9991 17.9992	99.759 0.037 0.204	$^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$ 12.5%	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O} / ^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ (46/44) 4.5%	100	200	0.1	0.20
sumpor	$^{32}_{16}\text{S}^{32}$ $^{33}_{16}\text{S}^{33}$ $^{34}_{16}\text{S}^{34}$ $^{36}_{16}\text{S}^{36}$	31.9721 32.9714 33.9679 35.9671	95.02 0.76 4.22 0.014	$^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$ 6.3%	$^{34}\text{S}^{16}\text{O} / ^{32}\text{S}^{16}\text{O}$ (66/64) 3.1%	100	4580	0.2	9.16

TEŽI IZOTOP SU MANJE ZASTUPLJENI!

Element	Izotop	Atomska težina	Relativna zastupljenost (%)	Relativna azlika u masi među izotopima elementa	Relativna razlika u masi u molekulama	Raspon terestričkih vrijednosti		Tehnička preciznost	
						δ ‰	ppm	‰	ppm
vodik (deuterij)	$^1_1\text{H}^1$ $^1_1\text{H}^2$ (D)	1.0078 2.0141	99.984 0.0156	D/H 100%	$^1\text{HD} / ^1\text{H}^1\text{H}$ (3/2) 50%	700	109	0.25	0.17
ugljik	$^6_6\text{C}^{12}$ $^6_6\text{C}^{13}$	12.000013.0 034	98.892 1.108	$^{12}\text{C} / ^{13}\text{C}$ 8.3%	$^{12}\text{C}^{16}\text{O} / ^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ (45/44) 2.3%	100	1123	0.05	0.56
dušik	$^{14}_7\text{N}^{14}$, $^{15}_7\text{N}^{15}$	14.0031 15.0001	99.635 0.365	$^{15}\text{N} / ^{14}\text{N}$ 7.1%	$^{15}\text{N}^{14}\text{N} / ^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ (29/28) 3.6%	50	181	0.1	0.72
kisik	$^{16}_8\text{O}^{16}$ $^{17}_8\text{O}^{17}$ $^{18}_8\text{O}^{18}$	15.9949 16.9991 17.9992	99.759 0.037 0.204	$^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$ 12.5%	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O} / ^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ (46/44) 4.5%	100	200	0.1	0.20
sumpor	$^{32}_{16}\text{S}^{32}$ $^{33}_{16}\text{S}^{33}$ $^{34}_{16}\text{S}^{34}$ $^{36}_{16}\text{S}^{36}$	31.9721 32.9714 33.9679 35.9671	95.02 0.76 4.22 0.014	$^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$ 6.3%	$^{34}\text{S}^{16}\text{O} / ^{32}\text{S}^{16}\text{O}$ (66/64) 3.1%	100	4580	0.2	9.16

Analiziraju se plinovi koji sadrže izotope koji nas interesiraju (CO_2 , SO_2)!

Element	Izotop	Atomska težina	Relativna zastupljenost (%)	Relativna azlika u masi među izotopima elementa	Relativna razlika u masi u molekulama	Raspon terestričkih vrijednosti		Tehnička preciznost	
						δ ‰	ppm	‰	ppm
vodik (deuterij)	$^1_1\text{H}^1$ $^1_1\text{H}^2$ (D)	1.0078 2.0141	99.984 0.0156	D/H 100%	$^1\text{HD} / ^1\text{H}^1\text{H}$ (3/2) 50%	700	109	0.25	0.17
ugljik	$^6_6\text{C}^{12}$ $^6_6\text{C}^{13}$	12.000013.0 034	98.892 1.108	$^{12}\text{C} / ^{13}\text{C}$ 8.3%	$^{12}\text{C}^{16}\text{O} / ^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ (45/44) 2.3%	100	1123	0.05	0.56
dušik	$^{14}_7\text{N}^{14}$, $^{15}_7\text{N}^{15}$	14.0031 15.0001	99.635 0.365	$^{15}\text{N} / ^{14}\text{N}$ 7.1%	$^{15}\text{N}^{14}\text{N} / ^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ (29/28) 3.6%	50	181	0.1	0.72
kisik	$^{16}_8\text{O}^{16}$ $^{17}_8\text{O}^{17}$ $^{18}_8\text{O}^{18}$	15.9949 16.9991 17.9992	99.759 0.037 0.204	$^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$ 12.5%	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O} / ^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ (46/44) 4.5%	100	200	0.1	0.20
sumpor	$^{32}_{16}\text{S}^{32}$ $^{33}_{16}\text{S}^{33}$ $^{34}_{16}\text{S}^{34}$ $^{36}_{16}\text{S}^{36}$	31.9721 32.9714 33.9679 35.9671	95.02 0.76 4.22 0.014	$^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$ 6.3%	$^{34}\text{S}^{16}\text{O} / ^{32}\text{S}^{16}\text{O}$ (66/64) 3.1%	100	4580	0.2	9.16

VODIK IMA NAJVEĆU RAZLIKU U MASI IZMEĐU IZOTOPA!

Element	Izotop	Atomska težina	Relativna zastupljenost (%)	Relativna azlika u masi među izotopima elementa	Relativna razlika u masi u molekulama	Raspon terestričkih vrijednosti		Tehnička preciznost	
						δ ‰	ppm	‰	ppm
vodik (deuterij)	$^1_1\text{H}^1$ $^1_1\text{H}^2$ (D)	1.0078 2.0141	99.984 0.0156	D/H 100%	$^1\text{HD} / ^1\text{H}^1\text{H}$ (3/2) 50%	700	109	0.25	0.17
ugljik	$^6_6\text{C}^{12}$ $^6_6\text{C}^{13}$	12.000013.0 034	98.892 1.108	$^{12}\text{C} / ^{13}\text{C}$ 8.3%	$^{12}\text{C}^{16}\text{O} / ^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ (45/44) 2.3%	100	1123	0.05	0.56
dušik	$^{14}_7\text{N}^{14}$, $^{15}_7\text{N}^{15}$	14.0031 15.0001	99.635 0.365	$^{15}\text{N} / ^{14}\text{N}$ 7.1%	$^{15}\text{N}^{14}\text{N} / ^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ (29/28) 3.6%	50	181	0.1	0.72
kisik	$^{16}_8\text{O}^{16}$ $^{17}_8\text{O}^{17}$ $^{18}_8\text{O}^{18}$	15.9949 16.9991 17.9992	99.759 0.037 0.204	$^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$ 12.5%	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O} / ^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ (46/44) 4.5%	100	200	0.1	0.20
sumpor	$^{32}_{16}\text{S}^{32}$ $^{33}_{16}\text{S}^{33}$ $^{34}_{16}\text{S}^{34}$ $^{36}_{16}\text{S}^{36}$	31.9721 32.9714 33.9679 35.9671	95.02 0.76 4.22 0.014	$^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$ 6.3%	$^{34}\text{S}^{16}\text{O} / ^{32}\text{S}^{16}\text{O}$ (66/64) 3.1%	100	4580	0.2	9.16

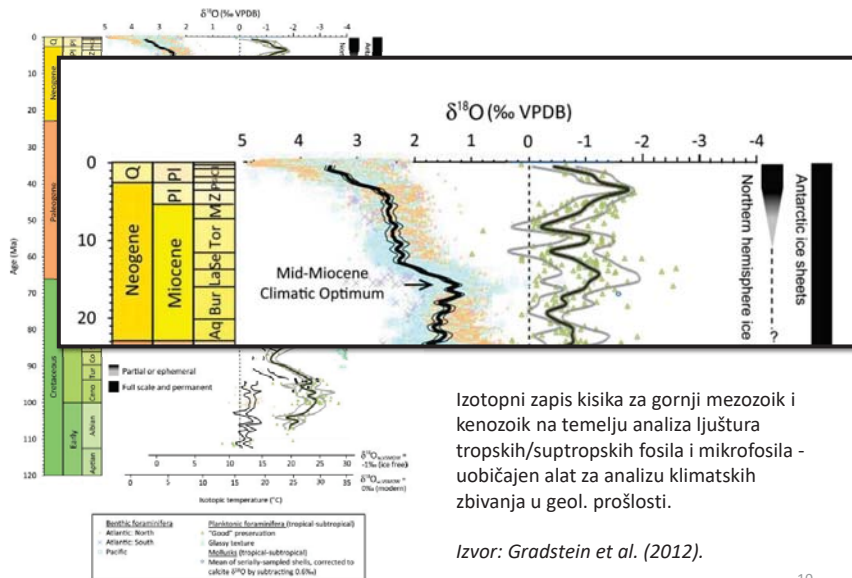
Vodik ima veliki raspon vrijednosti na Zemlji, ali relativno malu analitičku preciznost.

Dušik ima manji raspon vrijednosti na Zemlji, ali bolju analitičku preciznost.

- primjene stabilnih izotopa:
- **geotermometrija**
 - posljedica karakteristika frakcioniranja - varira obrnuto proporcionalno od temperature = frakcioniranje je naglašenije pri nižim temperaturama i maleno pri visokim temp.
- **identificiranje procesa**
 - npr. frakcioniranje ugljika u hranidbenom lancu - omogućava donošenje zaključaka o prehrani fosilnih sisavaca na temelju proučavanja omjera stabilnih izotopa u njihovim kostima
- **obilježivači (traseri)** - istog smisla kao i radiogeni izotopi
 - npr. izotopni omjeri kisika u magmatskim stijenama mogu dati informacije o asimilaciji materijala kore

9

Kako izraziti podatke o stabilnim izotopima?



Izotopni zapis kisika za gornji mezozoik i kenozoik na temelju analiza ljuštura tropskih/suptropskih fosila i mikrofosila - uobičajen alat za analizu klimatskih zbivanja u geol. prošlosti.

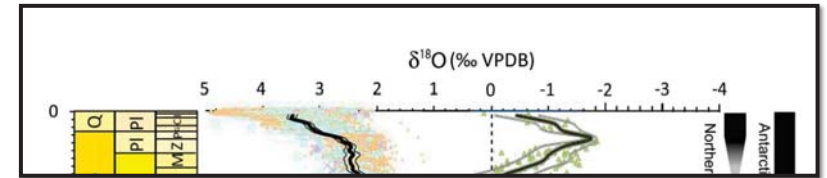
Izvor: Gradstein et al. (2012).

