

# Kvantitativna i izotopna geokemija (4)

Radiogeni izotopni sustavi

---

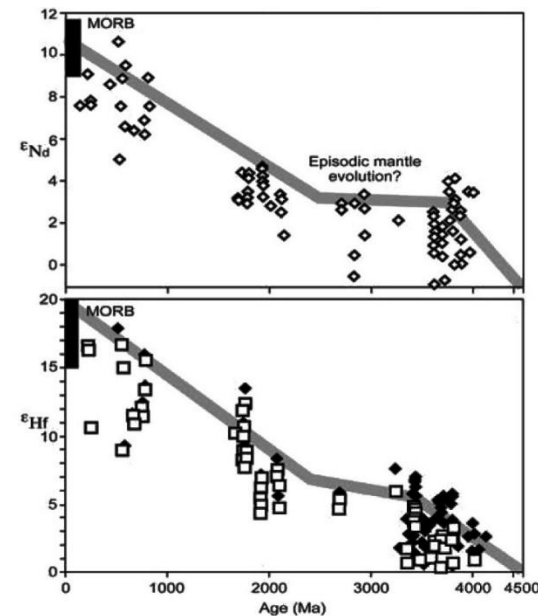
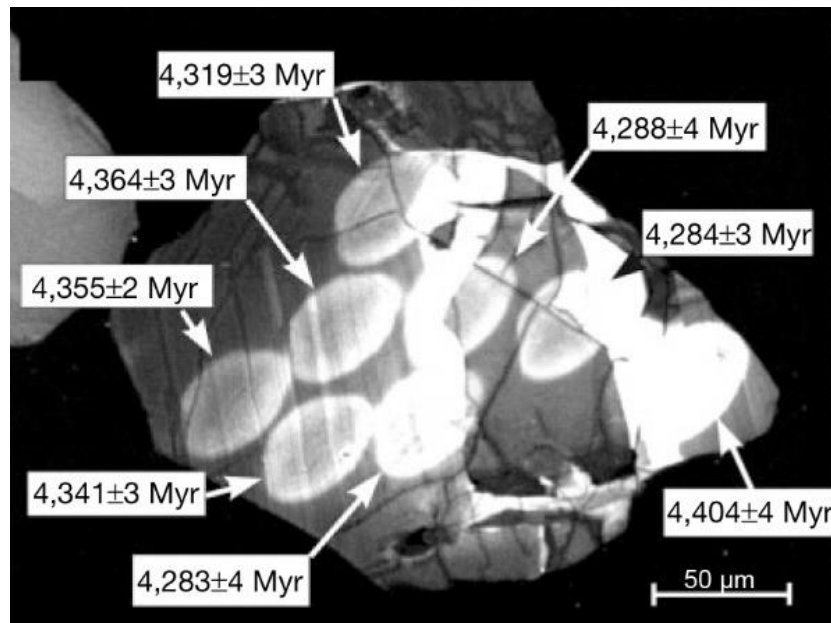
Mogućnosti korištenja podataka o radiogenim izotopima

Radioaktivnost

Zakon radioaktivnog raspada

# 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	34°
Devonian . . . . .	145	37°
Silurian . . . . .	} 209	} 43°
Ordovician . . . . .		
Cambrian . . . . .		
Algonkian . . . . .	} 710	1000-1200
Archean . . . . .		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: razvio 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"

### Age of meteorites and the earth

CLAIRE PATTERSON  
Division of Geological Sciences  
California Institute of Technology, Pasadena, California

