

Kvantitativna i izotopna geokemija (6)

Radiogeni izotopni sustavi (2): Ar-Ar

Ar-Ar metoda datiranja

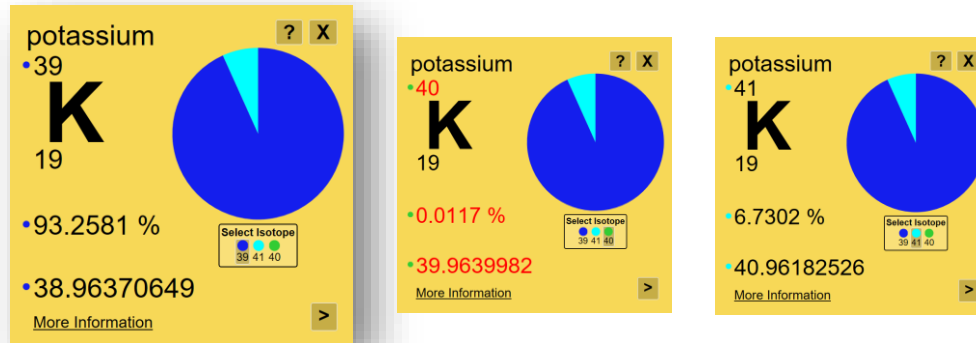
Usporedba K-Ar i Ar-Ar metode

Primjena K-Ar i Ar-Ar

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

Ar-Ar metoda

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



- postupak:

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




- ^{39}Ar koji nastaje na takav način obično se označava kao $^{39}\text{Ar}_\text{K}$, čime se označava da je nastao **neutronsom iradijacijom/ozračivanjem**

- obzirom da $^{39}\text{Ar}_K$ nije radiogeni izotop argona koji se pojavljuje prirodno, izravno je proporcionalan količini ^{39}K prisutnog u uzorku
 - odnosno: ujedno i količini ^{40}K jer su omjeri kalijevih izotopa dobro poznati i stalni

^{36}Ar 35.96754 0.337% Stable	^{37}Ar $t_{1/2}=35$ days Radioactive	^{38}Ar 37.96273 0.063% Stable
^{39}Ar $t_{1/2}=269$ yrs Radioactive	^{40}Ar 39.96238 99.60% Stable	


- ^{39}Ar služi kao izravna poveznica sa ^{40}K :
 - $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_K$ omjer izravno je proporcionalan $^{40}\text{Ar}^*/^{40}\text{K}$ omjeru
- dodatna napomena vezana uz ^{39}Ar :
 - radioaktivni izotop s vremenom poluraspada od 269 godina
 - u laboratorijskom mjerilu, aritmetički se može tretirati kao stabilni izotop

- 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/>


University of Wisconsin-Madison
Contact Us | Dept of Geoscience | UW-Madison

WiscAr Geochronology Labs

Department of Geoscience



Home

WiscAr Infrastructure +

Analytical Approaches

Preparing Samples *

Packaging samples for irradiation

Packaging samples for irradiation

The $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ variant of ^{40}K - ^{40}Ar dating relies on creating some ^{39}Ar in each sample by bombarding it with fast neutrons in a nuclear reactor (see figures below). The ^{39}Ar serves as a proxy for the ^{40}K parent isotope; this works because the $^{39}\text{K}:^{40}\text{K}$ ratio is constant in Earth. The ^{39}Ar atoms are created when these neutrons are absorbed by ^{39}K atoms and the nuclear reaction: $^{39}\text{K}(n,p)^{39}\text{Ar}$ occurs. To gauge the efficiency of the $^{39}\text{K}(n,p)^{39}\text{Ar}$ reaction, samples are co-irradiated in the fast neutron fluence with standard minerals whose age is known independently. Once the samples are returned from the reactor, we measure the isotopic composition of the argon, obtain the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ratio and solve the age equation as outlined below. The neutron fluence efficiency parameter J is obtained by measuring the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ratio of the standard crystals and solving the age equation for J . With this J value, one may then solve for the age t of the co-irradiated samples.

