

Kvantitativna i izotopna geokemija (5)

Radiogeni izotopni sustavi (1): K-Ar

Geokemija kalija

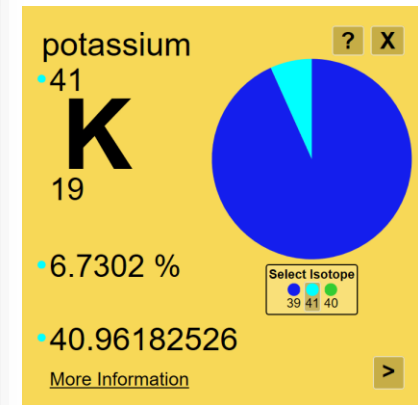
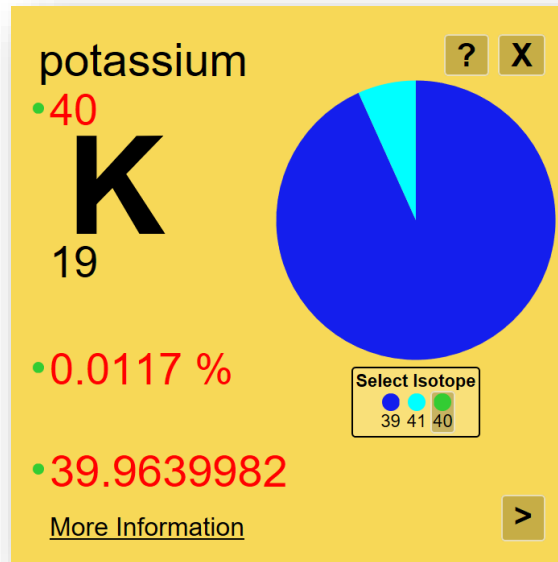
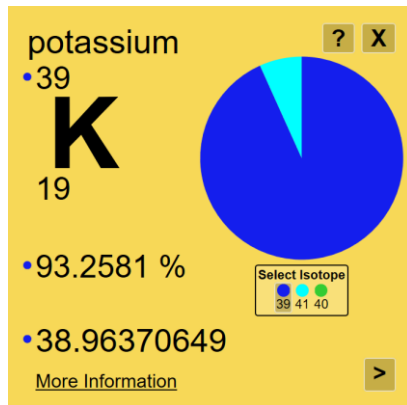
K-Ar izotopni sustav

K-Ar metoda određivanja starosti

Temperatura zatvaranja i koncept "starosti"

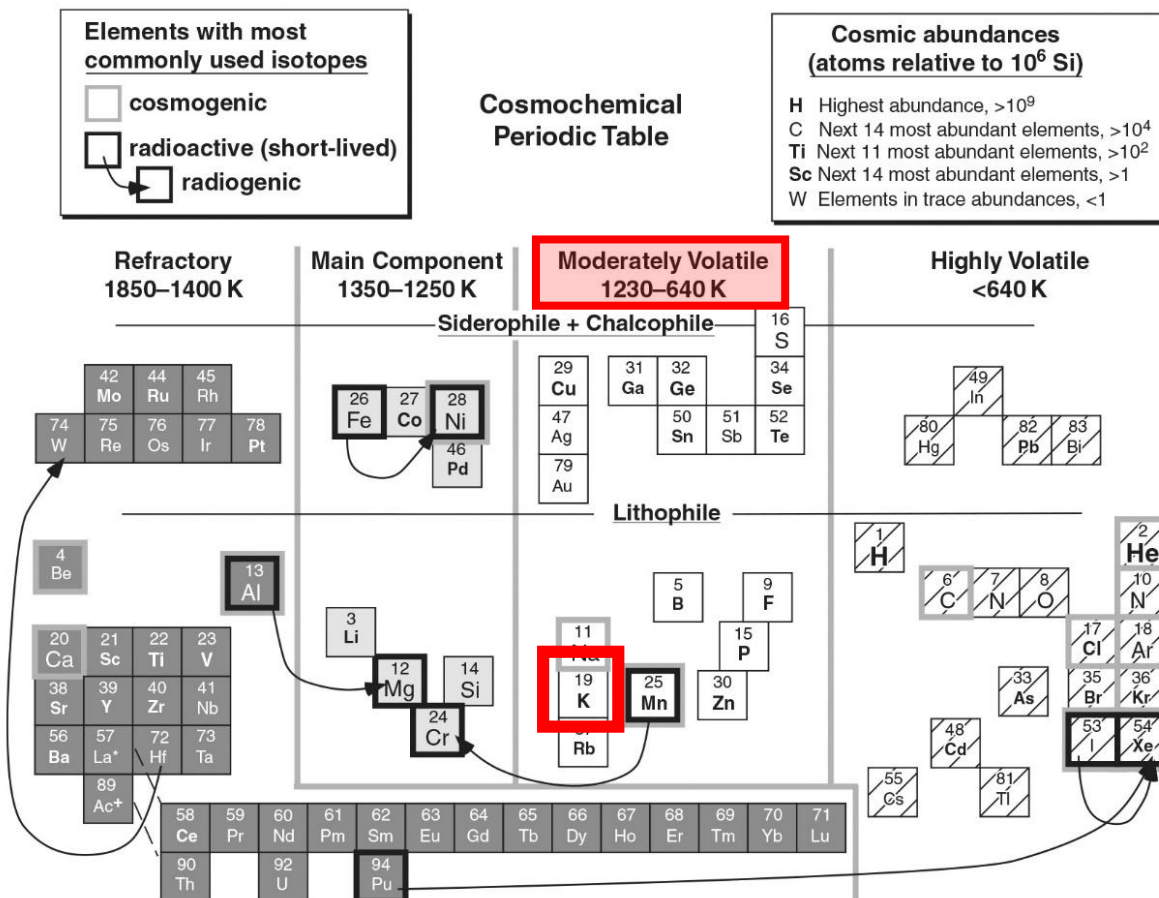
Geokemija kalija

- najčešći oblik: K^+
- alkalijski metal - jedan od dva radioaktivna (drugi: Rb)
- izotopi: ^{39}K (93.26%), ^{40}K (0.011%), ^{41}K (6.73%)
- vrijeme poluraspada ^{40}K : 1.25×10^9 god