10

Kako izraziti podatke o stabilnim izotopima?

- tri različita načina notacije (označavanja) kako bi se matematički izrazilo stupanj izotopne frakcionacije stabilnih izotopa:

(a) delta notacija: $\delta = [(R_{uzorak} - R_{standard})/R_{standard}] \times 1000$



(b) faktor frakcioniranja: $\alpha_{A-B} = R_A/R_B$

(c) korištenje Δ vrijednosti: Δ_{A-B}

11

Delta (δ) notacija

- najčešći način prikaza podataka o stabilnim izotopima
- razlozi:
 - nije praktično koristiti apsolutne omjere izotopa (R_A/R_B)
 - sama vrijednost navedenog omjera obično se razlikuje tek na trećem ili četvrtom decimalnom mjestu
- izotopni omjer u uzorku uspoređuje se s istim omjerom izotopa u standardu

odnosno $\delta = [(R_{uzorak} - R_{standard})/R_{standard}] \times 1000$

$\delta = [(R_{uzorak}/R_{standard}) - 1] \times 1000$

R = omjer (ratio) je izmjereni omjer TEŠKOG/LAKOG izotopa
- pr: D/H, ¹³C/¹²C, ¹⁵N/¹⁴N, ¹⁸O/¹⁶O

Delta ustvari uspoređuje omjer teškog/lakog izotopa u uzorku s omjerom teškog i lakog izotopa u standardu! Izražava se u promilima (‰, dio od 1000), zato što se radi o jako malenom broju!

12

- **delta (δ) notacija** = brojčana vrijednost koja pokazuje koliko je odstupanje vrijednosti **R našeg uzorka od standarda** izraženo u **dijelovima od tisuću (promili; ‰)**
- ako je izotopni omjer R u našem uzorku **isti** kao u standardu, tada vrijedi:

$$R_{\text{uzorak}}/R_{\text{standard}} = 1 \text{ odnosno } \delta = 0 \text{ ‰}$$

- primjer: vrijednost $\delta^{18}\text{O}$ od **+10.0** znači da je uzorak **obogaćen teškim** izotopom odnosno izotopom ^{18}O u odnosu na standard za 10 dijelova od 1000, dok vrijednost -10.0 da je osiromašen teškim izotopom za istu vrijednost
- za uzorke s **pozitivnom** delta notacijom kaže se da su **izotopno teži** (obogaćeni težim izotopom u odnosu na standard), a oni s **negativnom** vrijednošću da su **izotopno lakši od standarda**

13

- standardi - **dogovor** među laboratorijima:
 - vodik i kisik - Standard Mean Ocean Water (SMOW); noviji: V-SMOW
 - kredni marinski belemnit iz Peedee formacije (PDB) u Južnoj Karolini (SAD) - nekada i $\delta^{18}\text{O}$, danas još za $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$
 - u praksi svaki laboratorij razvija vlastite standarde, koji se zatim kalibriraju u odnosu na univerzalne

Izotop	Omjer koji se mjeri	Standard	Omjer R za referentni standard
^2H (D)	$^2\text{H}/^1\text{H}$ (D/H)	V-SMOW: "Vienna-Standard Mean Ocean Water"	1.5575×10^{-4}
^{13}C	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	V-PDB: Vienna-PeeDee Belemnite	1.1237×10^{-2}
^{15}N	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	N_2 -atm: atmosferski plin	3.677×10^{-3}
^{18}O	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	V-SMOW V-PDB	2.0052×10^{-3} 2.0672×10^{-3}
^{34}S	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	CDT: troilit (FeS) iz Canyon Diablo meteorita	4.5005×10^{-2}

14

Mala digresija: koji su uzroci varijacije udjela stabilnih izotopa?

- **Ureyev aksiom:** "Teški izotopi koncentriraju se u tvarima u kojima dolazi do najčvršćeg vezivanja elementa."
- Ako je Urey u pravu, to znači da bi stavke poput:
 - jačine veze
 - mase elementa, izotopa ili atoma
 - brzina kemijskih reakcija (kemijsko ponašanje)
 - svojstva sustava (zatvoreni vs. otvoreni)
 - itd...

trebale imati utjecaj i na raspodjelu stabilnih izotopa u materijalima u kojima ih mjerimo te bi se njima morala moći objasniti varijacija sastava stabilnih izotopa (npr. varijacija parametra δ).

Da vidimo...

15

Kemijska svojstva za sve elemente su uglavnom određena brojem i konfiguracijom elektrona...

- pazi: znamo da izotopi imaju ISTE brojeve i konfiguracije elektrona...
- vrijedi i za stabilne izotope = **svi stabilni izotopi** nekog elementa imat će **ista kemijska svojstva**

- u prijevodu: $^{13}\text{CO}_2$ je kemijski identičan spoju $^{12}\text{CO}_2$

No, po definiciji, izotopi se **razlikuju po broju neutrona (N)** koje posjeduju odnosno **po svojoj masi!**

- PITANJE: **Kakav je utjecaj mase na varijaciju zastupljenosti izotopa?**
- ODGOVOR: **Razlike u masi** izravno utječu na **kemijsko PONAŠANJE** u reakcijama ili unutar smjesa.

16

Utjecaji mase na ponašanje stabilnih izotopa

(1) utjecaj na brzine pri kojima se odvijaju reakcije

- lakši izotopi = brže reagiraju
- ako su u kemijsku reakciju uključeni različiti izotopi, postojati će razlike u odvijanju reakcije u različitim fazama

(2) utjecaj na fizičko-kemijska svojstva molekula sastavljenih od različitih izotopa

- izotopni sastav molekula utječe na svojstva kao što su tlak pare, temperatura vrelišta, temperatura smrzavanja i taljenja...
- primjer: voda - velike, mjerljive i značajne razlike između molekula vode sastavljenih od različitih izotopa

17

Karakteristična fizička svojstva molekula H_2^{16}O , D_2^{16}O , H_2^{18}O

(iz Hoefs 1973, 1997)

SVOJSTVO	H_2^{16}O	D_2^{16}O	H_2^{18}O
Gustoća (20°C, u g cm ⁻²)	0.997	1.1051	1.1106
Temperatura najveće gustoće (°C)	3.98	11.24	4.30
Talište (@760 Torr, u °C)	0.00	3.81	.028
Vrelište (@760 Torr, u °C)	100.00	101.42	100.14
Tlak pare (@100°C, u Torr)	760.00	721.60	758.07
Viskozitet (@20°C, u centipoise-ima)	1.002	1.247	1.056
Molarni volumen (@20°C, u cm ³ /mol)	18.049	18.124	18.079

18

Ukratko...

- **snaga veza proporcionalna** je masi izotopa, tako da će izotop s većom biti **čvršće** vezan u molekuli
- molekule s **težim** izotopima biti će **stabilnije** nego one s lakšim izotopima, ali će imati **manju brzinu difuzije** (sporije će difundirati)
- **slijedi da će djelomičnim isparavanjem nekog volumena tekućine dolaziti do povišenja koncentracije lakšeg izotopa u plinovitoj fazi**
- **razlike u masi** - utječu i na **brzine** reagiranja izotopa
- lakši izotopi = brže reakcije → dovodi do težih (viših) δ vrijednosti u preostalom materijalu (reaktantu) u odnosu na produkt reakcije

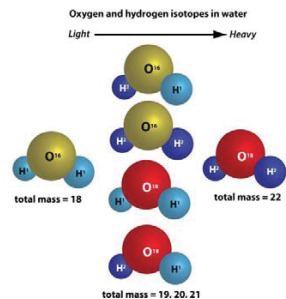
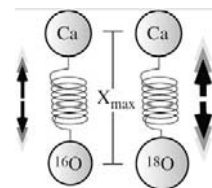
ZAKLJUČNO:

razlika u masi izotopa utječe na brzine odvijanja reakcija i dovodi do **IZOTOPNE FRAKIONACIJE** odnosno **preraspodjele izotopa**

19

Frakcioniranje stabilnih izotopa

- frakcioniranje koje je ovisno o masi, a ne o kemijskim svojstvima
- slikovito objašnjenje: mehanički princip opruge
- frekvencija titranja ovisi o masi samoga tijela: tijelo teže = oscilacije sporije
- isti princip = ponašanje atoma u molekulama → kemijske veze ponašaju se poput opruga
- primjer: molekula H_2O
 - teži izotop vežemo u molekulu → usporavanje termalnih vibracija O-H veze i njezina istežanja → smanjenje unutarnje energije cijele molekule
 - prisutnost težeg izotopa (svejedno: ^2H u $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ ili ^{18}O u $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$) malo mijenja termodinamička i kinetička svojstva molekule vode
 - posljedica: preraspodjela "različitih" molekula vode između koegzistirajućih faza (npr. tekuće i plinovite) što dovodi do blage frakcionacije izotopnih omjera između tih koegzistirajućih faza



- *Dodatno - zgodan filmić o frakcionaciji:*
<https://www.youtube.com/watch?v=v0dgJ4JMNrE>

20

- **praćenje fizičkih procesa u prirodi** koji dovode do frakcioniranja stabilnih izotopa = glavna svrha njihova proučavanja
- tri različita načina na koje se u prirodi odvija frakcioniranje izotopa:
 - (1) kroz reakcije izotopne izmjene (pr. razmjena kisika između kvarca i magnetita)
 - frakcioniranje je kontrolirano jačinom veze i slijedi opće pravilo da lakši izotopi čine slabije veze nego teži
 - (2) kroz kinetičke procese - odražava se kroz reaktivnosti izotopa
 - (3) fizičko-kemijskim procesima
 - primjeri: evaporacija i kondenzacija, taljenje, kristalizacija i difuzija

21

Kvantificiranje izotopne frakcionacije

- tri različita načina notacije (označavanja) kako bi se **matematički izrazilo stupanj izotopne frakcionacije stabilnih izotopa**:

$$(a) \text{ delta notacija: } \delta = [(R_{\text{uzorak}} - R_{\text{standard}}) / R_{\text{standard}}] \times 1000$$

→ ovo smo već opisali!