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



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

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

- 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:

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

- 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 :

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



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

- 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 mjenenog 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:*

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

- 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:

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



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

- analitički problem - uvijek "uhvatimo" i nešto atmosferskog ^{40}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 jednačba:

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

- Ar-Ar korigirana jednačba:

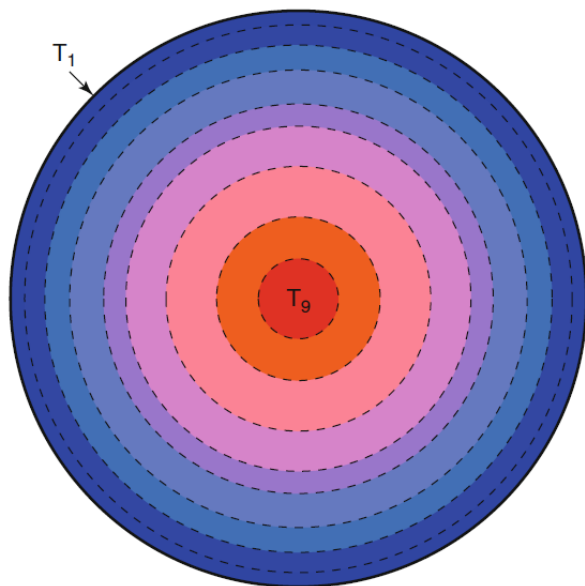
$$^{40}\text{Ar}_{\text{total}} = ^{40}\text{Ar}_i + \frac{(e^{\lambda t} - 1)}{J} \cdot ^{39}\text{Ar}_{\text{K}}$$

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

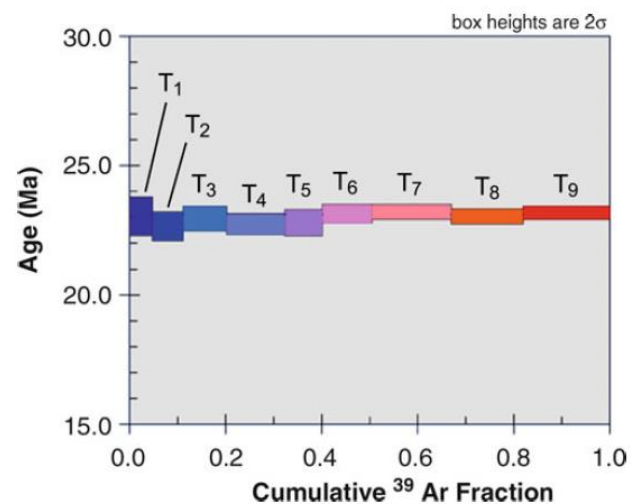
Zašto se pojavljuju sistematske greške u K-Ar i kako ih Ar-Ar može zaobići?

- K-Ar metoda počiva na **pretpostavci** da se K-mineral ponaša poput **zatvorenog** sustava
- praksa:
 - obično ipak dolazi do "istjecanja" ^{40}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?*

- 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



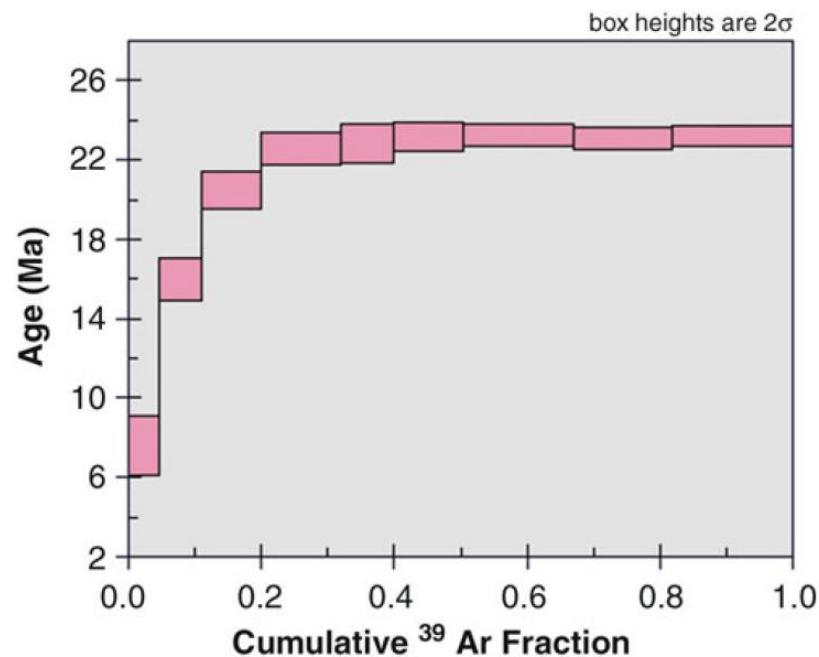
Idealizirano kružno mineralno zrno koje se stupnjevito zagrijava. T_1 = najniža temp., T_9 = najviša temp.