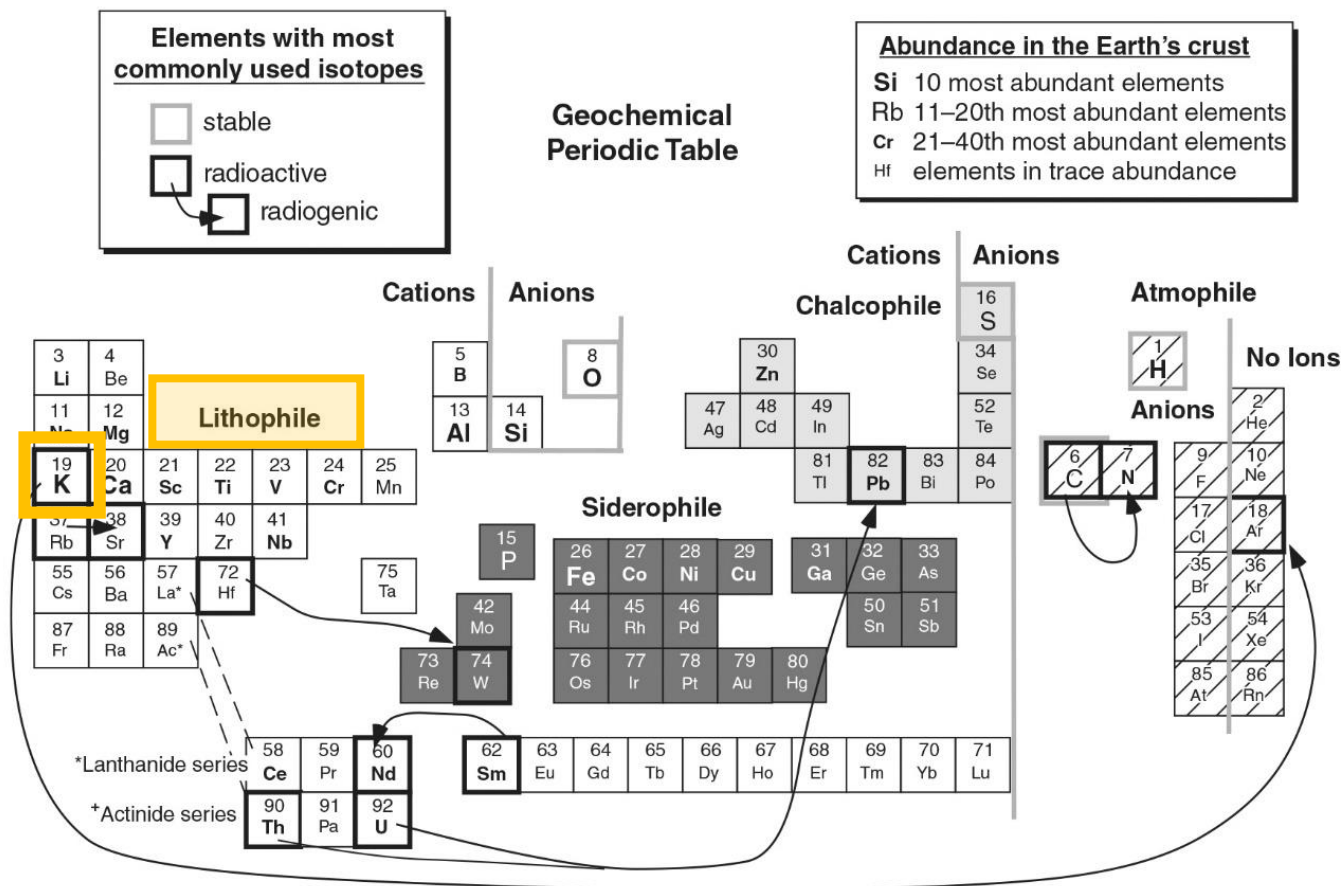
Izotopi kalija. Podaci preuzeti s interaktivnog periodnog sustava elemenata i izotopa.
(<https://applets.kcvs.ca/IPTEI/IPTEI.html>).