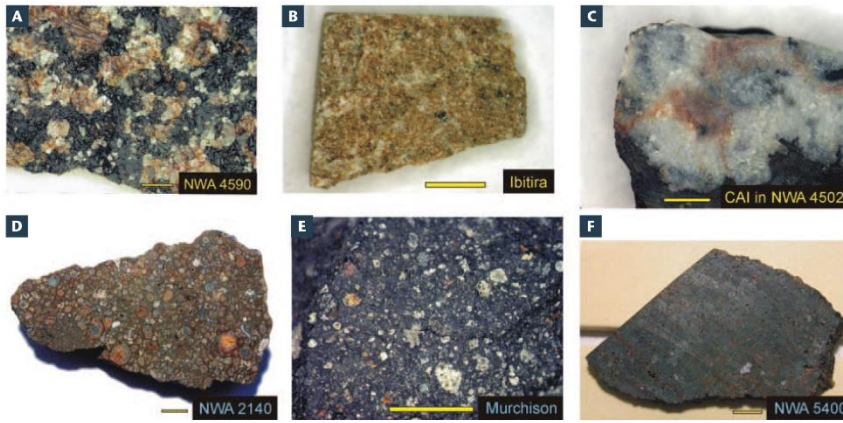
(Received 23 January 1956)

**Abstract**—Within experimental error, meteorites have one age as determined by three independent radiometric methods. The most accurate method ( $Pb^{207}/Pb^{206}$ ) gives an age of  $4.55 \pm 0.07 \times 10^9$  yr. Using certain assumptions which are apparently justified, one can define the isotopic evolution of lead for any meteoritic body. It is found that earth lead meets the requirements of this definition. It is therefore believed that the age for the earth is the same as for meteorites. This is the time since the earth attained its present mass.

*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).*

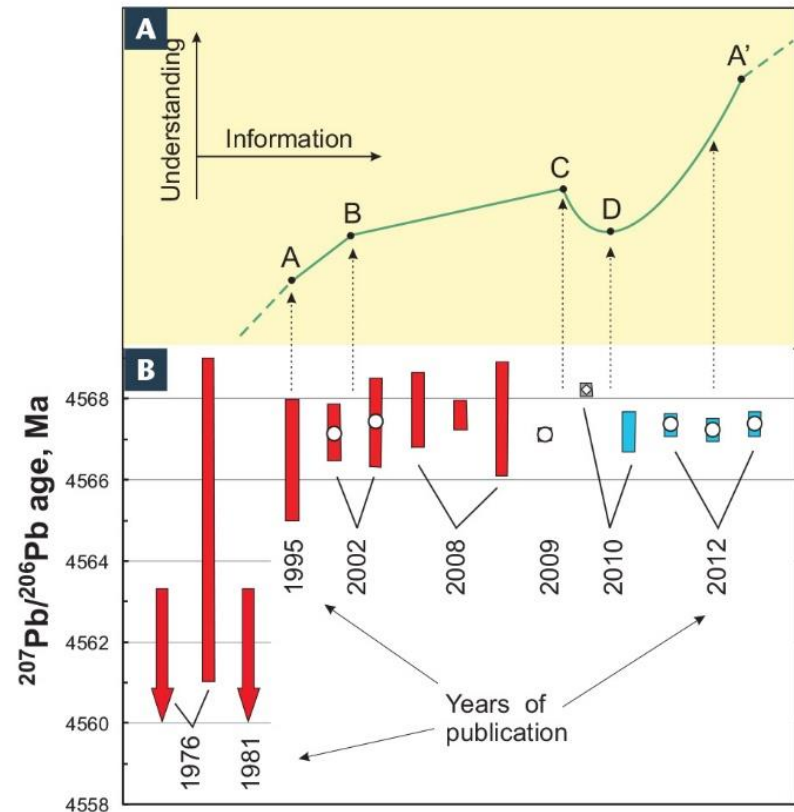


- geokronologija i kozmokronologija
- meteoriti koji potječu iz asteroida su najstarije poznate stijene u Sunčevom sustavu, velik broj njih potječe iz vremena prije nastanka planeta
  - na primjeru datiranja CAI inkluzija u meteoritima vidljiv je napredak geokronologije i kozmokronologije u zadnjih 50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



Različite vrste meteorita pogodne 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 količine spoznaja i B. pomaci u određivanju starosti CAI uz pomoć Pb izotopa kroz vrijeme. Visina stupaca odražava grešku ( $2\sigma$ ).