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}Ar u odnosu na ukupni sadržaj izotopa ^{39}Ar u našem mineralu.

1. slučaj: nedostatak Ar na rubovima zrna

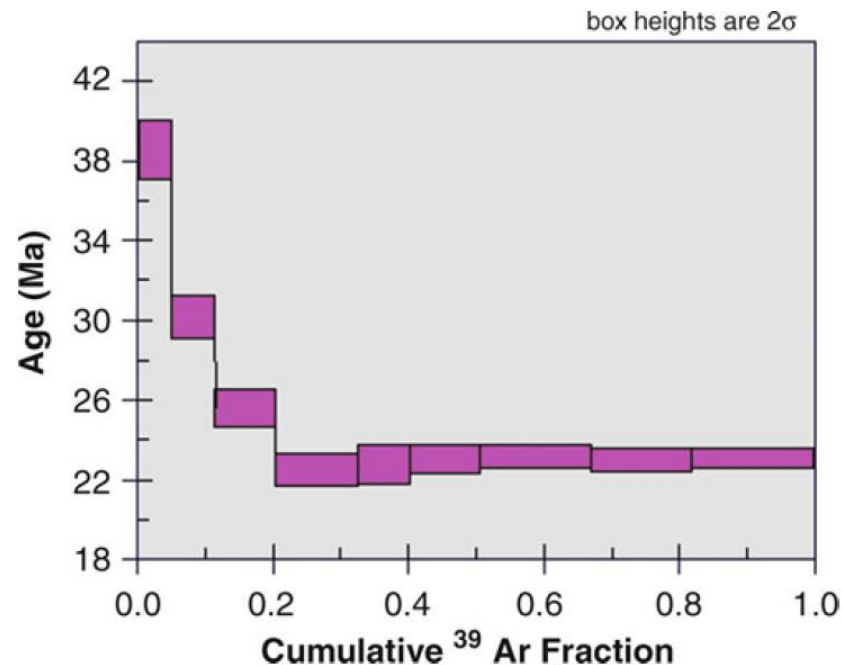
- prvi koraci izvlače Ar iz ^{40}Ar -siromašnog ruba kristala (niski $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ omjer) → dobivaju se prividne starosti **manje** od prave starosti
- ^{40}Ar iz **stabilnijih**, unutarnjih dijelova mineralnih zrna oslobađa se **kasnije**, tek pri koracima na višim temperaturama
- 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