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



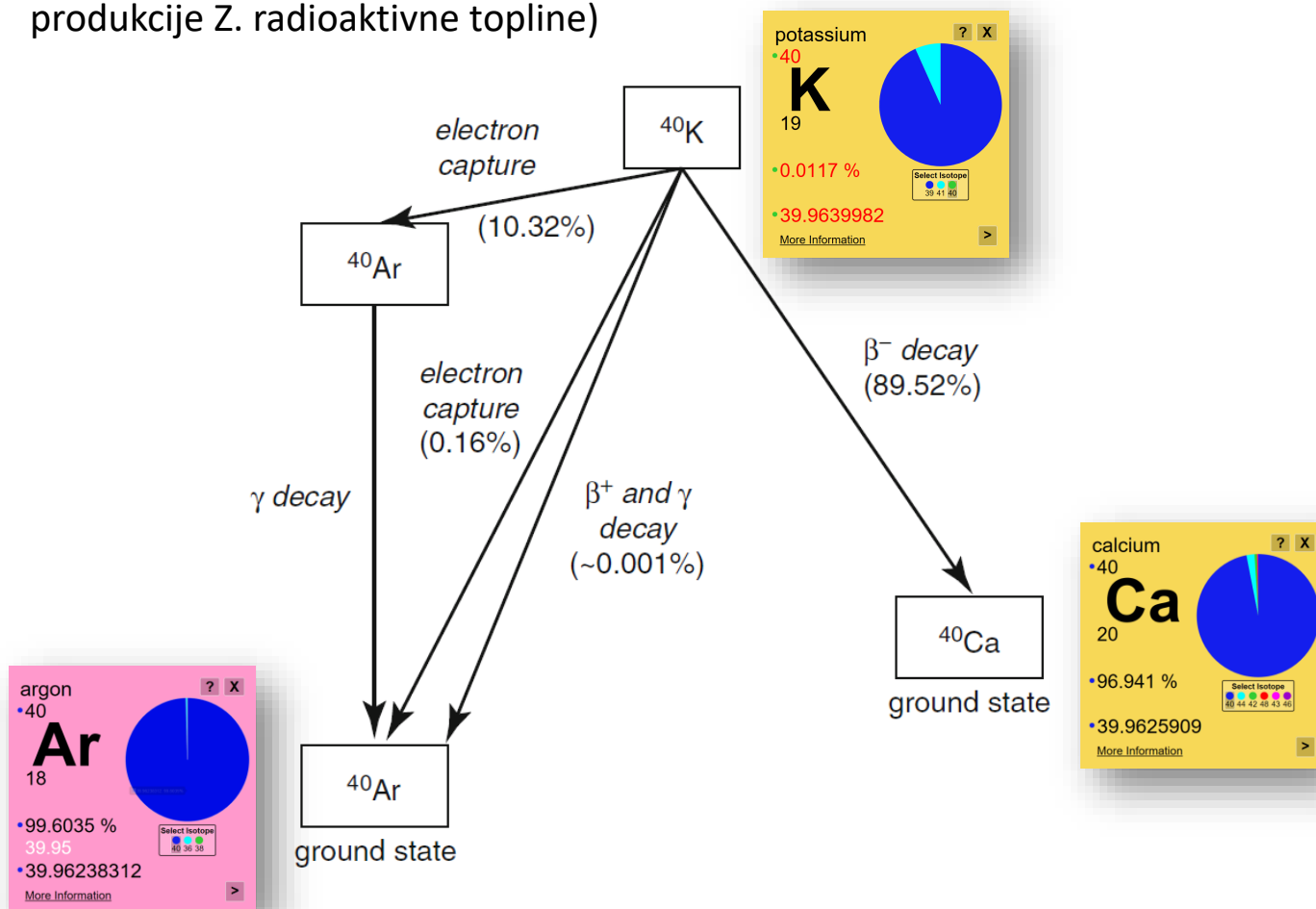
Kozموkemijski periodni sustav elemenata koji prikazuje ponašanje elemenata u hondritskim meteoritima. Kozmičke zastupljenosti naznačene su veličinom simbola. Volatilnosti elemenata odražavaju temperature pri kojima 50% svakog elementa kondenzira u čvrstu fazu iz plina solarnog sastava. Naznačeni su i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

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



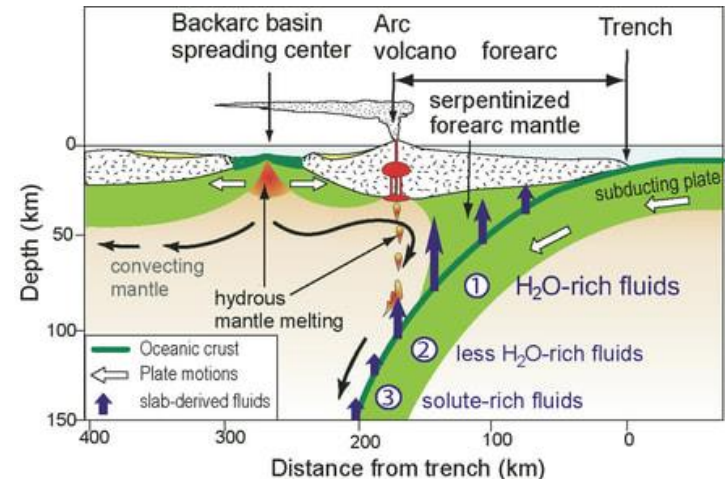
Geokemijski periodni sustav koji prikazuje kontrole nad ponašanjem elemenata u geološkim procesima. Zastupljenost elemenata naznačena je različitim intenzitetima simbola. Elementi koji imaju stabilne izotope koji se često koriste u geokemiji uokvireni su sivo; radioaktivni i radiogeni izotopi koji se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

- 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 pozitronske + uhvat 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

- kalijski minerali:

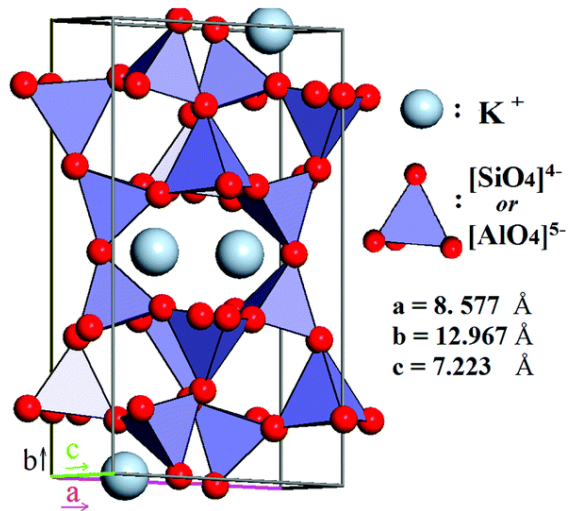
- **gornji plašt:** Mg-bogati tinjac flogopit, ponekad K-feldspat → posebno oni dijelovi plašta koji su **(a)** kontaminirani subduciranim sedimentima ili **(b)** fluidima nastalim uslijed dehidracije subducirane oceanske kore