Ostaju nam:

$$(b) \text{ faktor frakcioniranja: } \alpha_{A-B} = R_A / R_B$$

$$(c) \text{ korištenje } \Delta \text{ vrijednosti: } \Delta_{A-B}$$

22

Faktor frakcioniranja, α_{A-B}

- opisuje se distribucija stabilnih izotopa između koegzistirajućih faza A i B

$$\alpha_{A-B} = R_A / R_B$$

R - omjer teškog vs. lakog izotopa u fazi koja je navedena u indeksu

- primjer: frakcionacija izotopa kisika ^{18}O i ^{16}O između kvarca i magnetita

$$\alpha_{\text{qz-mt}} = (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{qz}} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{mt}}$$

- pri izračunu faktora frakcioniranja koriste se koncentracije
- raspon vrijednosti za α_{A-B} obično iznosi od 1.0000 do 1.0040 za anorganske procese, nešto je viši kod bioloških procesa frakcionacije
- moguće vrijednosti α_{A-B} :
 - $\alpha_{A-B} = 1$ → NEMA frakcioniranja
 - $\alpha_{A-B} > 1$ → u preostalom materijalu (reaktantu, supstratu) je veća količina **teškog** izotopa nego prije početka reakcije
 - $\alpha_{A-B} < 1$ → u preostalom materijalu (reaktantu, supstratu) je veća količina **lakog** izotopa nego prije početka reakcije

23

Veza između α_{A-B} i delta (δ) notacije

- već smo spomenuli razloge: nije praktično koristiti apsolutne omjere izotopa (R_A/R_B) + sama vrijednost α_{A-B} obično se razlikuje tek na trećem ili četvrtom decimalnom mjestu
- bitni matematički odnosi:

$$\alpha_{AB} = R_A / R_B$$

$$\alpha_{AB} = (1000 + \delta_A) / (1000 + \delta_B)$$

$$\delta_A = ((R_A/R_S) - 1) \times 1000$$

Slijedi izvod:

$$\alpha_{A-B} = \frac{[(R_A/R_S) - 1] \times 1000 + 1000}{[(R_B/R_S) - 1] \times 1000 + 1000}$$

$$= \frac{(1000 \times R_A / 1000 \times R_S)}{(1000 \times R_B / 1000 \times R_S)}$$

$$= R_A / R_B = (1000 + \delta_A) / (1000 + \delta_B)$$

Dobili smo dva alternativna načina izračuna parametra alfa!

24

Treća opcija izražavanja frakcionacije: korištenje simbola Δ za usporedbu vrijednosti δ za koegzistirajuće supstance

- može se izvesti iz bilo kojeg od prethodno navedenih sustava notacije
- cijeli niz veza i izvoda
- bitno zapamtiti:
- izraz koji pokazuje vezu između faktora frakcioniranja za koegzistirajuće minerale, njihovih δ vrijednosti izraženih u odnosu na standard i parametra Δ:

$$1000 \ln \alpha_{A-B} \approx \delta_A - \delta_B = \Delta_{A-B}$$

Kisik kao predstavnik stabilnih izotopa

- tri stabilna kisikova izotopa: ¹⁶O = 99.763%, ¹⁷O = 0.0375% i ¹⁸O = 0.1995% (Rollinson, 1993)
- ¹⁸O/¹⁶O - omjer koji se uobičajeno utvrđuje u izotopnim istraživanjima
- δ-vrijednost računa se pomoću jednadžbe:

$$\delta^{18}O\text{‰} = \left[\frac{{}^{18}O/{}^{16}O_{\text{uzorak}} - {}^{18}O/{}^{16}O_{\text{standard}}}{{}^{18}O/{}^{16}O_{\text{standard}}} \right] \times 1000$$

- standardi u upotrebi:
 - niskotemperaturna geotermometrijska mjerenja - PDB standard (belemnit iz kredne Peedee formacije (Južna Karolina))
 - ostala mjerenja - u odnosu na koncentracije u standardnoj prosječnoj oceanskoj vodi odnosno *Standard Mean Ocean Water* (SMOW)
 - SMOW - prvotno predstavljao hipotetski uzorak vode s kisikom i vodikom izotopnim omjerima sličnima onima u standardnoj oceanskoj vodi
 - danas se distribuira i za istraživanja koristi V-SMOW (Vienna-SMOW) standard Agencije za atomsku energiju u Beču
- V-SMOW i PDB vrijednosti vezane su izrazom (Rollinson, 1993):

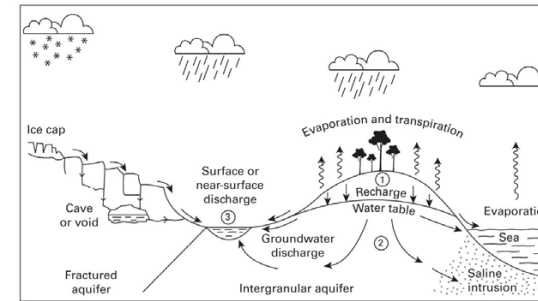
$$\delta^{18}O_{V-SMOW} = 1.03091 \delta^{18}O_{PDB} + 30.01$$

i

$$\delta^{18}O_{PDB} = 0.97002 \delta^{18}O_{V-SMOW} - 29.98$$

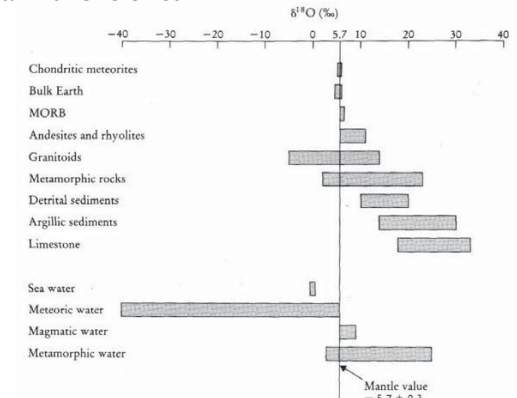
Kružni tok kisika u prirodi

- kružni tok vode - kontrolira dinamiku kisika i njegovih izotopa
- evaporacija i kondenzacija - rezultiraju predvidivim varijacijama u izotopnom sastavu vode
- molekularni plinoviti kisik O₂ - čini oko 21% plinovite Zemljine atmosfere
- dinamika O₂ može se pratiti u metaboličkom kontekstu - fotosinteza = glavni izvor molekularnog O₂, respiracija = glavni proces konzumacije O₂ → praćenje globalne ravnoteže između ovih dvaju procesa
- kisik - ujedno konstituent molekule CO₂
- kisik u organskoj tvari dijelom je izmjenjiv s onim u vodi iz okoliša



Varijacije δ¹⁸O u prirodi

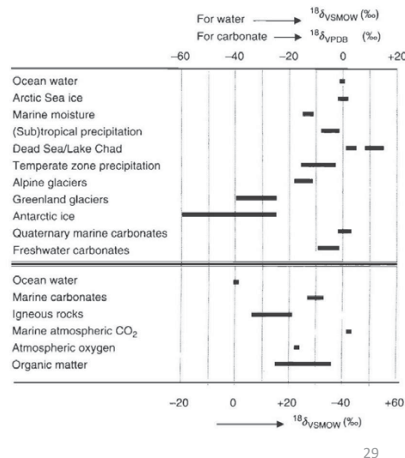
- δ¹⁸O za Zemljin plašt iznosi 5.7±0.3‰ = konstanta vrijednost kroz Zemljinu prošlost (opažene varijacije koje ukazuju na izotopnu heterogenost plašta)?
- većina granita, metamornih stijena i sedimenata - obogaćena δ¹⁸O u odnosu na vrijednost δ¹⁸O plašta
- meteorska i morska voda - osiromašene δ¹⁸O
- litosfera + voda = komplementarni δ¹⁸O rezervoari



Prirodni rezervoari izotopa kisika i varijacije δ¹⁸O vrijednosti (preuzeto iz Rollinson, 1993).

Prirodne varijacije ^{18}O vezane uz hidrološki ciklus

- oceanski - najveći globalni rezervoar vode
- varijacija $\delta^{18}\text{O}$ u površinskom sloju: +0.5 i -0.5‰.
- tropska područja - pozitivnije vrijednosti su uzrokovane snažnom evaporacijom
- polarna područja - negativnije vrijednosti potječu od topljenja izotopno lakšeg snijega i leda
- oceanska vodena para - prosječne $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti oko -12 do -13‰ = dijelom posljedica kinetičke frakcionacije
- globalne varijacije $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti u oborinama u globalnom mjerilu vrlo velike



Opći pregled $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ varijacija u prirodnim materijalima. Rasponi su indikativni za većinu prikazanih materijala (preuzeto iz Mook, 2006).

29

Prirodne varijacije ^{18}O vezane uz hidrološki ciklus

- moгуće kvantitativno razlikovati nekoliko različitih utjecaja na $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti:
 1. utjecaj geografske širine - snižavanje $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti s povećanjem širine
 2. kontinentalni utjecaj - $\delta^{18}\text{O}$ postaju sve negativnije kako oborine sve više ulaze nad kopno
 3. utjecaj nadmorske visine - smanjenje $\delta^{18}\text{O}$ u oborini s povećanjem nadmorske visine
 4. utjecaj izmjene godišnjih doba (u područjima s umjerenom klimom) - vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ postaju negativnije tijekom zime
 5. utjecaj količine - negativnije $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti u kiši prilikom jakih oluja
- umjerene klime - varijacija $\delta^{18}\text{O}$ u površinskim vodama ovisi o godišnjim dobima, pokazuje relativno visoke vrijednosti u ljetnom razdoblju
- evaporacija, posebno u tropskim i semi-aridnim područjima, uzrokuje obogaćenje ^{18}O u površinskim vodama

30

Literaturni i grafički izvori (radni popis):

Gradstein et al. (2012): *The Geologic Time Scale 2012*. Elsevier. 1176 p.