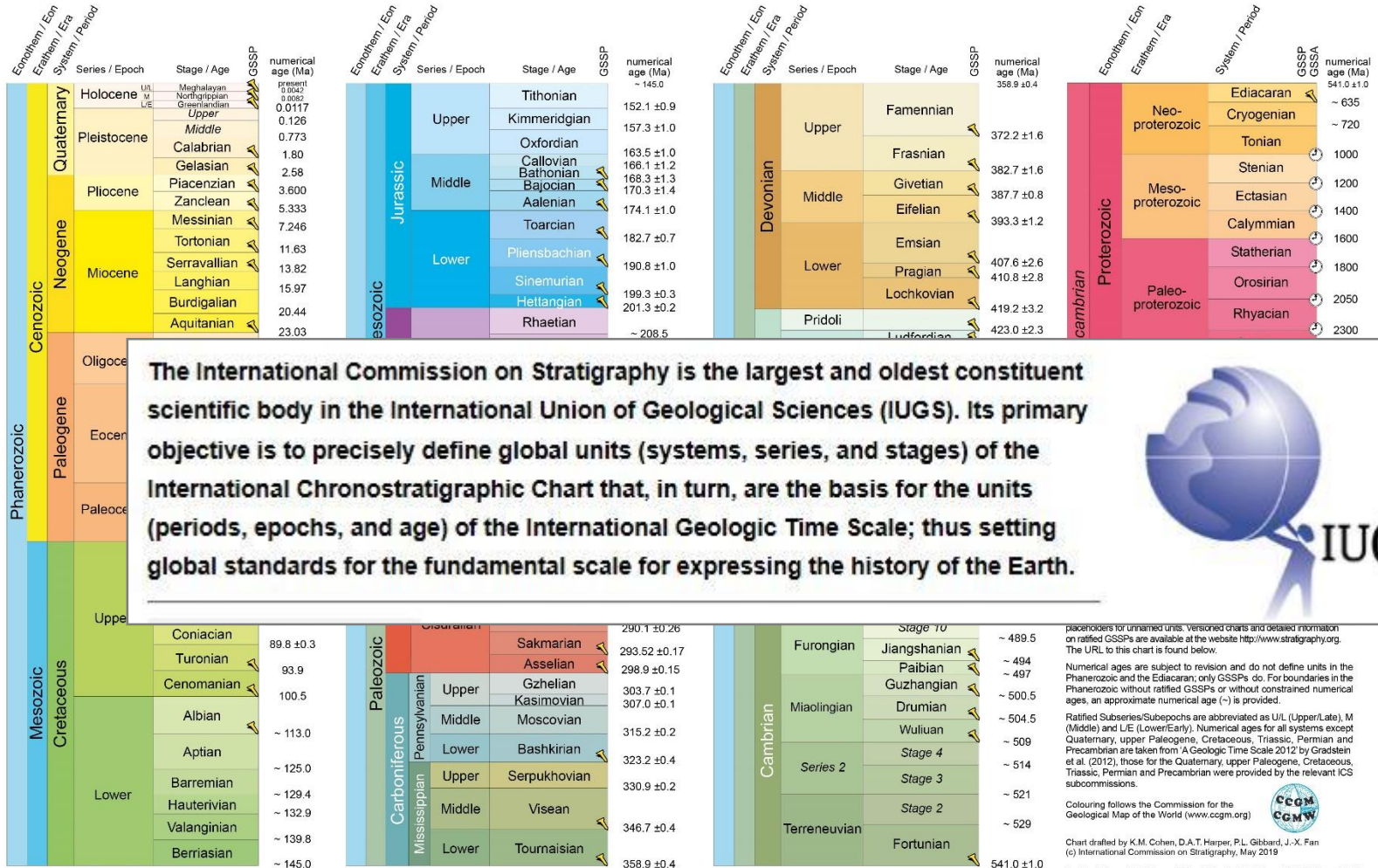


# INTERNATIONAL CHRONOSTRATIGRAPHIC CHART

www.stratigraphy.org

International Commission on Stratigraphy

v 2019/05



The International Commission on Stratigraphy is the largest and oldest constituent scientific body in the International Union of Geological Sciences (IUGS). Its primary objective is to precisely define global units (systems, series, and stages) of the International Chronostratigraphic Chart that, in turn, are the basis for the units (periods, epochs, and age) of the International Geologic Time Scale; thus setting global standards for the fundamental scale for expressing the history of the Earth.