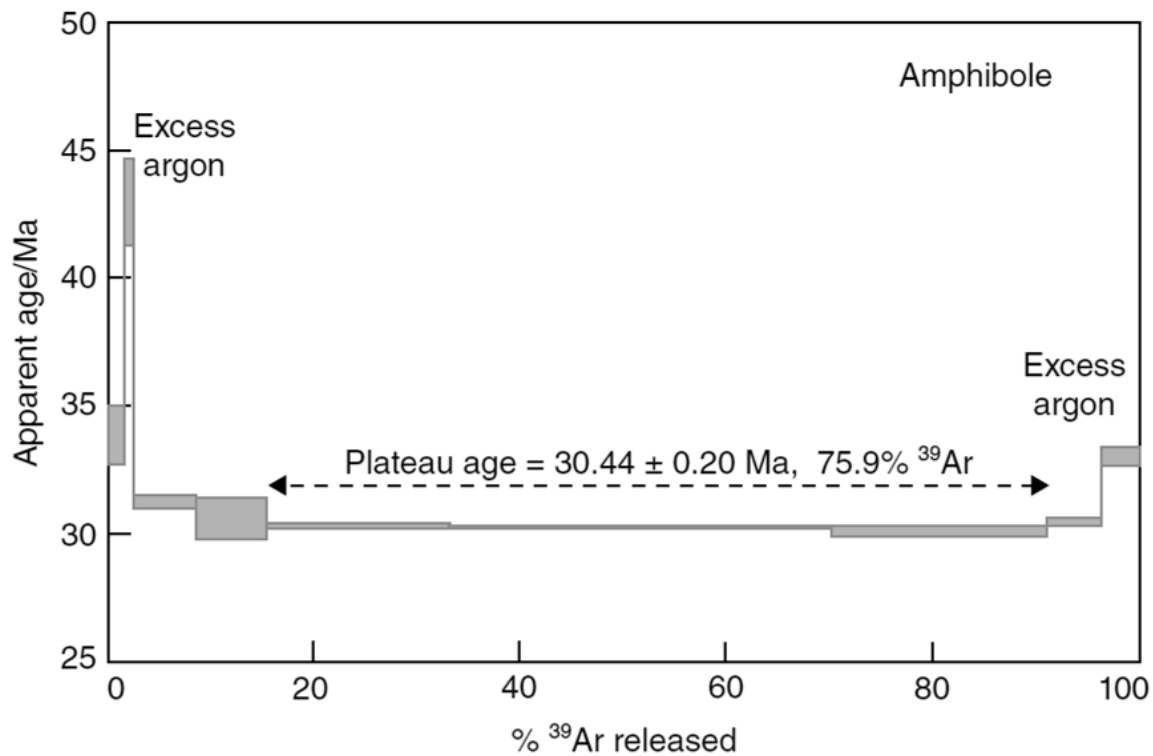
2. slučaj: višak Ar na rubovima zrna

- Ar naknadno ušao u uzorak difuzijom, nakon kristalizacije
 - to se najčešće opaža u metamorfnim mineralima
- takav Ar uglavnom se zadržava na granicama podrzrna 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

- primjer Ar-Ar spektra starosti:



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

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

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 **sljedu 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

Primjena K-Ar i Ar-Ar metoda datiranja

K-Ar metoda

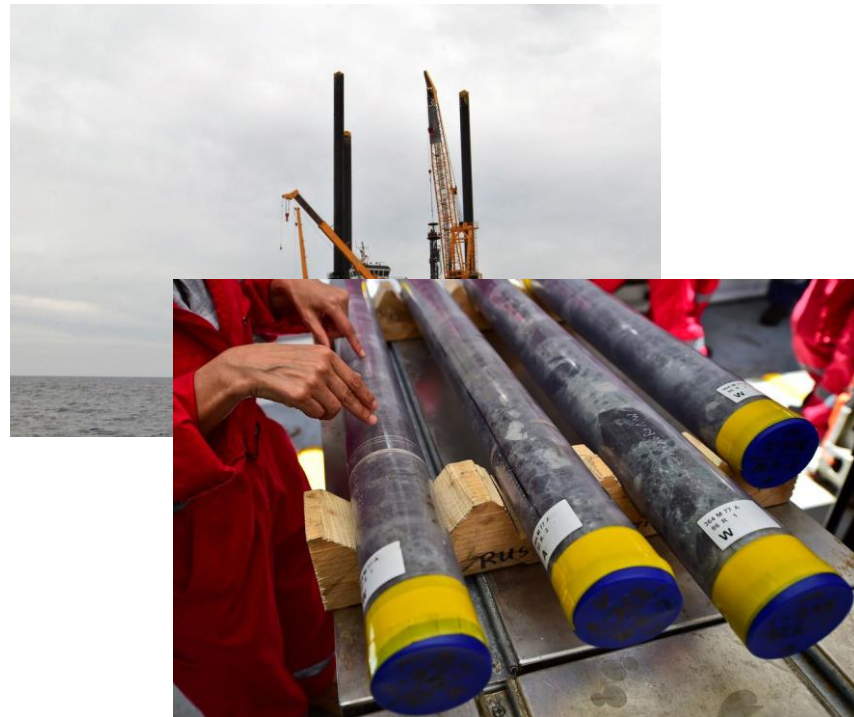
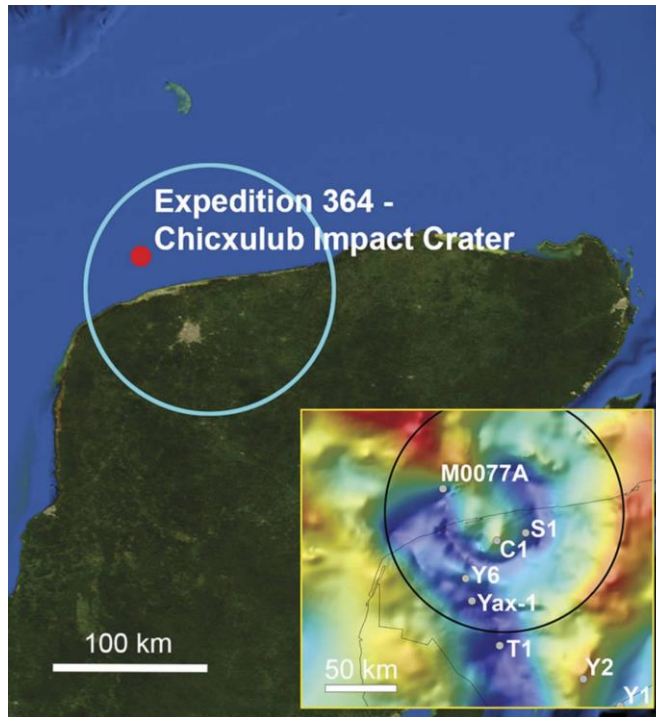
- dva osnovna načina upotrebe:
 1. za kalibraciju temeljnih fizičkih parametara - npr. K konstanta raspada
 - zato što je ovo metoda koja je potpuno neovisna o svim ostalim metodama i utemeljena na "jednostavnim" fizičkim principima
 2. datiranje sitnozrnatih materijala (poput glina i glaukonita)
 - 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...

