

# 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

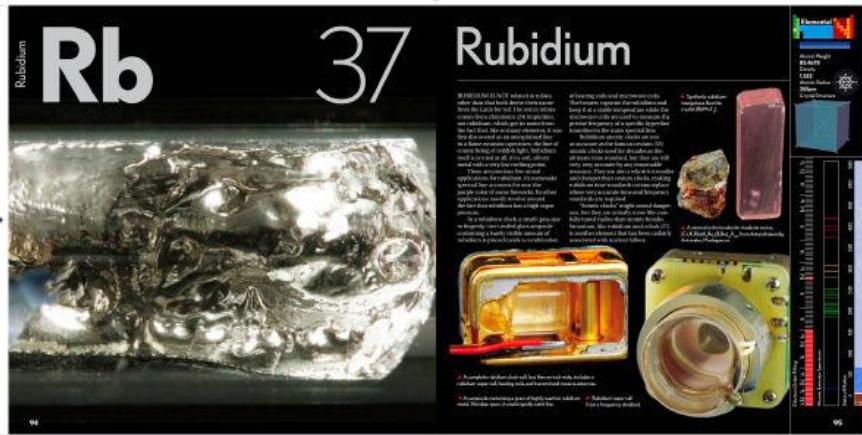
Doc. dr. sc. Zorica Petrinec  
ak. god. 2020./2021.

# 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:
  1. jedan od prirodnih izotopa rubidija je **radioaktivno** ( $^{87}\text{Rb}$ ) i raspada se na stabilni izotop stroncija ( $^{87}\text{Sr}$ ) – količina  $^{87}\text{Sr}$  u mineralu ili stijeni koja sadrži Rb stalno će se povećavati s protekom vremena = osnova **datiranja** pomoću Rb-Sr metode
  2. radiogeni  $^{87}\text{Sr}$  – 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

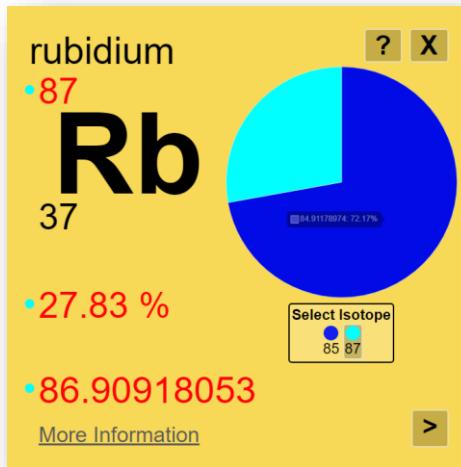
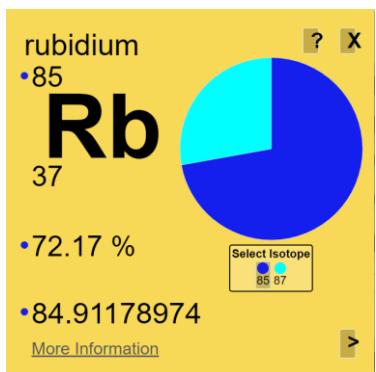
## Rubidij

- član IA grupe PSE = **alkalijski metal** (isto kao K)
- ionski radius = 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:  $^{85}\text{Rb}$  i  $^{87}\text{Rb}$



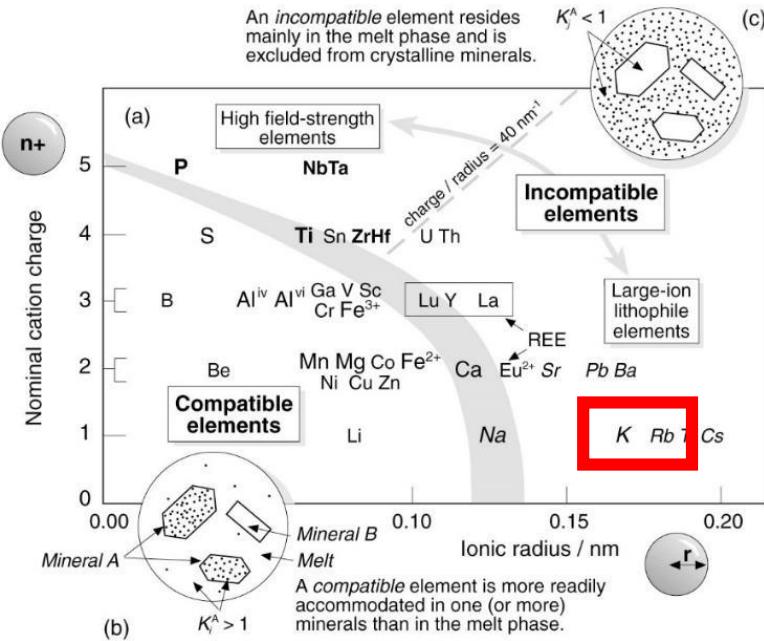
Podaci preuzeti s interaktivnog periodnog sustava elemenata i izotopa.  
(<https://applets.kcvs.ca/IPTEI/IPTEI.html>).