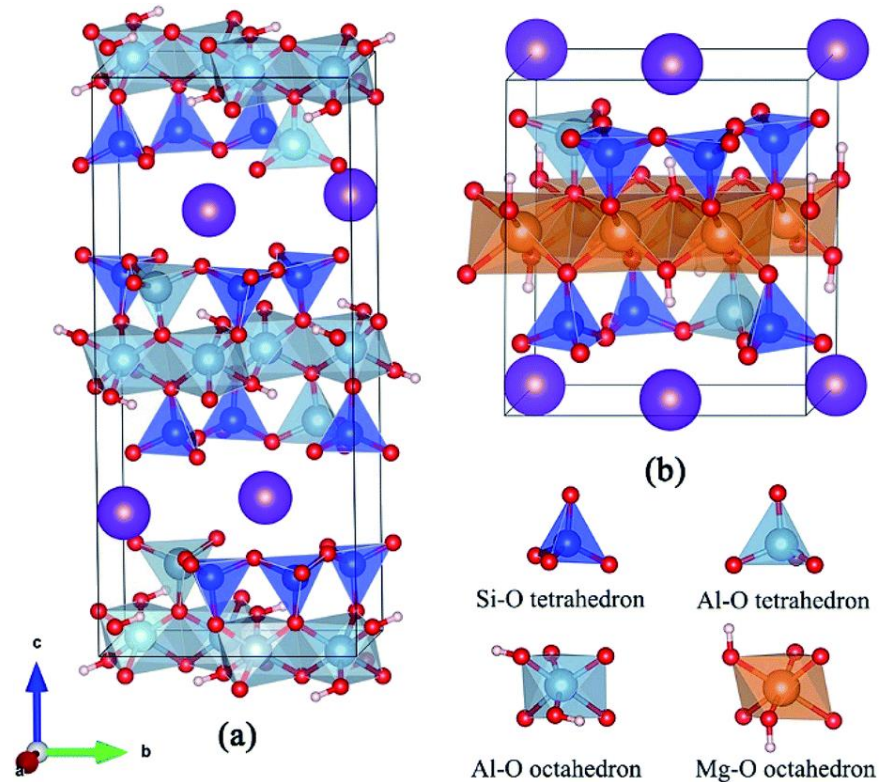
- **donji plašt:** slabije poznata raspodjela kalija; dijelom se nalazi u mineralu hollanditu (visokotlačni ekvivalent K-feldspata)
- glavna "spremišta" kalija u **magmatskim stijenama (= kora):** alkalijski feldspati (K-feldspati + albit), amfiboli, tinjci
- **sedimentne stijene:** uglavnom u mineralima 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: $\text{AX}_2\text{Z}_5((\text{Si,Al,Ti})_8\text{O}_{22})(\text{OH,F,Cl,O})_2$
 - 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