placeholders for unnamed units. Versioned charts and detailed information on ratified GSSPs are available at the website <http://www.stratigraphy.org>. The URL to this chart is found below.

Numerical ages are subject to revision and do not define units in the Phanerozoic and the Ediacaran; only GSSPs do. For boundaries in the Phanerozoic without ratified GSSPs or without constrained numerical ages, an approximate numerical age (~) is provided.

Ratified Subseries/Subepochs are abbreviated as U/L (Upper/Late), M (Middle) and L/E (Lower/Early). Numerical ages for all systems except Quaternary, upper Paleogene, Cretaceous, Triassic, Permian and Precambrian are taken from *The International Geologic Time Scale 2012* by Gradstein et al. (2012), those for the Quaternary, upper Paleogene, Cretaceous, Triassic, Permian and Precambrian were provided by the relevant ICS subcommissions.

Colouring follows the Commission for the Geological Map of the World ([www.cgmw.org](http://www.cgmw.org))

Chart drafted by K.M. Cohen, D.A.T. Harper, P.L. Gibbard, J.-X. Fan (c) International Commission on Stratigraphy, May 2019

To cite: Cohen, K.M., Finney, S.C., Gibbard, P.L. & Fan, J.-X. (2013; updated) The ICS International Chronostratigraphic Chart. *Episodes* 36: 199-204.

URL: <http://www.stratigraphy.org/ICSChart/ChronostratChart2019-05.pdf>

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

## Najčešće korišteni radioizotopni sustavi u geokronologiji

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

<sup>†</sup> After Henderson and Henderson (2009).

<sup>§</sup> The combined rate constant  $\lambda$  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  $^{40}\text{K}$ .

- 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 naslijedila 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