Gill, R. (2015): *Chemical Fundamentals of Geology and Environmental Geoscience*. Wiley. 288 p.

Rollinson...
Mook...

Dawson et al. (2006): *Isotope Biogeochemistry - course materials*
<https://nature.berkeley.edu/classes/espm-c220/>

31

Kvantitativna i izotopna geokemija (13)

Termodinamika (1)

Uvod

- **energija** – centralni pojam u praćenju procesa koji se odvijaju u različitim geološkim sustavima
 - subatomska do planetarno mjerilo



2

Zašto je praktično procese promatrati sa stanovišta energije?

- energija = nešto mjerljivo što relativno lako kvantificiramo
 - promjene energije – mogu se pratiti i bilježiti
- termodinamika → cilj: razumjeti **zašto** i **kada** dolazi do pojedinih reakcija kojima dolazi do promjene energije
- slikovita usporedba:
 - ekonomija – analiza razmjene finansijskih sredstava u međunarodnoj trgovini
 - termodinamika = "ekonomija" geoloških procesa i reakcija koje oni podrazumijevaju
- termodinamički koncepti – često prilično **apstraktni**, ali za potrebe razumijevanja kemijskih reakcija i ravnoteže u geološkom smislu može se napraviti dosta pojednostavljen pregled osnova termodinamike
- prednost termodinamičkog pristupa kompleksnim geološkim problemima: omogućava da iz njih izvučemo nekoliko **jednostavnih temeljnih načela** na kojima zatim možemo zasnovati shvaćanje funkcioniranja Zemlje

3

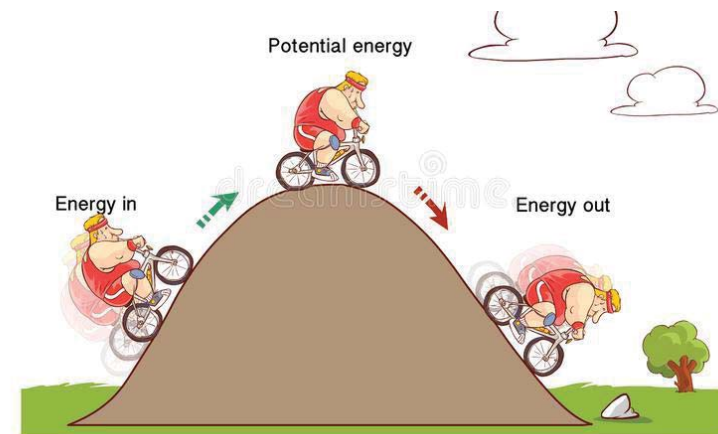
Energija u mehaničkim sustavima

- podsjetnik na dobro poznate oblike energije - da bismo lakše razumjeli koncept energije i njezinog transfera u (geo)kemijskim sustavima
- mehanika: energija nekog tijela = mogućnost da izvrši određeni rad
- rad = kretanje koje je suprotno usmjereno od djelovanja neke sile; opiranje djelovanju sile
- rad – najčešće podrazumijeva pomak tijela s jednog položaja na drugi, protivno djelovanju nekog oblika fizičkog otpora (trenje, gravitacija, elektrostatske sile itd.) → može se definirati kao:

$$W [J] = F[N = \text{kgms}^{-2}] \times s [m]$$

4

- dvije osnovne vrste energije u mehanici: kinetička i potencijalna



5

- **kinetička energija**

- energija koju neko tijelo posjeduje zbog vlastitog **kretanja**
- sustavi koji posjeduju kinetičku energiju vrše neki rad svojim kretanjem
- aritmetički izraz koji opisuje kinetičku energiju E_k koju posjeduje tijelo mase m koje se kreće brzinom v glasi:

$$E_k = \frac{1}{2} mv^2 \quad [J = \text{kg} \times (\text{ms}^{-1})^2]$$

- proizlazi: tijelo veće mase - posjeduje veću kinetičku energiju = može proizvesti veći rad
- geološki primjer vezan uz kinetičku energiju odnosno brzinu:
 - rijeka koja se brzo kreće moći će transportirati veću količinu materijala nego spora rijeka



6

- **potencijalna energija**

- energija koju posjeduje tijelo koje se nalazi u nekom **gravitacijskom polju** → samim svojim položajem unutar takvog polja ono može vršiti određeni rad
- geološki (više inženjerski) primjer:
 - voda koja se zadržava iza brane neke hidroakumulacije ima vrlo veliku potencijalnu energiju – pod utjecajem Zemljinog gravitacijskog polja, ona bi se normalno kretala "nizbrdo" do razine mora, no brana sprečava takvo ponašanje
 - činjenica: kontrolirano nizvodno kretanje te vodene mase pod utjecajem gravitacije može se iskoristiti za pokretanje turbina u hidrocentrali i stvaranje električne energije → to pokazuje da je voda iza brane imala potencijal da izvrši rad = dakle, takva "mirna" voda također posjeduje energiju



7

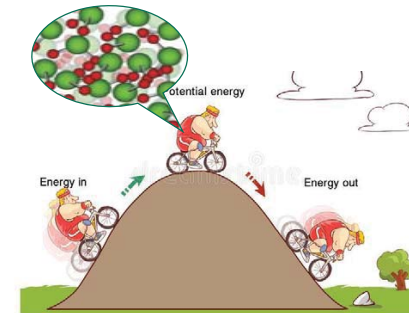
- aritmetički izraz za potencijalnu energiju E_p nekog tijela mase m koje se nalazi na visini h iznad površine Zemlje glasi:

$$E_p = m \times g \times h$$

- važan aspekt potencijalne energije – vezan uz **položaj "površine"** odnosno nivoa **od kojeg se mjeri visina h**
 - može biti morska razina, neka hipotetska visina na kojoj se nalazimo itd.
- zašto je to važno napomenuti:
 - proizlazi da potencijalna energija nije nešto što možemo izraziti kao **apsolutni** podatak jer ne posjedujemo univerzalnu referentnu vrijednost → vrijednost koju ćemo dobiti prethodno navedenom formulom uvelike će ovisiti o korištenom **referentnom okviru** za naš promatrani sustav = **analogija** koja će se pojaviti i u **kemijskim sustavima** koji su ustvari nama ovdje interesantni
- upravo ta činjenica potrebe postojanja referentnog okvira unutar kojeg promatramo promjene energije nam je glavni problem u termodinamici jer želimo pratiti **promjene** energije

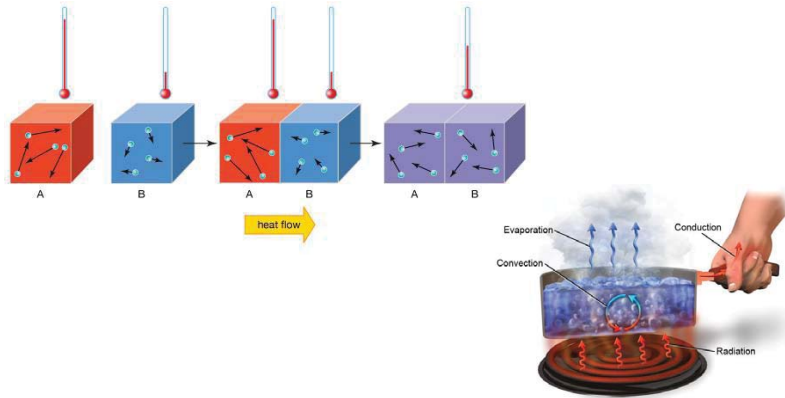
8

- općenito vrijedi: tijelo posjeduje kinetičku i potencijalnu energiju uslijed svojeg ukupnog kretanja i položaja
- još jedan dodatni doprinos ukupnoj energiji koju posjeduje tijelo – **interni** (unutarnji) doprinos
- interni doprinos = ukupna **energija kretanja atoma i molekula unutar** promatranog tijela koji stalno vibriraju, rotiraju i (u slučaju tekućine i plinova) kreću se unutar mase tijela
- unutarnja komponenta energije = "agregat" kinetičke energije svih atoma i molekula = **entalpija** tog tijela



9

- entalpija – blisko vezana uz koncept topline
- toplina – jedan od mehanizama putem kojeg se entalpija može prenijeti s jednog tijela na drugo
- zagrijavanje tijela – samo povišenje kinetičke energije atoma i molekula od koji se ono sastoji, čime se podiže entalpija tijela kao cjeline



10

Termodinamički aspekt energije i ponašanja sustava

- mehanički sustavi koji nas okružuju – prilično evidentno teže evoluciji u smjeru **smanjenja** ukupne **potencijalne** energije
 - potencijalna energija koja se oslobađa na takav način javlja se kao energija u nekom drugom obliku
 - primjer: voda uvijek teče "niz" reljef → potencijalna energija prelazi u kinetičku energiju njezinog kretanja
- termodinamika - podrazumijeva pristup utemeljen na promjeni sadržaja topline → bavi se **prijenosom energije**
- prirodni procesi – kontinuirano pretvaraju energiju iz jednog oblika u drugi
- vrijedi **prvi zakon termodinamike (zakon očuvanja tvari i energije):** energija se ne može stvoriti, uništiti ili izgubiti u procesima, već samo dolazi do promjene njezina oblika

11

- matematički oblik prvog zakona termodinamike:

$$\Delta E = Q - W$$

*E = unutarnja energija sustava
Q, dq = toplinski tok
W = rad koji vrši promatrani sustav*

- odnosno

$$dE = dq - dW$$

- ono što je ključno za geološke sustave: može dolaziti do nastanka novih minerala, promjene agregatnih stanja, ali energija (zatvorenog) sustava se nikada ne mijenja

- rad se može izraziti i kao: $dW = P \times dV$

*P = vanjski tlak koji djeluje na promatrani sustav
dV = promjena volumena sustava*

- petrološki primjer važnosti rada:

- parcijalno taljenje plašta i kretanje materijala prema površini Z. → promjena volumena (gustoće) → uzgon → put prema površini - cijelo vrijeme deformacija stijena kroz koje magma prolazi ili u koje intrudira (=izvršeni rad)

- slijedi da prvi zakon termodinamike možemo zapisati na drugi način, koristeći promjenu volumena ovisnu o tlaku, pa on glasi:

$$dE = dq - PdV$$

- dobiven alternativni izraz koji nam vezuje unutarnju energiju s toplinom i količinom rada koji vrši sustav uslijed promjene volumena

12

- termodinamika omogućava da na vrlo sličan način kako promatramo mehaničke procese vizualiziramo i one kemijske
- reakcije u kemijskim ili geološkim sustavima – odvijaju se zbog postojanja **razlike u energiji** koju nazivamo **(Gibbsova) slobodna energija ((Gibbs) free energy, G)** između reaktanata i produkata reakcije
 - značaj slobodne energije u kemijskim sustavima – može se **usporediti** sa **potencijalnom** energijom u mehaničkim sustavima → **kemijska reakcija** napreduje u smjeru koji dovodi do **ukupnog smanjenja slobodne energije**
 - tako oslobođena energija pojavljuje se u nekom drugom obliku (baterija: struja, goruće drvo: svjetlost i toplina...)