Ponašanje kalija u procesima parcijalnog taljenja

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

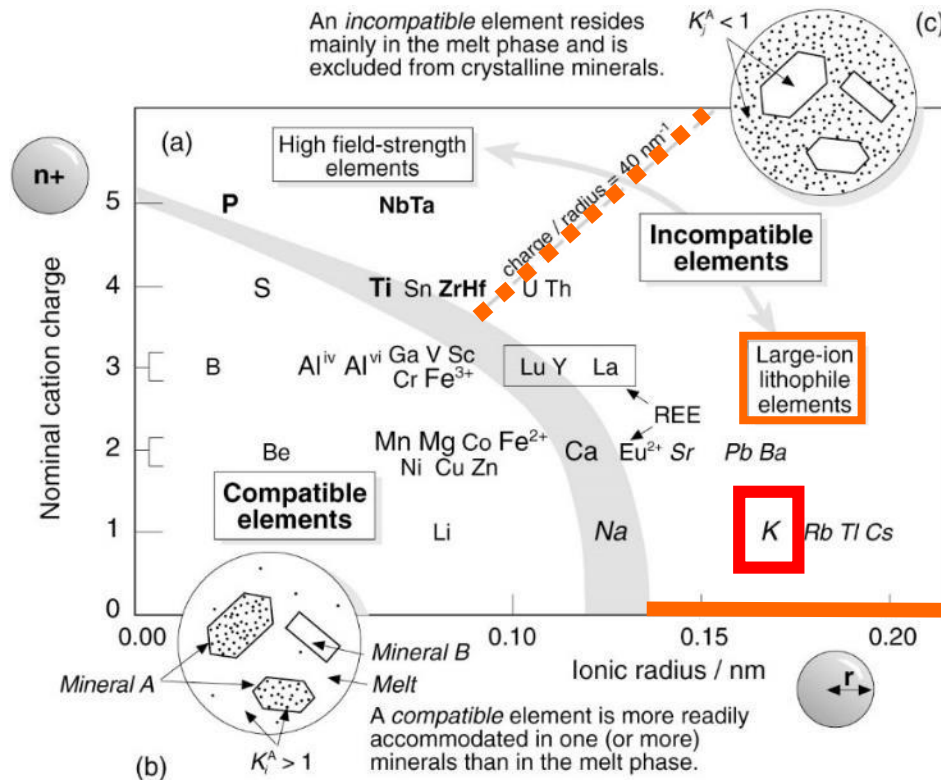


3D prikaz strukture K-feldspata



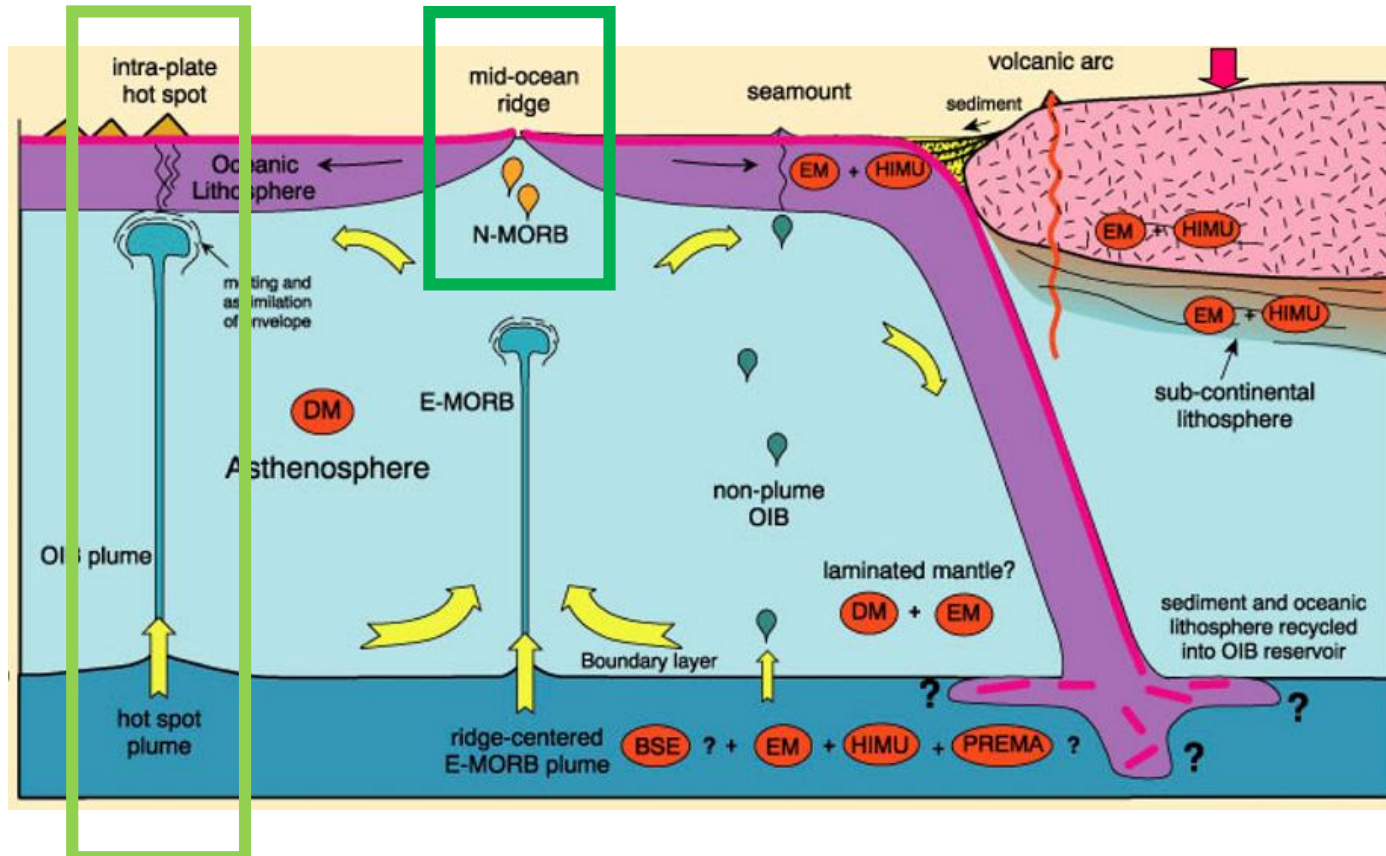
3D prikaz strukture tinjaca

- 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!