### Limitations on the Composition of the Upper Mantle

PAUL W. GAST

*Department of Geology, University of Minnesota  
Minneapolis, Minnesota*

*and*

*Lamont Geological Observatory<sup>1</sup>*

*Columbia University*

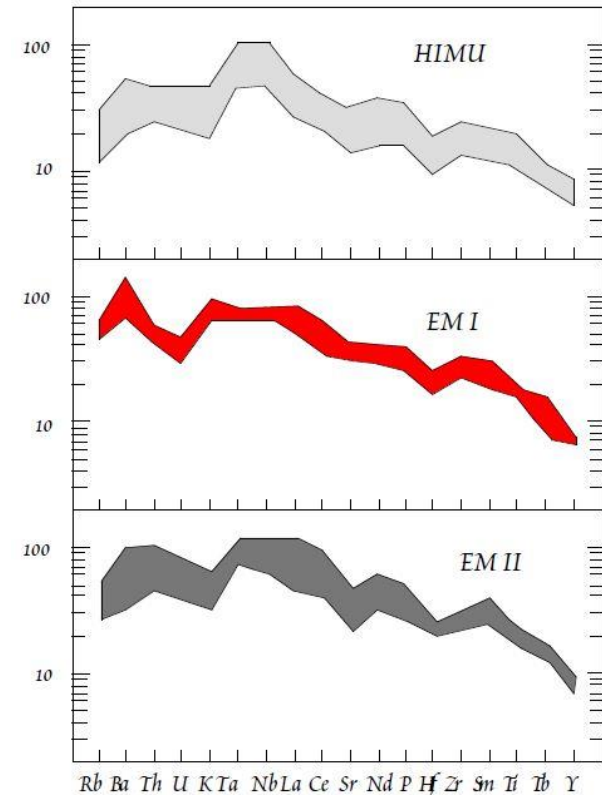
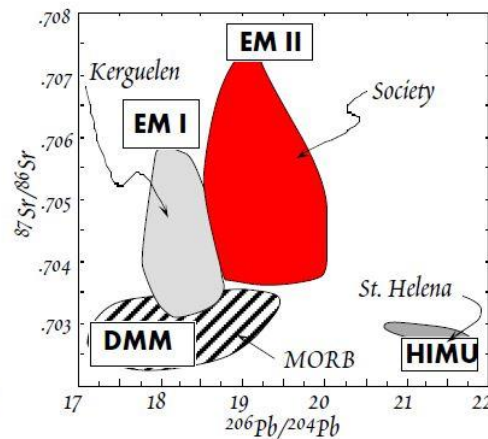
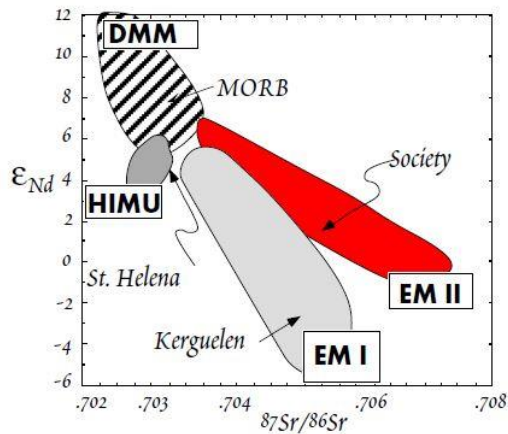
*Palisades, N. Y.*

In a given chemical system the isotopic abundance of  $\text{Sr}^{87}$  is determined by four parameters: the isotopic abundance at a given initial time, the Rb/Sr ratio of the system, the decay constant of  $\text{Rb}^{87}$ , 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  $\text{Sr}^{87}$ . 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.