- izraz za **Gibbsovu slobodnu energiju** na specifičnom tlaku i temperaturi:

$$G = H - TS$$

*G = Gibbsova slobodna energija
H = entalpija (ili sadržaj topline)
T = temperatura u kelvinima
S = entropija (najjednostavnije: "nasumičnost", kaotičnost – randomness)*

- parametar Gibbsove energije idealan je za petrologe i geokemičare – zato što varira kao funkcija tlaka, temperature i kemijskog sastava = najbitnije varijable u prirodi

13

- postizanje ravnoteže u nekom sustavu ovisit će o samom **unutarnjem uređenju** sustava (reakcija) koji promatramo
 - entalpija (H) - bitna karakteristika sustava → toplina
 - entropija (S) - druga bitna karakteristika koja opisuje unutarnje uređenje sustava (tvari)
- razlog važnosti navedenih svojstava sustava: **drugi zakon termodinamike** = svi spontani procesi težit će **povišenju entropije** odnosno postizanju stanja sa jačim unutarnjim "neredom", osim ako u sustav ne uvodimo energiju kako bismo povećali njegovo unutarnje uređenje
- dakle: povišenje entropije = spontani proces, mora se uvesti energija da bi se uveo red
- geološki primjer entropije: spontano trošenje granita
 - minerali s uređenom strukturom (=niskom entropijom) raspadaju se na topive vrste kao što su Na⁺, K⁺ i Si(OH)₄ → raspršuju se u okoliš (= "nered")
 - tek dodatkom energije (npr. unutarnja Z. energija u vidu nekog magmatskog ili metamorfnog procesa) te kemijske vrste mogu opet doći u situaciju da počnu nanovo izgrađivati neke nove mineralne faze odnosno da se počne stvarati "uređeniji" sustav (s manjom entropijom)

14

- jedan od matematičkih prikaz entropije (S):

$$dS = dq / dT$$

*dT = promjena temperature
dq = toplinski tok*

- entropiju možemo kvantificirati u obliku promjene sadržaja topline u odnosu na promjenu temperature
- primjer:
- entropija i unutarnja uređenost različitih agregatnih stanja vode pri standardnim uvjetima (25°C i 1 atm)
 - entropija tekuće vode = 69.9 Jmol⁻¹K⁻¹
 - entropija vodene pare = 188.7 Jmol⁻¹K⁻¹
 - *Prema kojem stanju će težiti sustav?*

15

- iz izraza za Gibbsovu slobodnu energiju proizlazi da je entalpija (H) drugi važan koncept u termodinamici - odnosi se na sadržaj topline u sustavu
- entalpija se može izraziti i preko unutarnje energije i promjene volumena:

$$H = E + PV \text{ odnosno } dH = dE + PdV$$

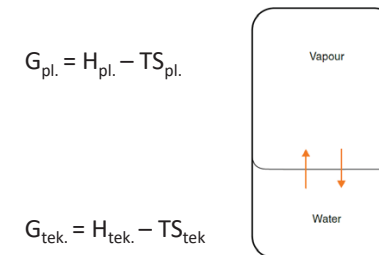
- češće ćemo ipak (u kontekstu kemijskih reakcija) entalpiju promatrati kao promjenu sadržaja topline između reaktanata i produkata u nekom reverzibilnom procesu:

$$\Delta H = H_p - H_R$$

- ΔH - važan parametar u geokemiji jer odražava koliko je energije utrošeno ili oslobođeno prilikom reakcija (endotermna vs. egzotermna reakcija)

16

- veza entropije, entalpije i slobodne energije
- promotrimo vrlo **jednostavan** sustav - **tekuću vodu i vodenu paru** koje mogu istovremeno postojati u ravnotežnom odnosu



- ravnoteža znači: $G_{pl.} = G_{tek.}$
- važna karakteristika obiju reakcija = **negativan** znak ispred entropije
 - značenje: vodena para može imati veću entropiju (S) i višu entalpiju (H) nego tekuća voda, a u konačnici opet imati istu vrijednost Gibbsove slobodne energije → uvjet koji mora biti zadovoljen da bi obje faze bile u ravnoteži

17

Table of Thermodynamic Data of Selected Species at 1 atm and 25 °C

- lakše razumijevanje značaja negativnog predznaka: ako malo drugačije napišemo izraz koji povezuje entalpiju, entropiju i slobodnu energiju:

$$H = G + TS$$

- vidljivo da se **entalpija** sastoji od **dvije** komponente:
 - G** - dio koji se potencijalno može **osloboditi** odvijanjem kemijske reakcije = zato se zove "slobodna" energija = **mjera nestabilnosti sustava**
 - TS** - dio **bespovratno** vezan u unutarnju neuređenost faze na temperaturi T - ne može se vratiti djelovanjem kemijskih reakcija
- vidljivo koliki je značaj unutarnje neuređenosti faze na kemijske/geološke procese!!!

Isječak tablice sa termodinamskim podacima za odabrane spojeve i vrste.
Izvor: Ryan (2014)

Species	State	Name	H (kJ/mol)	S (J/mol K)	G (kJ/mol)	Source/Comment
Al ³⁺	aq	aluminum ion	-531.4	-321.7	-485.3	Dean (1979)
Al ₂ O ₃	s	γ-corundum	-1656.9	59.8	-1562.7	Dean (1979)
Al ₂ O ₃	s	α-corundum	-1675.3	50.9	-1582.0	Dean (1979)
Al(OH) ₃	s	gibbsite	-1281.4	70.1	-1143.7	Dean (1979)
AlOOH	s	boehmite	-987.4	48.4	-912.7	Dean (1979)
AlOOH	s	diaspore	-1000.0	35.3	-920.5	Dean (1979)
Al ₂ Si ₂ O ₆ (OH) ₂	s	halloysite	-4079.8	203.3	-3759.3	Dean (1979)
Al ₂ Si ₂ O ₆ (OH) ₂	s	kaolinite	-4098.6	202.9	-3778.2	Dean (1979)
Al ₂ (SO ₄) ₃	s	aluminum sulfate	-3435.1	239.3	-3506.6	Dean (1979)
H ₂ AsO ₄ ¹⁻	aq	dihydrogen arsenate ion	-909.6	117.2	-753.3	Dean (1979)
HAso ₄ ²⁻	aq	hydrogen arsenate ion	-906.3	-1.7	-714.7	Dean (1979)
As ₂ O ₃	s	arsenolite	-657.0	107.4	-576.0	Dean (1979)
As ₂ S ₃	s	realgar	-71.3	63.5	-70.3	Dean (1979)
As ₂ S ₅	s	orpiment	-169.0	163.6	-168.4	Dean (1979)
FeAsS	s	arsenopyrite	-41.8	121.3	-50.2	Dean (1979)
Ba ²⁺	aq	barium ion	-537.6	9.6	-560.7	Dean (1979)
BaCO ₃	s	witherite	-1216.3	112.1	-1137.6	Dean (1979)
BaSO ₄	s	barite	-1473.2	132.2	-1362.3	Dean (1979)
C	s	diamond	1.9	2.4	2.9	Dean (1979)
C	s	graphite	0	5.7	0	Dean (1979)

Environmental and Low Temperature Geochemistry, First Edition. Peter Crowley Ryan.
© 2014 Peter Crowley Ryan. Published 2014 by John Wiley & Sons, Ltd.
Companion Website: www.wiley.com/go/ryan/geochemistry

18

20

Digresija: Ukratko o mjernim jedinicama

- entalpija, entropija, slobodna energija – ekstenzivne varijable = njihova vrijednost ovisi o količini prisutnog materijala odnosno o veličini promatranog sustava
 - podsjetnik: *intenzivna svojstva – ona koja ne ovisi o veličini sustava*
- podaci o entalpiji i entropiji – daju se u sklopu **tablica termodinamičkih podataka** koje se dobivaju **eksperimentalno** → "gotovi" podaci koji se koriste u proračunima
- jedinice u kojima se izražavaju entropija i entalpija u takvim tablicama – uvijek se odnose na količinu **jednog mola** (SI kratica – mol) promatrane tvari
 - dakle, govori se o **molarnim entalpijama i entropijama, te molarnoj slobodnoj energiji** → jedinice: G i molarna entalpija = J mol⁻¹, molarna entropija = JK⁻¹mol⁻¹
- najprikladnije jedinice za izražavanje molarnog volumena – 10⁻⁶m³mol⁻¹ (=cm³mol⁻¹ – jedinica korištena u starijoj literaturi)
- temperatura se uvijek izražava u kelvinima (K)
- kelvin = isti raspon jednog stupnja kao i kod °C, ali skala počinje na temperaturi apsolutne nule (-273.15°C), a ne na ledištu vode (0°C)
- SI jedinica tlaka = Pa (pascal)