Utočnjavanje geološke vremenske skale i granica

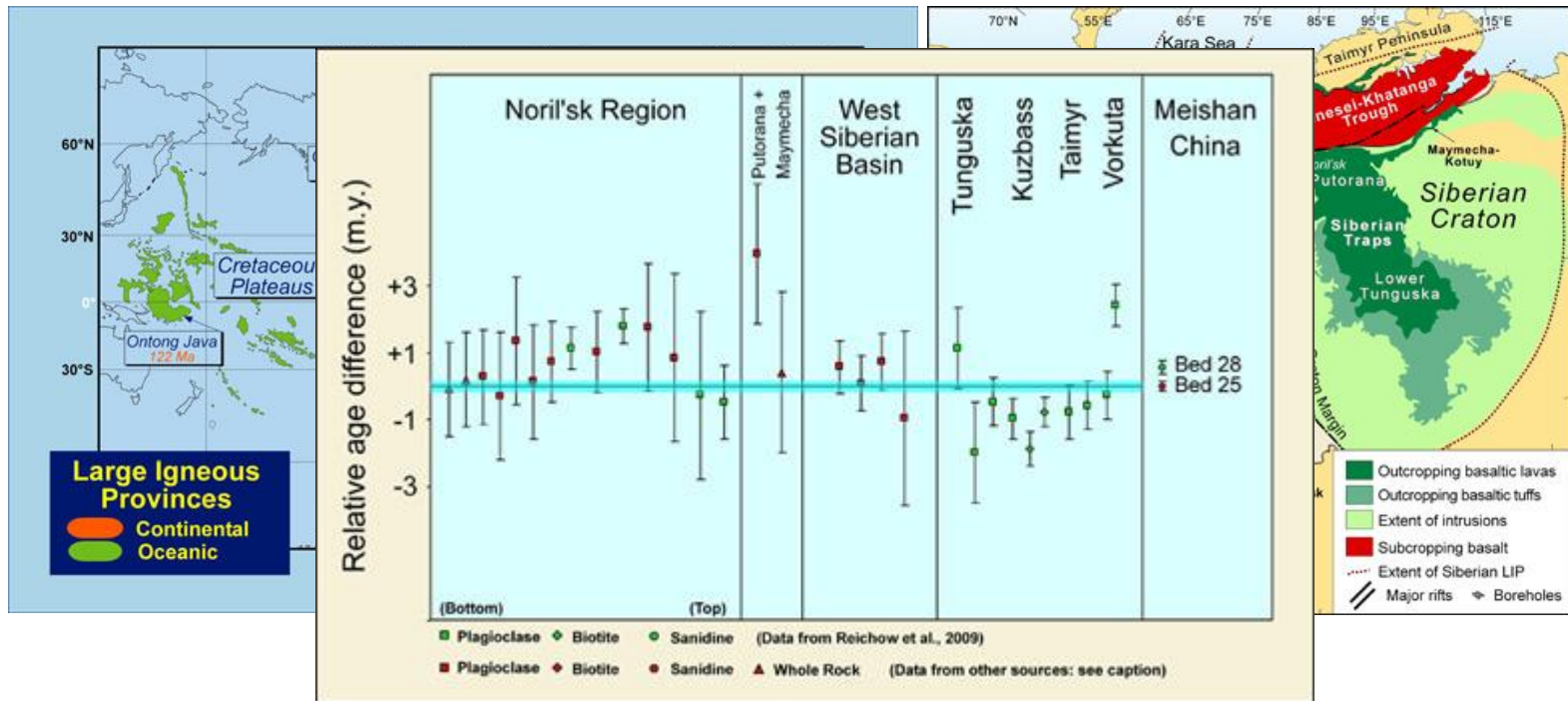
- Ar-Ar i U-Pb metode se trenutno najviše koriste za utvrđivanje vremena odvijanja geoloških događaja koji ujedno predstavljaju vremenske granice u geološkoj vremenskoj skali
- primjer: granica K-Pg (Chicxulub krater)