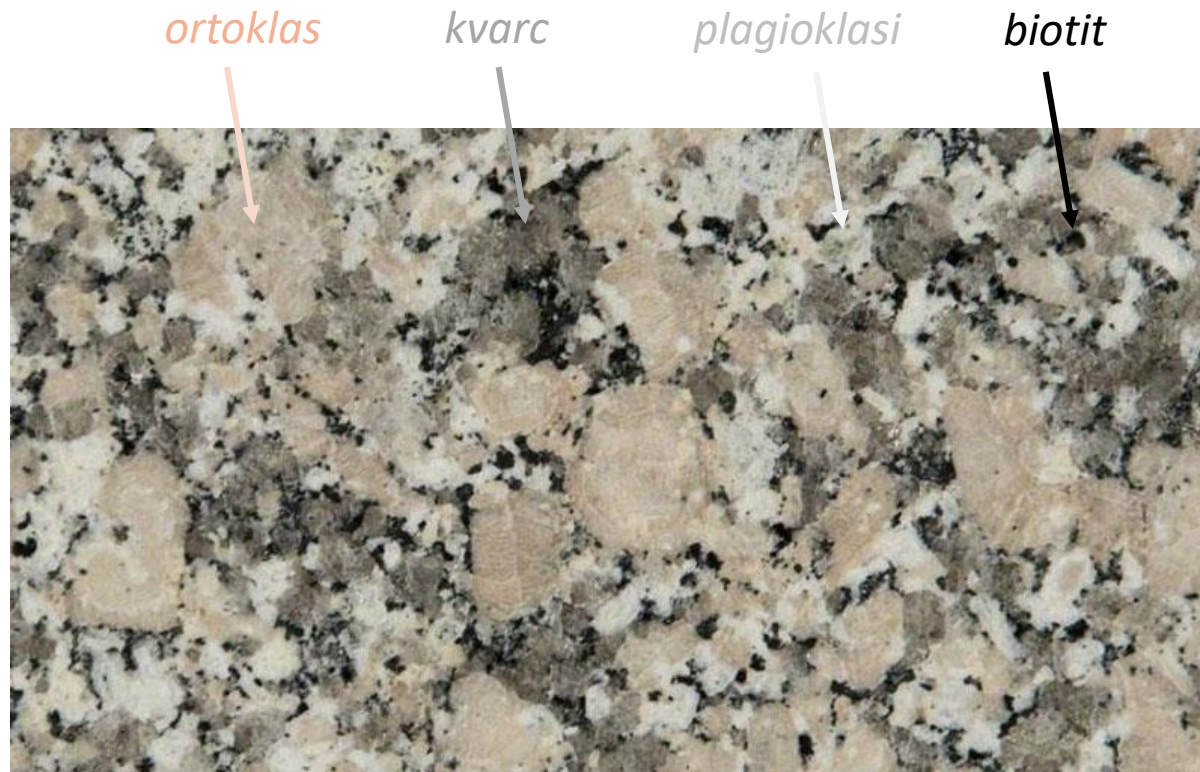


- koncentracija K u bazaltima:
 - srednjeoceanskih hrptova (MORB) – oko 0.1 tež. %
 - bazalti oceanskih otoka (OIA) – oko 1-2 tež. %

Uzrok ?

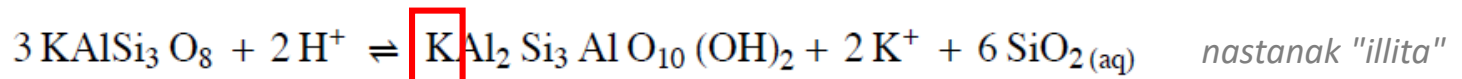
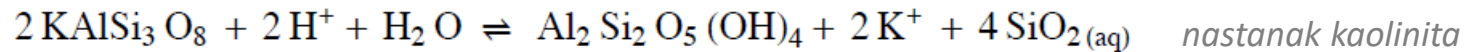


- konc. K u granitima: 2-3 tež. %
 - felsične taljevine su zasićene **feldspatima i biotitom** = K se ne ponaša nekompatibilno, već **kompatibilno**



Tipičan izgled dvofeldspatskog granita

- 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

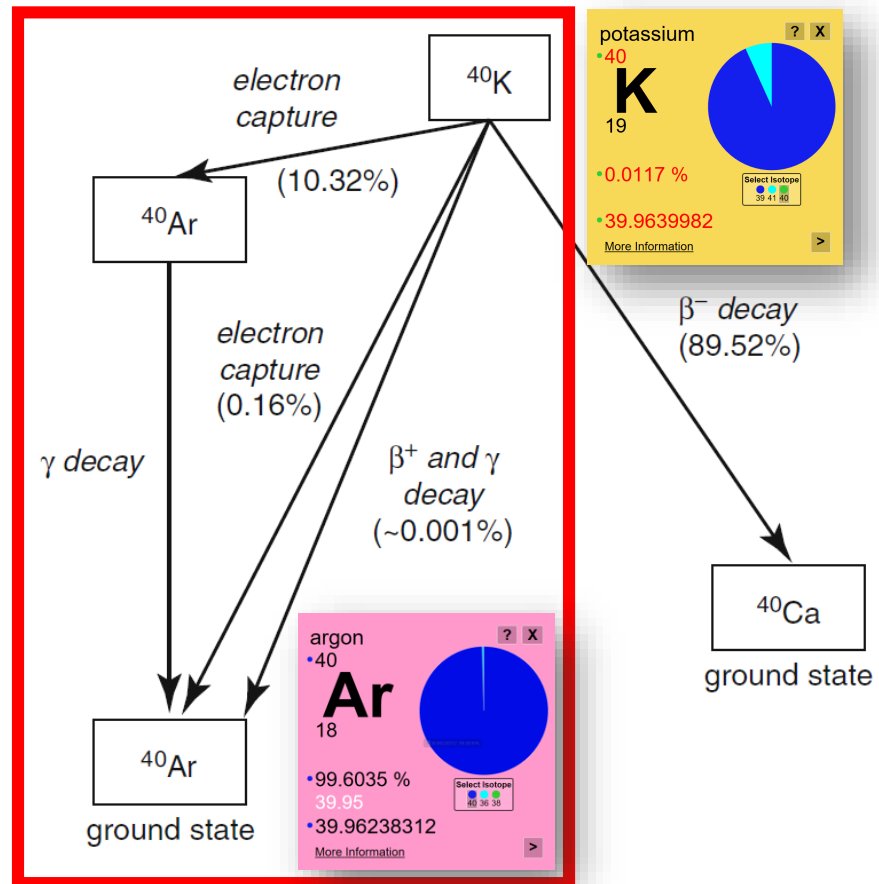
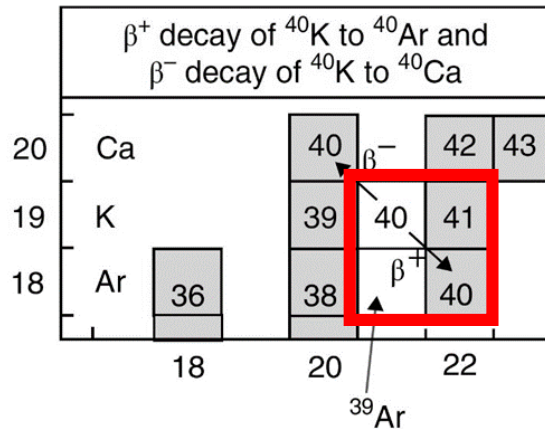
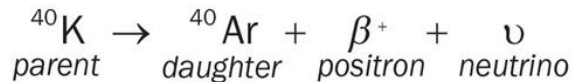
- visokotemperaturni **hidrotermalni** fluidi → K reagira sa stijenom-domaćinom, pri čemu nastaju kristali K-feldspata
 - vrlo često se mogu opaziti u metamorfnim aureolama granitnih intruzija