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



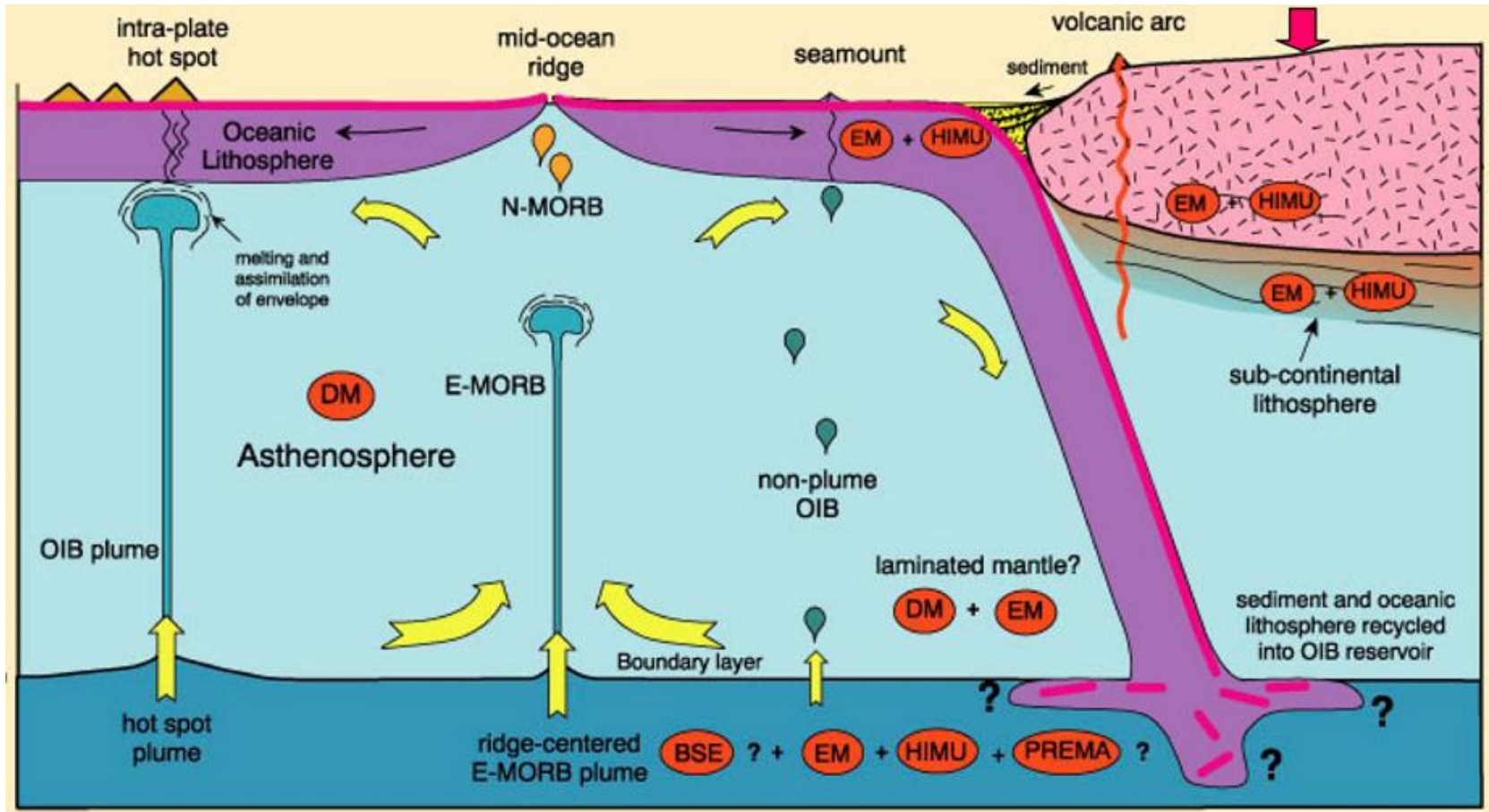
- **geokemija radiogenih izotopa**
- velik značaj u interpretaciji **petrogeneze** raznih tipova stijena na Zemlji, **izvorišta** u plaštu, **evolucije...**
- bonus: dopuna podacima o ponašanju elemenata u tragovima



Primjena radiogenih izotopa u istraživanju plašta - izotopni razredi oceanaskih bazalta prema različitim plaštnim izvorištima.

Multielementni 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 metamorfnih 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  $\text{god}^{-1}$
- izraz  $\lambda N = A \rightarrow$  **aktivnost radioaktivnog izvora** = broj raspada (dezintegracija) u jediničnom 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,  $\lambda$  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