## Raspodjela rubidija u prirodi

- glavna kontrola:
  - $\text{Rb}^+$  ion dovoljno malen da može ulaziti **na  $\text{K}^+$  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 ( $\text{Rb}^+$  prevelik da bi zamjenio  $\text{Na}^+$  ( $0.95 \text{ \AA}$ ))
  - dolazi i u piroksenima i amfibolima, ugl.  $< 10 \text{ ppm}$

## Geokemija rubidija

- litofilni element** = koncentriran u silikatnom dijelu Zemlje



- zastupljenost u hondritima: ~3.45 ppm
- izrazito **nekompatibilan** u većini **plaštnih** 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

- **magmatski** sustavi – Rb izrazito nekompatibilan:
  - koef. distribucije za većinu minerala iznosi  $K_d \sim 0$
  - osim flogopita-biotita i muskovita ( $K_d > 1$ ) i kalijskih feldspata ( $K_d \sim 0.3$ )
  - kasnomagmatski produkti, poput pegmatita, imat će izrazito visoke koncentracije Rb ( $> 1000 \text{ ppm}$ )
- Rb u **sedimentnim** procesima:
  - ponašanje pod kontrolom adsorpcije Rb na minerale glina (illit i montmorilonit) koji jače adsorbiraju  $\text{Rb}^+$  nego  $\text{K}^+$
  - Rb - ne uklapa se u značajnoj mjeri u karbonatne minerale
- **metamorfni** procesi:
  - distribucija Rb - pod kontrolom polja stabilnosti K-filosilikata (biotit i muskovit)

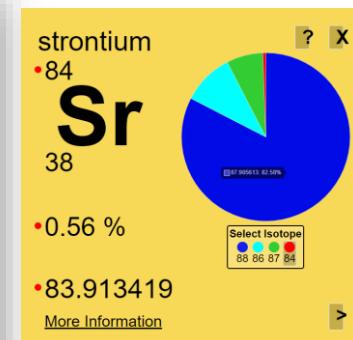
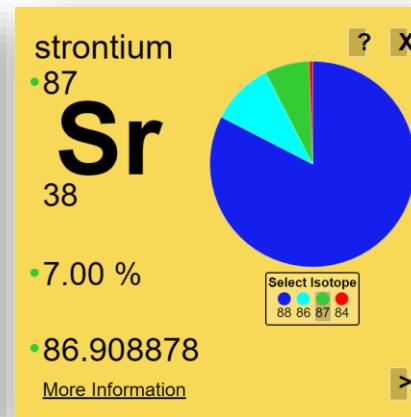
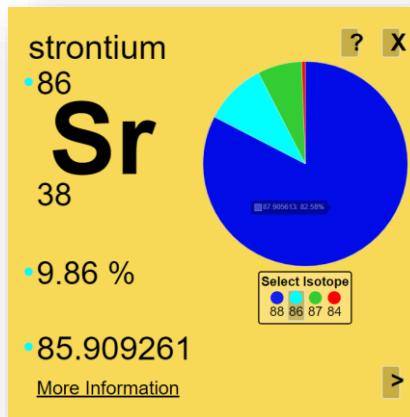
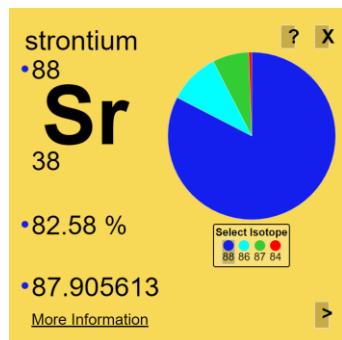
## Stroncij

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



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

- izotopi stroncija:

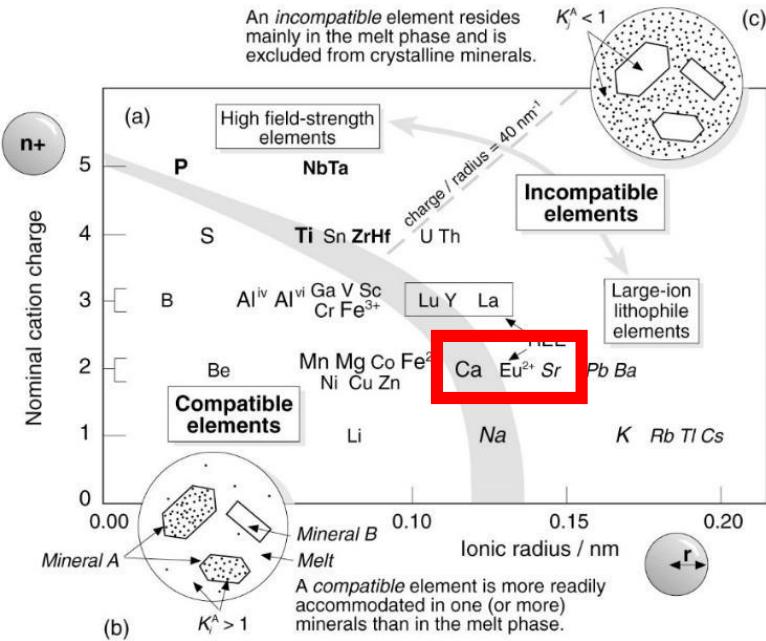


Podaci preuzeti s interaktivnog periodnog sustava elemenata i izotopa.  
<https://applets.kcvs.ca/IPTEI/IPTEI.html>.

- raspodjela Sr u stijenama:
  - pod utjecajem mogućnosti **supstitucije**  $\text{Ca}^{2+}$  stroncijem ( $\text{Sr}^{2+}$ ) u **kalcijskim mineralima** i stupnja do kojeg **kalijski feldspati** mogu  $\text{K}^+$  zamijeniti  $\text{Sr}^{2+}$  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 strukturalna pozicija premala za ulazak  $\text{Sr}^{2+}$  na isto mjesto
  - K-feldspati – mogu zarobiti  $\text{Sr}^{2+}$  umjesto  $\text{K}^+$  (ujedno se  $\text{Si}^{4+}$  mora zamijeniti sa  $\text{Al}^{3+}$ )
    - zamjena  $\text{K}^+$  sa  $\text{Sr}^{2+}$  u tinjcima nije favorizirana zbog razlike u veličini strukturalne pozicije
    - sadržaj Sr u nekim biotitima može biti posljedica prisutnosti uklopaka apatita u biotitu