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

Utočnjavanje geološke vremenske skale i granica

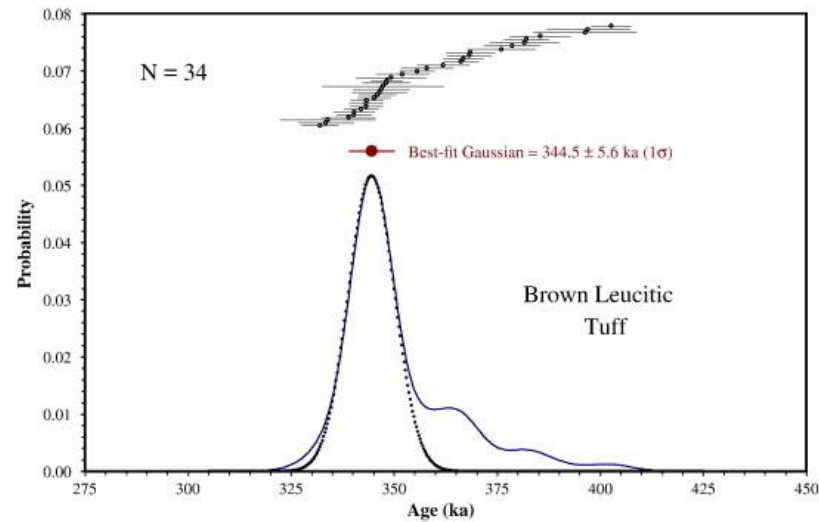
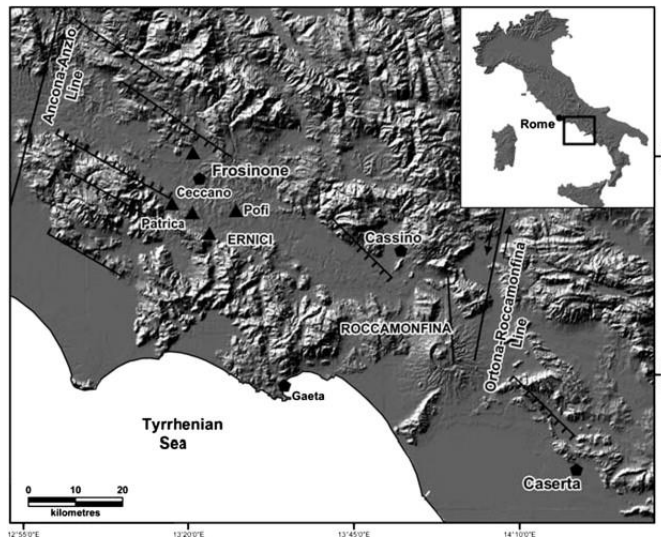
- Ar-Ar i U-Pb metode se trenutno najviše koriste za utvrđivanje vremena odvijanja geoloških događaja koji ujedno predstavljaju vremenske granice u geološkoj vremenskoj skali
- primjer: P-T granica (veliki bazaltni izljevi)