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

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



- 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

- 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 = $5.543 \times 10^{-10} \text{ god}^{-1}$

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

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

(izvor podataka: Dickin, 1997)

- 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 ${}^{40}\text{Ar}_0 = 0!$

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

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

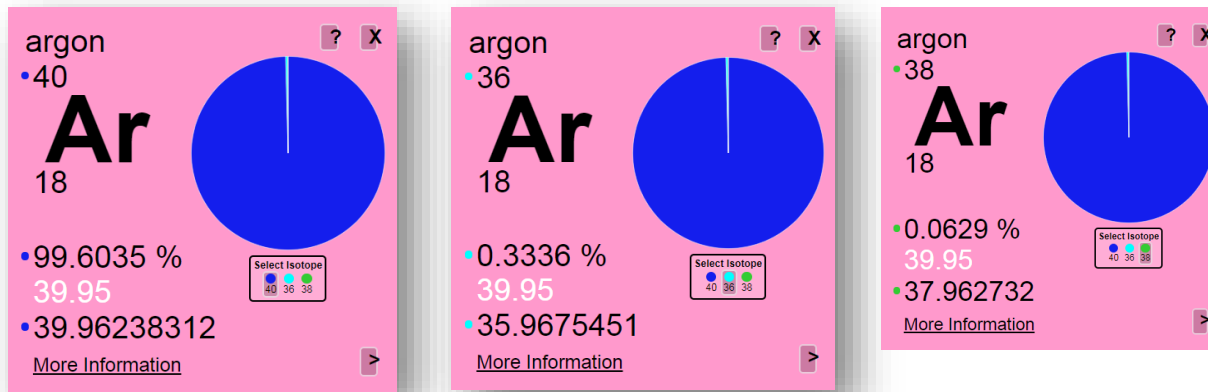


$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{\lambda}{\lambda_e} \cdot \frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{40}\text{K}} + 1 \right)$$

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)
 - ${}^{40}\text{K}$ - računa se iz sadržaja K (odnosno K_2O) u uzorku

- 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 :

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

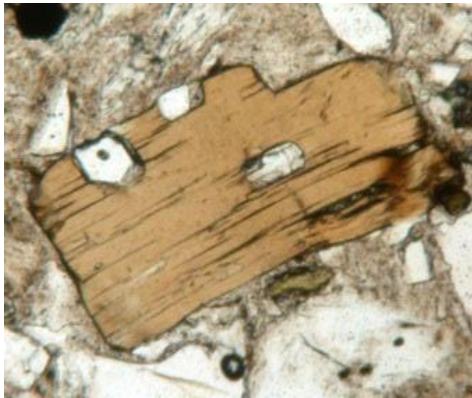
- napomena: K-Ar starosti uvelike ovise o tome da li se promatrani geološki sustav (mineral ili stijena) ponašao kao **zatvoren** s aspekta K i Ar **kroz svoju povijest**

- 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

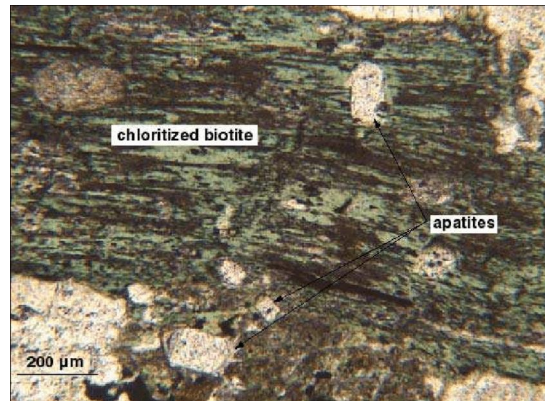
Koji su materijali prikladni za datiranje K-Ar metodom?

- K-bogati minerali izdvojeni iz **intruziva** ili **metamornih** 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?



Sveži biotit



Kloritizirani biotit



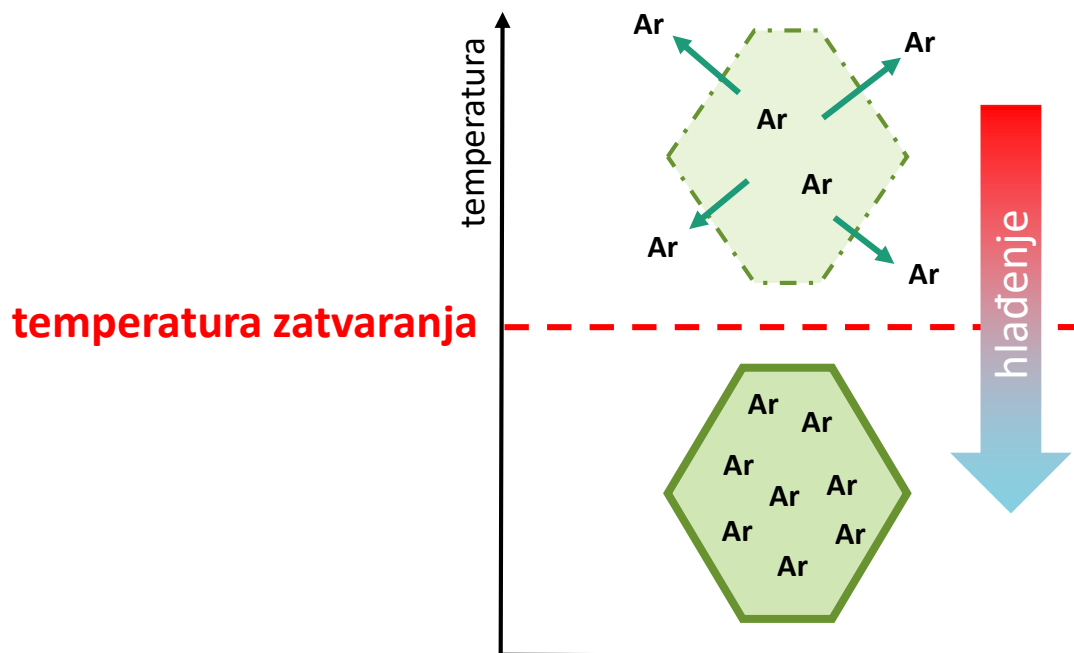
Bazalt sa sekundarnim kalcitom iskristaliziranim u šupljinama