19

Promjene slobodne energije

- zbog razloga navedenih kod potencijalne energije (postojanje različitih referentnih okvira promatranja sustava), apsolutne brojčane vrijednosti G nemaju značaj
- za razumijevanje hoće li doći do **odvijanja** neke **reakcije** i u kojem **smjeru**, ono što nas zanima je **promjena slobodne energije, ΔG**
 - reakcija može biti dvosmjerna, zato se između reaktanata i produkata stavlja simbol dvostruke strelice
- dogovorno se promjena Gibbsove slobodne energije izražava u smislu tzv. napredujuće reakcije (*forward r.*) koja se odvija od reaktanata prema produktima:

$$\Delta G = G_p - G_R$$

- odnosno:

$$\Delta G = (H_p - TS_p) - (H_R - TS_R) = (H_p - H_R) - T(S_p - S_R) = \Delta H - T\Delta S$$

21

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

- ΔH - uložena toplina po molu tvari koja je potrebna za odvijanje reakcije u smjeru od reaktanata prema produktima = toplina odnosno entalpija reakcije
- značaj različitih vrijednosti ΔH za napredujuću reakciju:
 - negativan ΔH = reakcija je egzotermna (oslobađa toplinu)
 - pozitivan ΔH = reakcija je endotermna (zahtjeva dodatak topline, apsorbira toplinu)
- ΔS - promjena entropije sustava
- vrijednosti za H i S za svaku fazu mogu se pronaći u tabelarnim prikazima koji se temelje na opsežnim setovima eksperimentalnih podataka → jednostavnim računom dolazi se do vrijednosti ΔG koja omogućava **predviđanje smjera odvijanja reakcije** u proučavanim P-T-X uvjetima
 - negativan ΔG = stabilniji su produkti
 - pozitivan ΔG = stabilniji su reaktanti
- reakcija će napredovati prema $\Delta G = 0$ stanju → **ravnoteža!**

22

- *Kako odrediti hoće li se neka reakcija odvijati spontano?*
- određuje se entalpija reakcije: ΔH^0_R
- odgovara sumi entalpija nastanka (ΔH^0_f) svih reaktanata (u standardnim uvjetima) koja se oduzima od sume entalpija produkata (u standardnim uvjetima)

$$\Delta H^0_R = \sum n_x \times H^0_f (\text{produkti}) - \sum n_x \times H^0_f (\text{reaktanti})$$

*n = stohiometrijski koeficijent ispred svakog reaktanta/produkta
x = produkt ili reaktant*

- entalpije nastanka (*formation*) u standardnim uvjetima - iščitavaju se iz tablica (eksperimentalno utvrđene)
- za elemente u elementarnom stanju $\Delta H^0_f = 0$
 - podsjetnik: reakcija je spontana ako otpušta toplinu = negativan ΔH !

23

- *Kako odrediti stabilnost nekog sustava?*
- određuje se Gibbsova slobodna energija reakcije: ΔG^0_R
- odgovara sumi slobodnih energija nastanka (ΔG^0_f) svih reaktanata (u standardnim uvjetima) koja se oduzima od sume slobodnih energija nastanka produkata (u standardnim uvjetima)

$$\Delta G^0_R = \sum n_x \times G^0_f (\text{produkti}) - \sum n_x \times G^0_f (\text{reaktanti})$$

*n = stohiometrijski koeficijent ispred svakog reaktanta/produkta
x = produkt ili reaktant*

- Gibbsove sl. en. nastanka (*formation*) u standardnim uvjetima - iščitavaju se iz tablica (eksperimentalno utvrđene)
- za elemente u elementarnom stanju $\Delta G^0_f = 0$
 - podsjetnik: produkti su stabilniji ako je negativan ΔG !

24

Kvantitativna i izotopna geokemija (13)

Termodinamika (2)

Ravnoteža u prirodnim sustavima

- osnovno svojstvo svih prirodnih sustava – teže stanju **minimalne** energije = stabilno stanje
- stabilno stanje**
 - ono u kojem tijelo posjeduje minimalnu energiju (meh. sustavi: minimalna potencijalna e., kemijski sust.: minimalna slobodna e.)
- nestabilno stanje**
 - energetsko stanje koje nije održivo i rezultirat će brzom promjenom u stanje minimuma energije
- (ne)stabilnost ovisi o **energetskoj razlici** između nekoliko energetski različitih stanja, ne o apsolutnom iznosu energije

2

- postoje situacije koje nisu karakterizirane minimalnom energijom, ali ipak mogu biti stabilne neko određeno vrijeme
 - uvjet "stabilnosti": da ne dođe do poremećaja sustava odnosno uvođenja energije koja bi uvjetovala promjenu u najstabilnije stanje
- kod takvih sustava govorimo o **metastabilnosti**
 - postojanje određene energetske barijere koja mora biti prevladana da bi sustav prešao u najniže energetsko stanje
 - moramo prvo uložiti (najčešće vrlo malu) određenu količinu energije, da bi zatim sustav postigao minimalnu e. → takvi sustavi **ne prelaze spontano** do stabilnog stanja
- pitanje stabilnosti - vrlo važno u promatranju mineralnih promjena u različitim geološkim uvjetima, bilo da se radi o (pri)površinskim okolišima (= vodeni sustavi) ili visokotemperaturnim (= magmatski i metamorfni)

3

Fazni dijagrami

- uobičajeni način prikaza **stabilnosti mineralnih faza** = fazni dijagrami
- terminologija :
 - sustav** (sistem) = pojam kojim opisujemo bilo koji dio svemira koji je predmet našeg istraživanja; ovisan o mjerilu proučavanja
 - u većini slučajeva sustav se može definirati i kao skup geoloških faza koje su u međusobnoj interakciji
 - pojam sustav često se koristi i u kontekstu većeg broja različitih kemijskih sastava koji nastaju miješanjem dviju krajnjih komponenti, npr: MgO-SiO₂ sustav
 - ovako opisani sustav u petrologiji npr. uključuje sve minerale čiji sastavi leže unutar toga raspona (minerali SiO₂, olivini i pirokseni)

4

Faza

- dio ili dijelovi sustava koji zauzima određeni volumen, a karakteriziran je **uniformnim** kemijskim i fizičkim karakteristikama, po kojima se **razlikuje** od ostatka sustava
- svaki pojedini mineral u stijeni = pojedinačna faza
- oprez: faza može biti i **taljevina** (npr. našdemo staklo ili sitnozrnati matriks u stijeni) i **plinovita komponenta** (npr. našdemo vezikule, prazne ili ispunjene)



Sitnozrnati bazalt s fenokristalima olivina - faze: taljevina (matriks) + olivin (fenokristal) + plagioklas (sivkasti fenokristali)



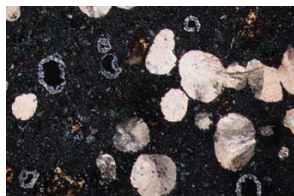
Plovučac: vezikule ukazuju na prisutnost volatila kao zasebne faze

5

- voda – poseban slučaj: može biti otopljena u taljevini ili "vezana" uz OH-minerale = tada se ne računa kao posebna faza; ako su prisutne vezikule, tada znači da je sustav bio zasićen vodom i da je ona bila prisutna kao zasebna faza



Biotitno-muskovitni granit: voda NIJE izdvojena kao zasebna faza



Bazalt s mandulastom teksturom: voda JE BILA prisutna kao zasebna faza

- uobičajeno je faze nazivati njihovim mineralnim imenima: kvarc, kijanit, olivin....
- naime, ključna razlika među pojedinim fazama je njihova kristalografska struktura, a ne kemijski sastav!!!

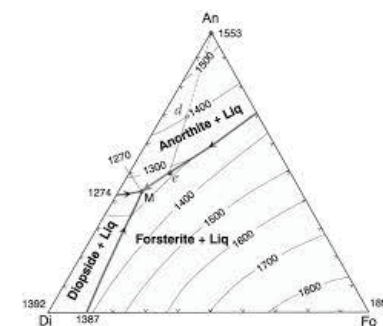
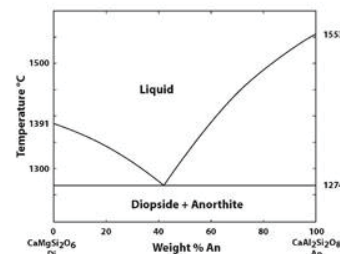
6

Komponenta

- osnovni kemijski konstituenti sustava od kojih su sastavljene različite faze
- komponente sustava obuhvaćaju **minimalan broj kemijskih** (atomskih ili molekulskih) **vrsta** koje su **nužne** kako bi se mogao točno definirati sastav svih faza u promatranom sustavu
- primjeri:
 - kalcit – može se opisati na više načina odnosno sa više kemijskih vrsta
 - a) kao Ca^{2+} i CO_3^{2-}
 - b) kao CaO i CO_2
 - olivin
 - a) kao koncentracije elemenata: Mg, Fe, Si, O
 - b) u formi oksida: MgO , FeO , SiO_2
 - c) u obliku dvaju krajnjih članova: Mg_2SiO_4 , Fe_2SiO_4

7

- kemijske vrste kojima se opisuju komponente - u pravilu tvari koje postoje u prirodi, dok same komponentne nužno ne moraju
- ovisno o broju komponenata, sustavi mogu biti:
 - binarni/dvokomponentni – 2 komponente
 - ternarni/trokomponentni – 3 komponente
 - kvartarni /četverokomponentni – 4 komponente