# Geokemija stroncija

- litofilni element

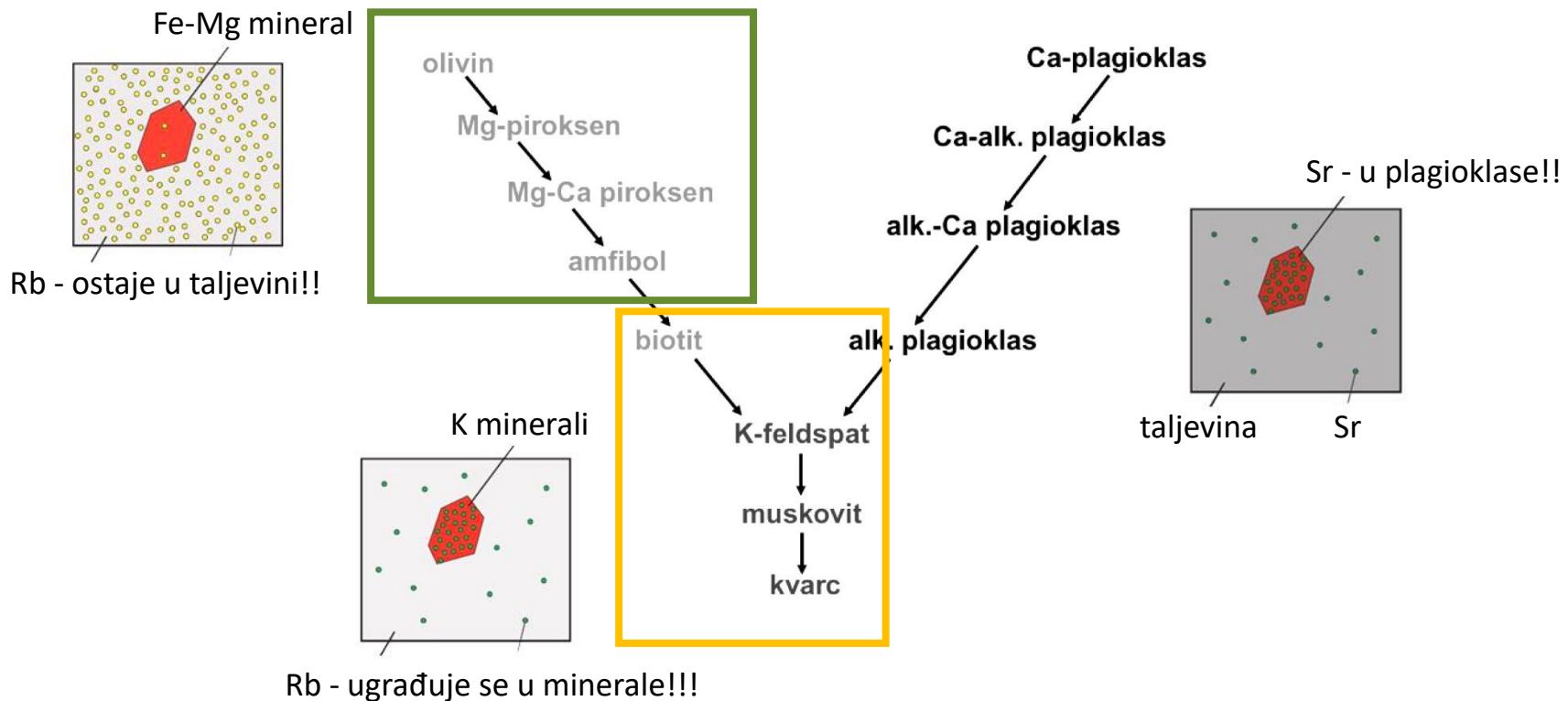


- konz. u CI ugljikovim hondritima: ~12 ppm
- Sr je samo **umjereno kompatibilan** u **plaštnim** mineralim fazama (Cpx) → **obogaćen u kori** (prosječna zastupljenost u kori ~260 ppm)
- razlika u koncentracijama između donje i gornje kore nije tako značajna kao kod rubidija (~350 vs. ~230 ppm)
- konz.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

- 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  $\text{Ca}^{2+}$  stroncijem  $\text{Sr}^{2+}$  u karbonatima (aragonit > kalcit), kao i prisutnošću detritičnih feldspata
  - karbonatni sedimenti – sadrže i do 1000 ppm, prosječni marinski karbonati ~610 ppm

## 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 **kalcijске plagioklase** čija kristalizacija počinje relativno rano prilikom kristalizacije magme



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

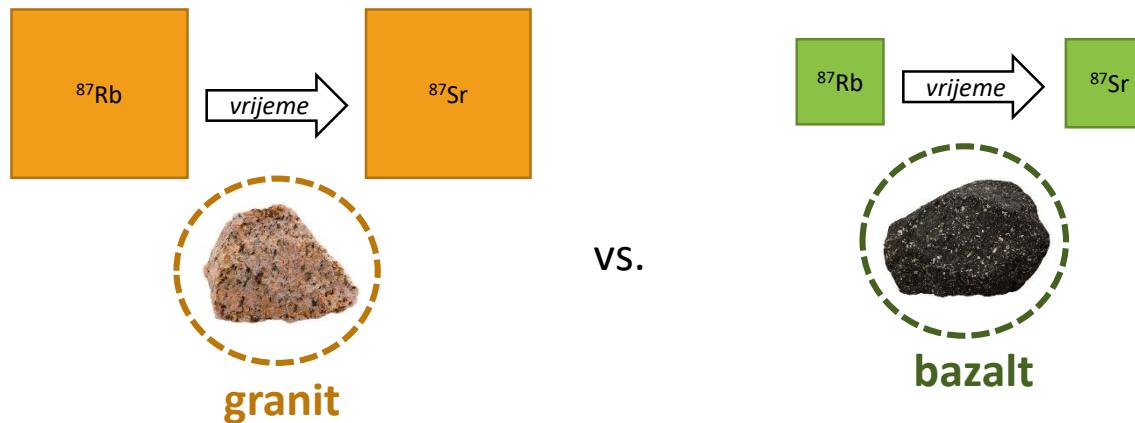
	Rb	Sr	Rb/Sr
Chondrites	2.3	10	0.23
Crust	90	375	0.24
Ultrabasic rocks	0.077–7.75	2.32–72.4	0.007–1.32
Basalt	30	465	0.06
Syenite	110	300	0.37
Granodiorite	120	450	0.27
Granite	150	285	0.53
Schist	140	300	0.47
Greywacke	120	450	0.27
Quartzite	30	—	—
Limestone	5	500	0.01

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!