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

Evolucija hominida

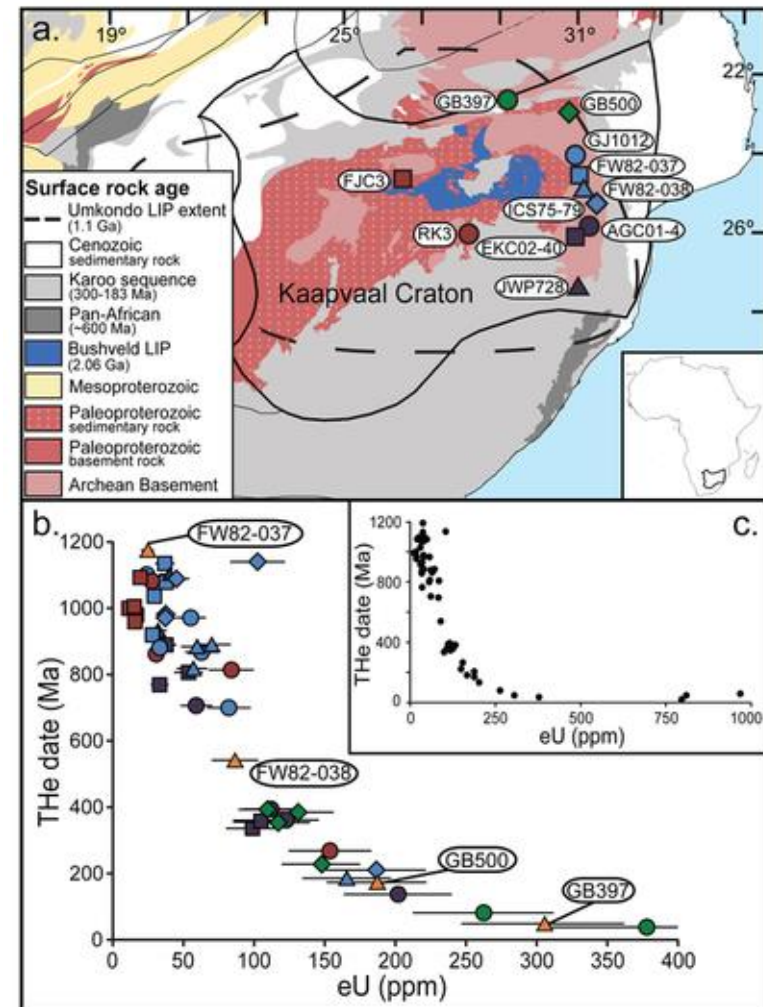
- visoka preciznost Ar-Ar metode prikladna je za datiranje fosilnih ostataka najstarijih predstavnika ljudske vrste
- precizno datiranje minerala (npr. sanidina) iz slojeva vulkanskog pepela koji se nalaze iznad hominidnih ostataka pokazalo se iznimno korisnim
 - na temelju rezultata sličnih istraživanja 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

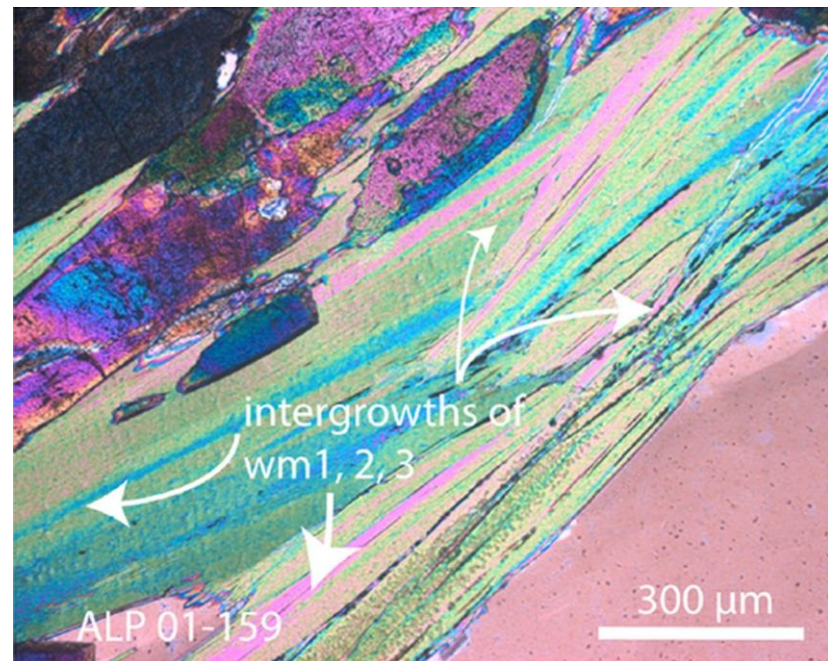
- teorijska podloga: stijene koje su naknadno zagrijavane nakon prvotne kristalizacije mogu djelomično ili potpuno izgubiti Ar iz minerala
 - time se otvorilo cijelo novo polje **termokronologije** = može se pratiti temperaturna evolucija stijena i cijelih područja
- koncept: **temperatura zatvaranja!**
 - 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-continent-deciphering-major-burial-and-erosion-episodes-across-south-africa-using-thermochronology/>