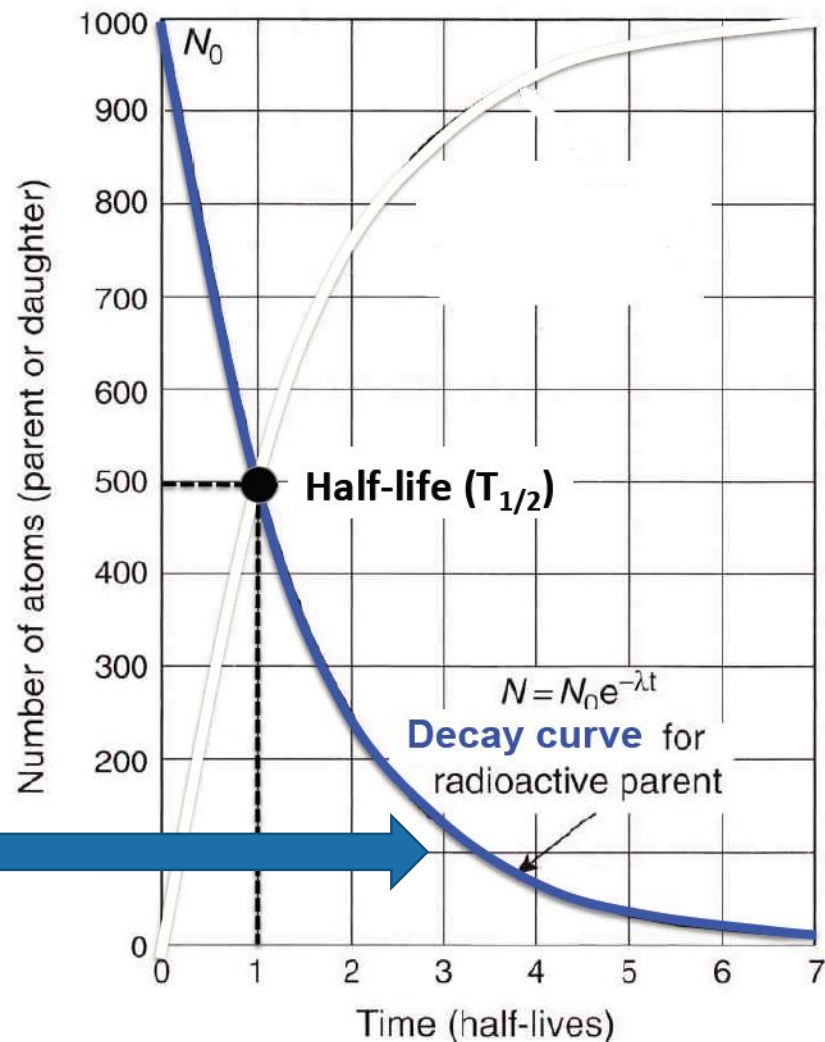
$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

$N$  = 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*)



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

$N$  = 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

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

$N$  = 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** ( $\lambda$ ) koje se provlače kroz jednadžbe utvrđuju se **eksperimentalno** za svaki element