8

Gibbsovo pravilo faza

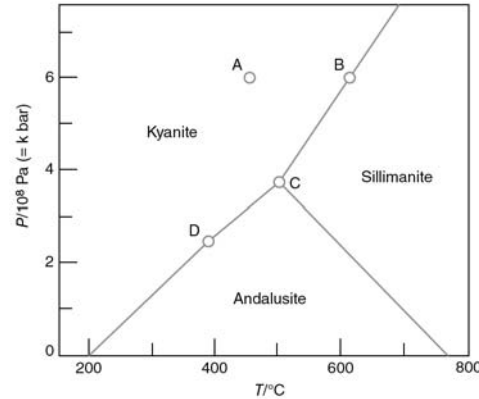
- pitanja:
 - Koliko faza može istovremeno postojati u međusobnoj ravnoteži?
 - Koji faktori određuju mineralošku kompleksnost prirodnih sustava?
 - Koji aspekt kemijske ravnoteže kontrolira broj faza koje u njoj sudjeluju?
- J. W. Gibbs, 1870-ih god. → inženjer, pionir moderne termodinamike
- rezultat njegovih istraživanja: **pravilo faza** = opisuje koliko **faza** može postojati u međusobnoj ravnoteži (P), izraženo kroz broj **komponenta** prisutnih u sustavu (C) i **varijance** (F)
- izraz pravila faza:

$$P + F = C + 2$$
- varijanca – poznata i pod pojmom broj stupnjeva slobode (*number of degrees of freedom*, F)

9

- najjednostavniji prikaz – sustav s jednom komponentom i nekoliko različitih faza → Al_2SiO_5 polimorfi: andaluzit, sillimanit, kijanit
- fazni dijagrami obično se crtaju za određeni raspon P-T vrijednosti

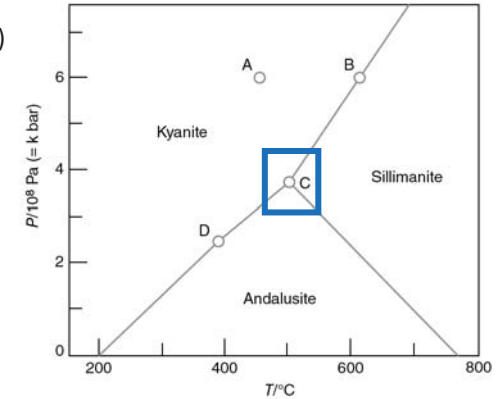
- tri točke A, B, C - ucrtane u P-T prostor prikazanog dijagrama
- različiti položaji točaka odražavaju **tri tipa ravnoteže** koja se može postići u prikazanom sustavu



10

- na temelju položaja **točke C** u dijagramu jasno je da **trofazna mineralna zajednica**, kada se javlja u realnom geološkom sustavu (stijeni), upućuje na **vrlo precizne P-T uvjete** u kojima je nastala – ta tri minerala mogu koegzistirati samo pri jednom, točno definiranom iznosu P i T

- pravilo faza - izračun iznosa varijance (stupnjeva slobode)
 $P = 3$
 $C = 1$
 $3 + F = 1 + 2 \rightarrow F = 0$
- jednak nuli = ne možemo mijenjati niti P niti T, a da pri tome sustav ostane u ravnoteži

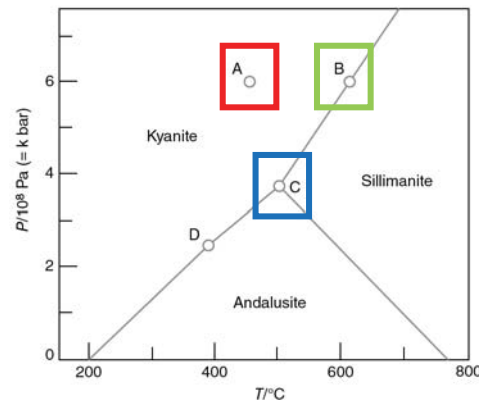


12

- **točka A** – leži u **polju** u kojem je stabilna samo **jedna** mineralna faza
- **točka B** – leži na **granici** među fazama odnosno između dva polja stabilnosti – na toj granici istovremeno su stabilne **dvije** faze koje se nalaze u susjednim poljima

• točka C

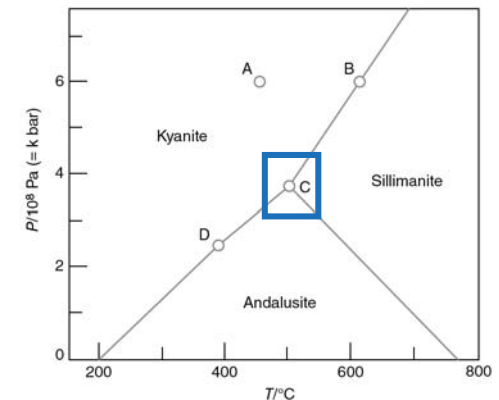
- tzv. **trojna točka**
- mjesto u kojem se sastaju tri polja stabilnosti odnosno tri granice među fazama → moguća je **samo jedna kombinacija tlakova i temperatura** na kojoj će sve tri faze **stabilno koegzistirati**



11

- takva situacija u kojoj je broj stupnjeva slobode jednak nuli zove se invarijantna = **invarijantna točka**
- što nam to znači u realnim uvjetima – u stvarnoj stijeni:

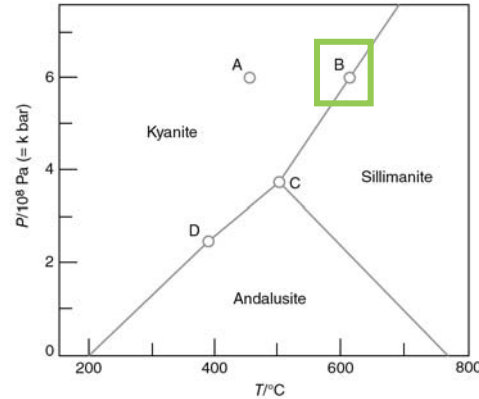
- 1) da imamo stijenski zapis ravnotežnog stanja, a ne samo nepotpunu reakciju prijelaza jednog polimorfa u drugi;
- 2) P-T koordinate invarijantne točke su nam točno poznate iz eksperimentalnih podataka



13

- **dvofazna ravnoteža** – daje manje informacija o postizanju ravnoteže
 - koegzistencija dviju faza upućuje na nešto veću mogućnost **varijacije** tlaka i temperature nego u prethodnom slučaju

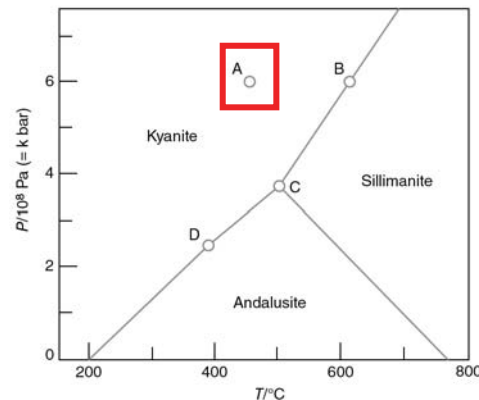
- položaj točke B na granici među fazama = koegzistiraju dvije mineralne faze
- ne možemo znati točnu vrijednost tlaka (ili temperature) ukoliko nam druga vrijednost iz tog para nije fiksna/poznata
- imamo mogućnost odrediti samo jednu vrijednost, P ili T, → druga će biti točno određena zbog položaja točke na granici među fazama
- broj stupnjeva slobode (varijanaca) je u ovom slučaju 1 = linija je **univarijantna**



14

- u slučaju točke A, kada se jedna faza javlja samostalno, odnosno točka nalazi unutar polja, možemo neovisno varirati P i T
- broj stupnjeva slobode je 2 = polje je **dvovarijantno**

- jednofazna polja nose **najmanje** geoloških informacija odnosno pronalazak samo jednog minerala u stijeni daje nam mogućnost vrlo velike varijacije i tlaka i temperature, stoga ne možemo mnogo reći u postizanju ravnoteže u promatranom sustavu



15

- realnost:
- kompleksniji sustavi (kakvi su uobičajeni u prirodi)
 - za potpunu definiciju stanja sustava potrebno je uključiti sastave svih prisutnih faza u smislu odgovarajućih komponenti jer tada i molarni udjeli pojedinih komponenti (označavaju se sa X) imaju utjecaja na ukupnu varijancu sustava

16

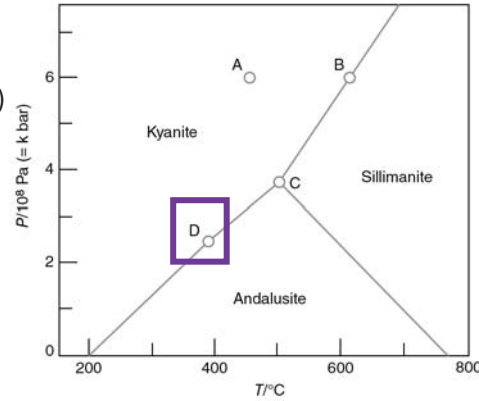
Le Chatelierovo načelo

- podloga faznih dijagrama - eksperimentalno utvrđene vrijednosti
- pitanje rasporeda faza u faznom dijagramu
 - Zašto je neki mineral stabilan na visokim tlakovima, dok je drugi samo na niskim? Koje svojstvo minerala određuje njihovo takvo ponašanje? Itd.
- odgovori - u jednostavnom načelu koje je objavio Le Chatelier 1884: kada sustav, koji se nalazi u ravnoteži, prolazi kroz promjenu fizičkih uvjeta, tada će se on mijenjati u onom smjeru koji teži minimiziranju/poništanju promjena
- "fizički uvjeti" znače tlak i temperaturu
- praktični primjer: promatramo sustav kjanit-andaluzit u točki D na prethodnom dijagramu

17

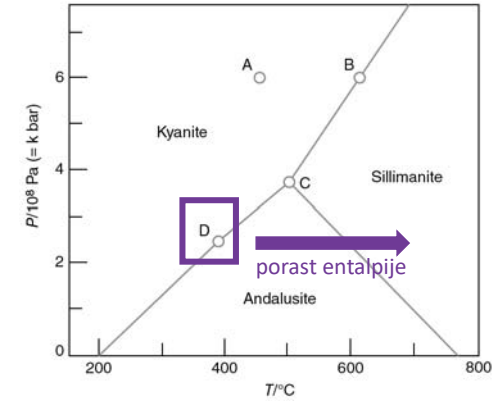
- *Kako će sustav u ravnoteži odgovoriti na pokušaj promjene tlaka (bez istovremene promjene temperature)?*