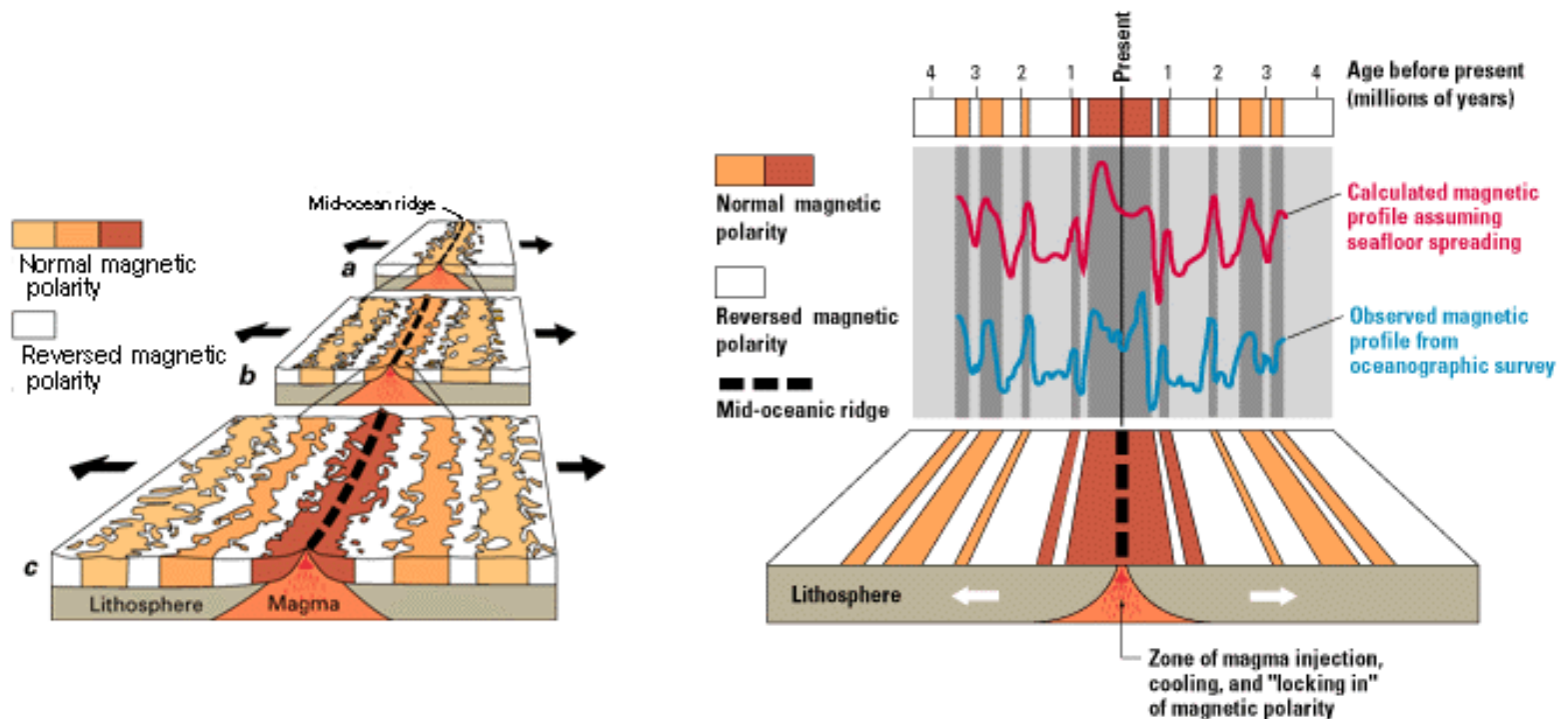
Strukturalna geologija

- 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 strukturalnom kontekstu u kojem su nastali i na taj način omogućiti fino razlučivanje pojedinih deformacijskih događaja
- primjer: razvoj tinjčastih agregata kao odgovor na deformaciju



Paleomagnetizam i vremenska skala geomagnetskog polariteta

- datiranje paleomagnetiskih 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)