## 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

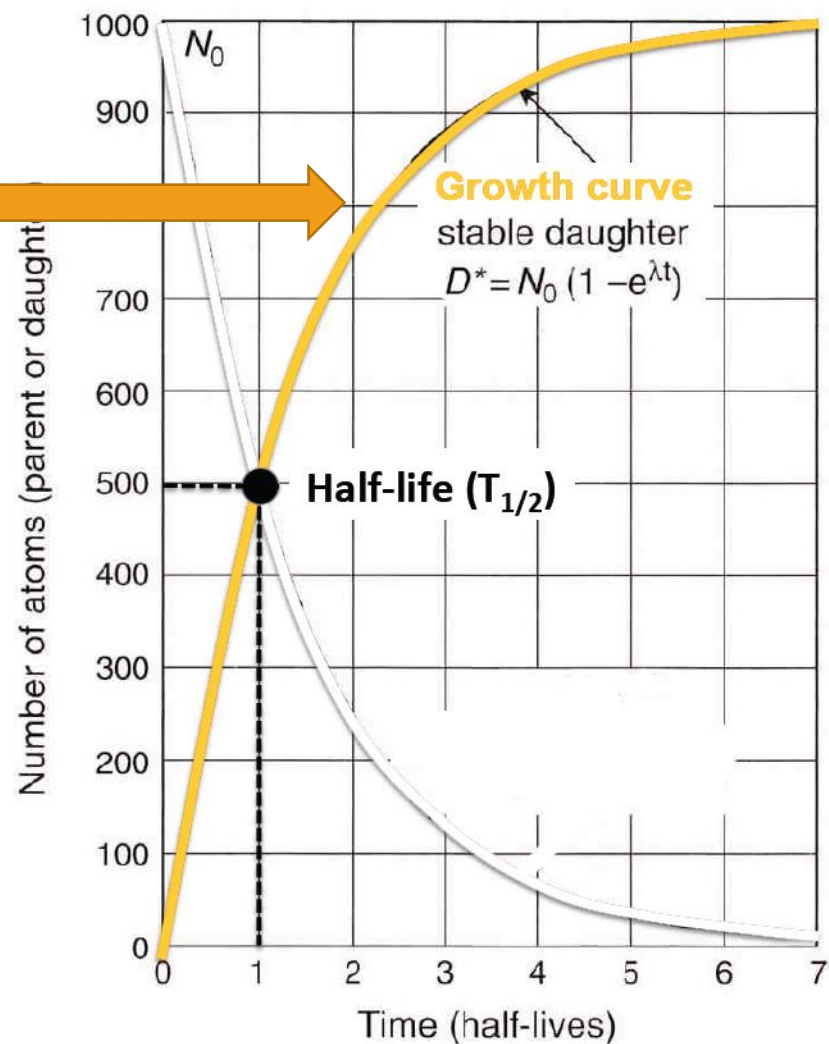
$D^*$  - stabilna radiogena kćer

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

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

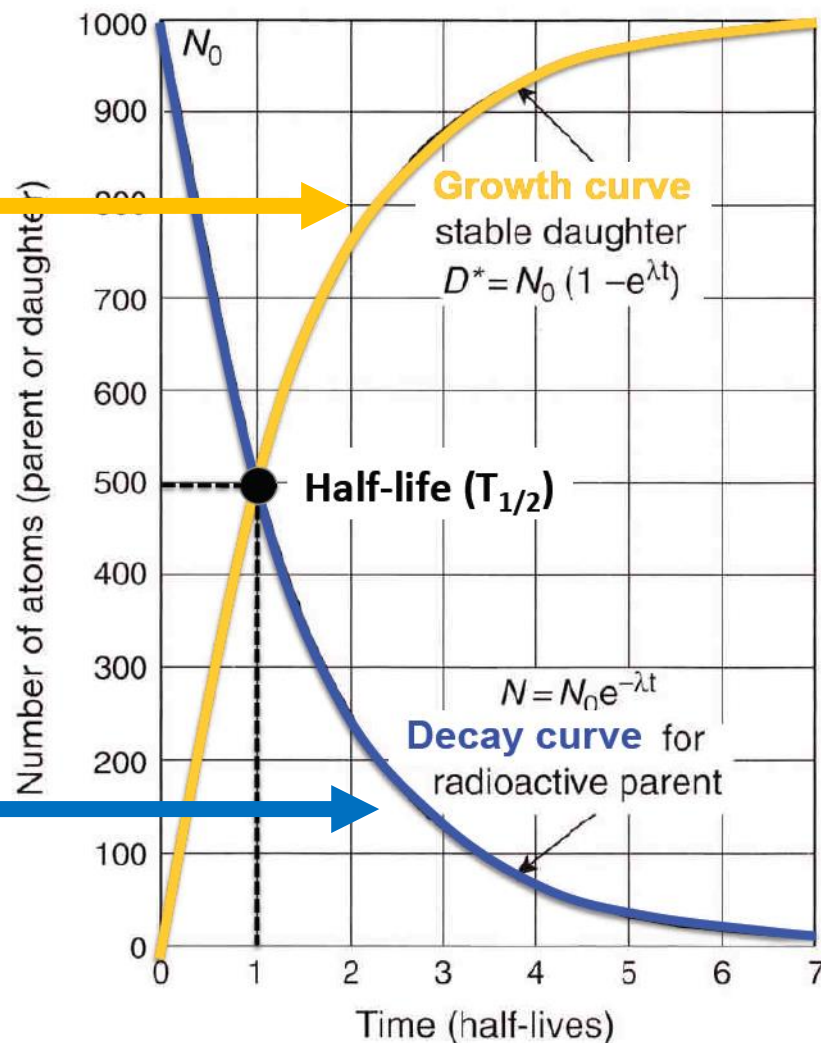
- izraz za **krivulju porasta** (growth curve)
- povezuje **broj radiogenih kćeri s vremenom** koje je prošlo te **brojem roditeljskih atoma** koji su bili prisutni u trenutku  **$t = 0$**



- 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

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

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



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

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

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

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

- 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 -  $\lambda$
  - 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

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

## "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

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

***t* ?**

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

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

# Kako ?