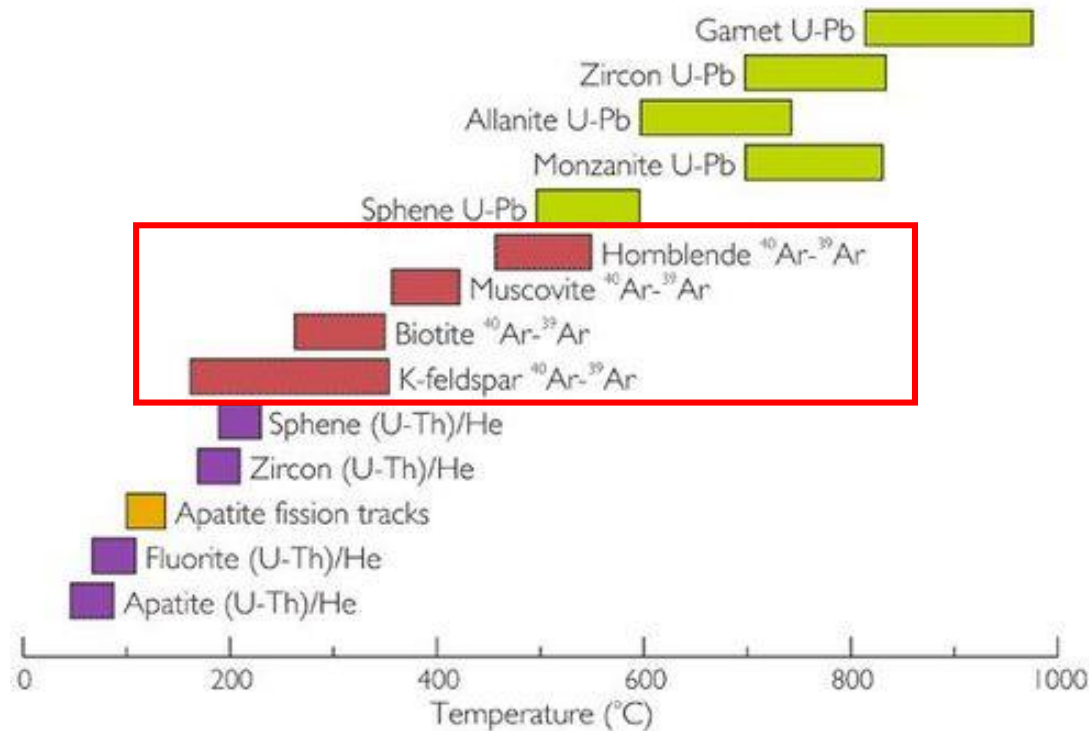
Interpretacija geokronoloških podataka

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



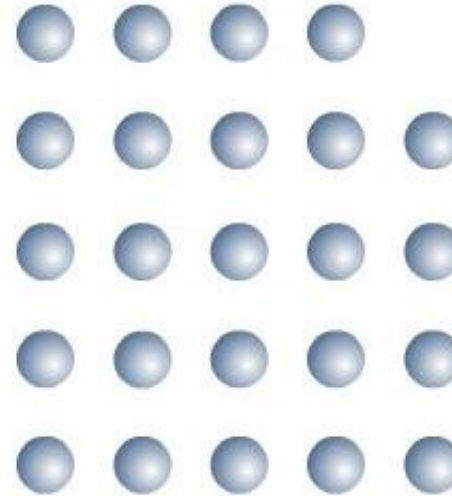
- različiti minerali = različite temperature zatvaranja + različiti izotopni sustavi = zatvaranje pri različitim temperaturama



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

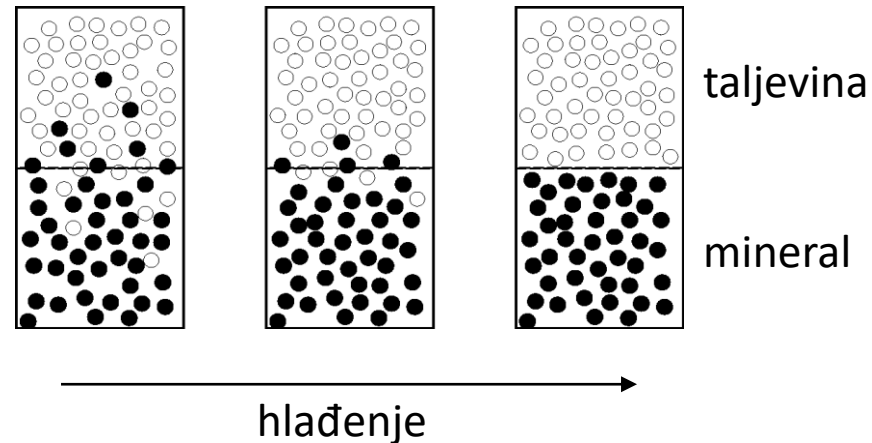
- ključni faktor: **brzina difuzije** iona kroz kristalnu strukturu (kinetika!)

- 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

- 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

- 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!!!

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

(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

(c) metamorfna starost (*metamorphic age*)

- često se miješa sa starošću hlađenja, ali označava vrijeme u kojem je sustav dosegnuo **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

(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

(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

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