- mineralna zajednica prilagodit će se na način da pređe u kompaktniji oblik, jer na taj način može kompenzirati povećanje tlaka
- sustav andaluzit-kijanit: andaluzit (gustoće 3.2 kgdm^{-3}) rekristalizira u gušći kijanit (3.6 kgdm^{-3})
- dopuštanjem da udio kijanita raste na račun andaluzida, sustav će u tom trenutku **spriječiti** bilo kakvu promjenu tlaka



18

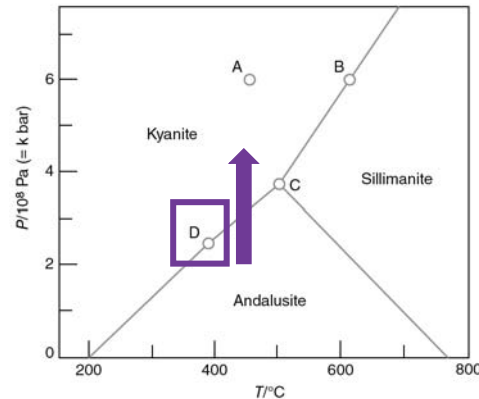
- druga posljedica Le Chatelierovog načela:
 - mineralna zajednica na visokotemperaturnoj strani ravnotežne granice je uvijek ona koja ima višu entalpiju



20

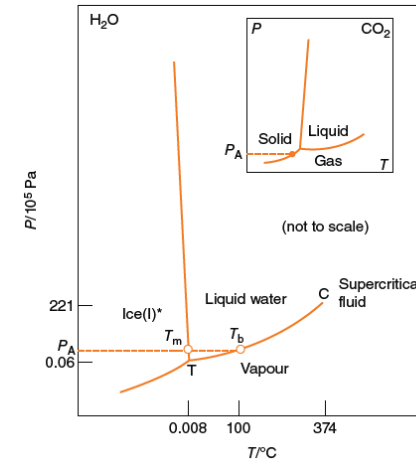
- međutim, ako dođe do potpune transformacije odnosno utroška andaluzita, sustav više neće biti u stanju univarijantne ravnoteže → porast tlaka i ulazak u kijanitno polje

- prema Le Chatelierovom načelu može se pokazati da će u bilo kojem faznom dijagramu mineralna zajednica veće gustoće (manjeg molarnog volumena) biti na visokotlačnoj strani reakcijske krivulje/granice



19

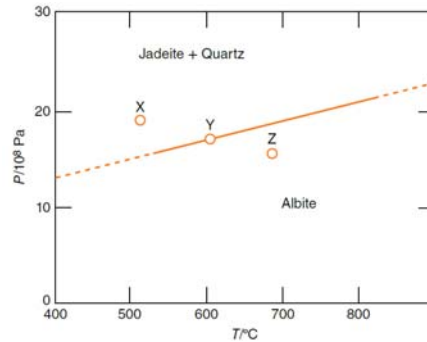
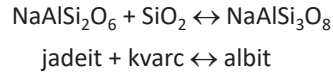
- drugi primjer - voda (Gill, Box 2.2, str. 22-23)!



21

Fazni dijagrami u P-T prostoru

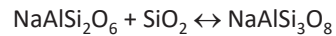
- najčešći oblik faznih dijagrama
- primjer faznog dijagrama koji pokazuje varijaciju tlaka i temperature u sustavu koji se sastoji od više komponenata:



- napomena: univarijantna granica NIJE prijelaz između faza, već reakcijska odnosno ravnotežna linija između različitog broja komponenti

22

- Koliko komponenata je potrebno da kemijski opiše sve faze u sustavu?



Odgovor:

dvije komponente:

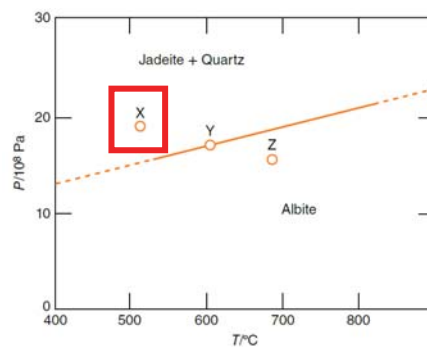
- 1) $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$
- 2) SiO_2

Točka X - Koliki je broj stupnjeva slobode?

Primjena pravila faza:

$$P + F = C + 2$$

slijedi: $F = 2 \rightarrow$ dvovarijantno polje



23

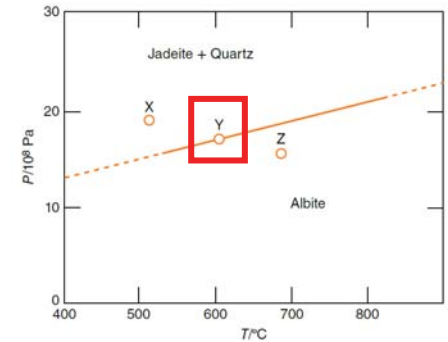
Točka Y - Koliki je broj stupnjeva slobode?

Primjena pravila faza:

$$P + F = C + 2$$

slijedi: $F = 1 \rightarrow$ univarijantna linija

Na njoj su stabilne sve tri faze, samo jedna varijabla (P ili T) mora biti specificirana kako bismo odredili fizičko stanje sustava. Vrijednost druge varijable očitava se sa reakcijske linije.



24

Točka Z - Koliki je broj stupnjeva slobode?

Oprez: polje albita!!! - samo jedna mineralna faza

Primjena pravila faza:

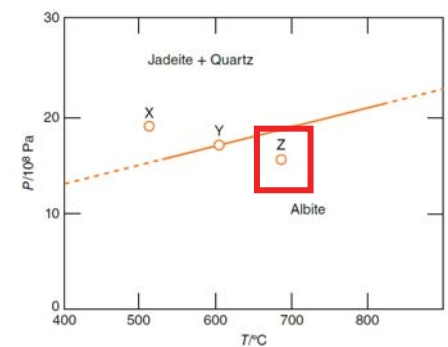
$$P + F = C + 2$$

slijedi: $F = 3$

Polje pokazuje trivarijantnu ravnotežu - može se mijenjati neovisno tri varijable. Dvije: tlak i temperatura.

Treća: kemijski sastav - točno određeni omjer jadeita i kvarca dati će albit, a da pri tome ne ostane kvarca u suvišku.

Slijedi da je treća varijabla omjer $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 : \text{SiO}_2$.

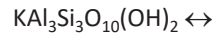


25

Zaključno

Primjena pravila faza u sustavima koji sadrže volatile (H₂O, CO₂...)

- P_v-T dijagrami
- npr. reakcije dehidracijskog taljenja
- primjer:

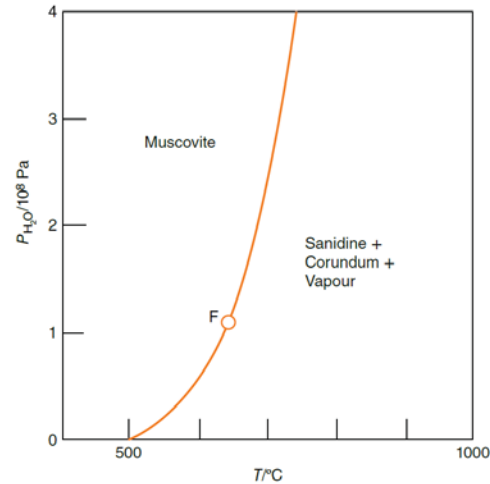


muskovit ↔ sanidin +
korund + voda

Vrijedi primjena pravila faza, jedino su reakcijske granice povijene jer imamo kompresibilnu fazu (volumen!).

Komponente: KAISi₃O₈, Al₂O₃, H₂O

Točka F = na univarijantnoj liniji - jedan stupanj slobode



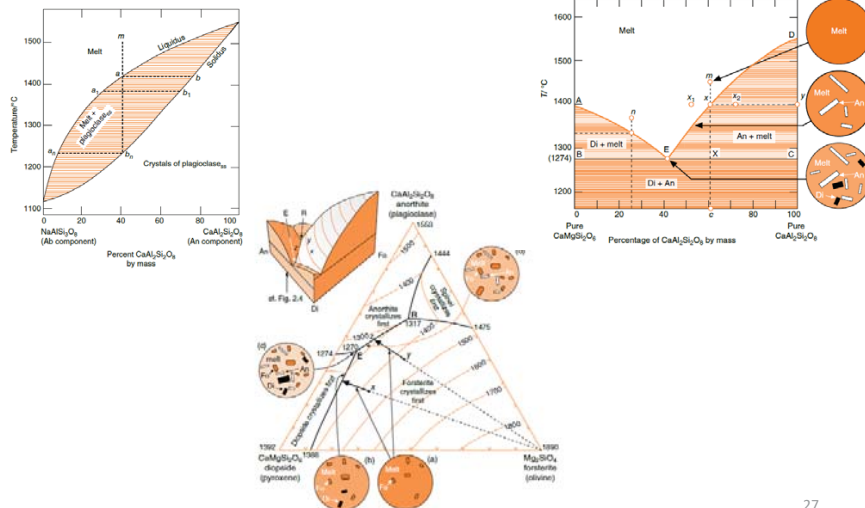
26

- glavni ciljevi termodinamičkog promatranja geokemijskih sustava:
 - pitanje stabilnosti (ravnoteže)
 - definiranje uvjeta u kojima je nastala neka stijena odnosno mineralna zajednica
 - predviđanje mogućih promjena u sustavu ukoliko mijenjamo neki od parametara (P, T ili X)
- najšira primjena:
 - magmatska i metamorfna petrologija, rekonstrukcija geodinamskih okoliša nastanka stijena...
 - kompleksni prirodni sustavi → velik broj kemijskih komponenata i faza → korištenje računalnih termodinamičkih programa (THERMOCALC, PerpleX...)

28

Fazni dijagrami u T-X prostoru

- petrologija, 2. godina preddiplomskog studija - reakcije taljenja odnosno kristalizacije!



27