- značaj ovakve varijacije:

- stijene i minerali u kojima je **konzentriran rubidij** (kiselije stijene) s vremenom će sadržavati **više radiogenog  $^{87}\text{Sr}$**  nastalog raspadom  $^{87}\text{Rb}$  nego stijene ili minerali iz iste stijenske serije koji su u startu obogaćeni stroncijem, a osiromašeni rubidijem (bazičnije stijene)

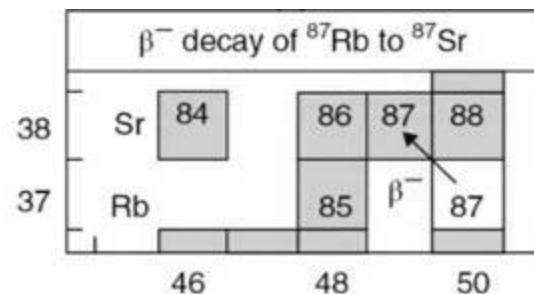
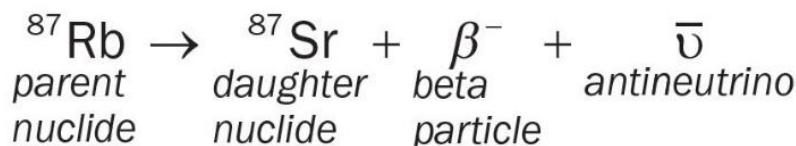


- tijekom procesa datiranja (ili analizom stroncijem obogaćenih i rubidijem osiromašenih stijena) može se odrediti **omjer  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  u magmi u vrijeme njezine kristalizacije**

- brojčana vrijednost tog omjera, **početni  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  omjer**, može se koristiti kao indikator izvorišnog područja magme

# Određivanje starosti Rb-Sr metodom

- osvrt na K-Ar metodu:
  - početna odsutnost atoma  $^{40}\text{Ar}$  u kalijskim 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 frakcijske kristalizacije), kako bi se dobila točna starost uzorka → kako se lijepo može ilustrirati upravo na primjeru Rb-Sr izotopnog sustava
- podsjetnik: reakcija beta negatronskega raspada



- broj  $^{87}\text{Sr}$  atoma kćeri nastalih raspadom  $^{87}\text{Rb}$  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 utvrditi absolutne zastupljenosti pojedinih nuklida sa odgovarajućom preciznošću → iz toga je razloga prikladnije koristiti **omjere izotopa**, dijeljenjem sa **neradiogenim izotopom  $^{86}\text{Sr}$**  (količina mu je konstantna bez obzira na vrijeme)
- dobivamo jednadžbu:

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

- današnji omjer izotopa utvrđuje se masenim spektrometrom, at. omjer  ${}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr}$  računa se iz težinskog omjera Rb/Sr tj. koncentracija

- 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: **prepostaviti 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 naš 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

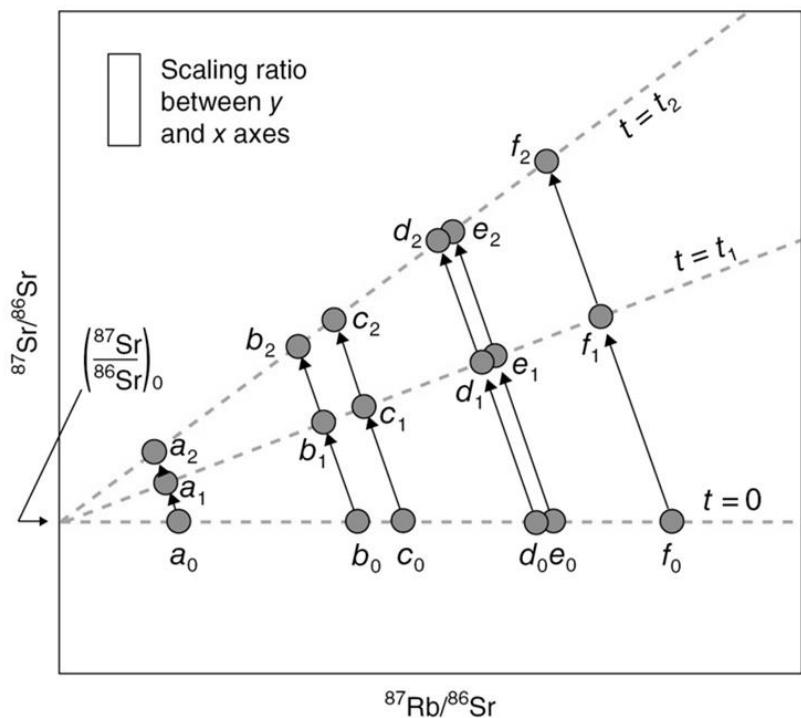
## Starost prema modelu (modelna starost)

- 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!!

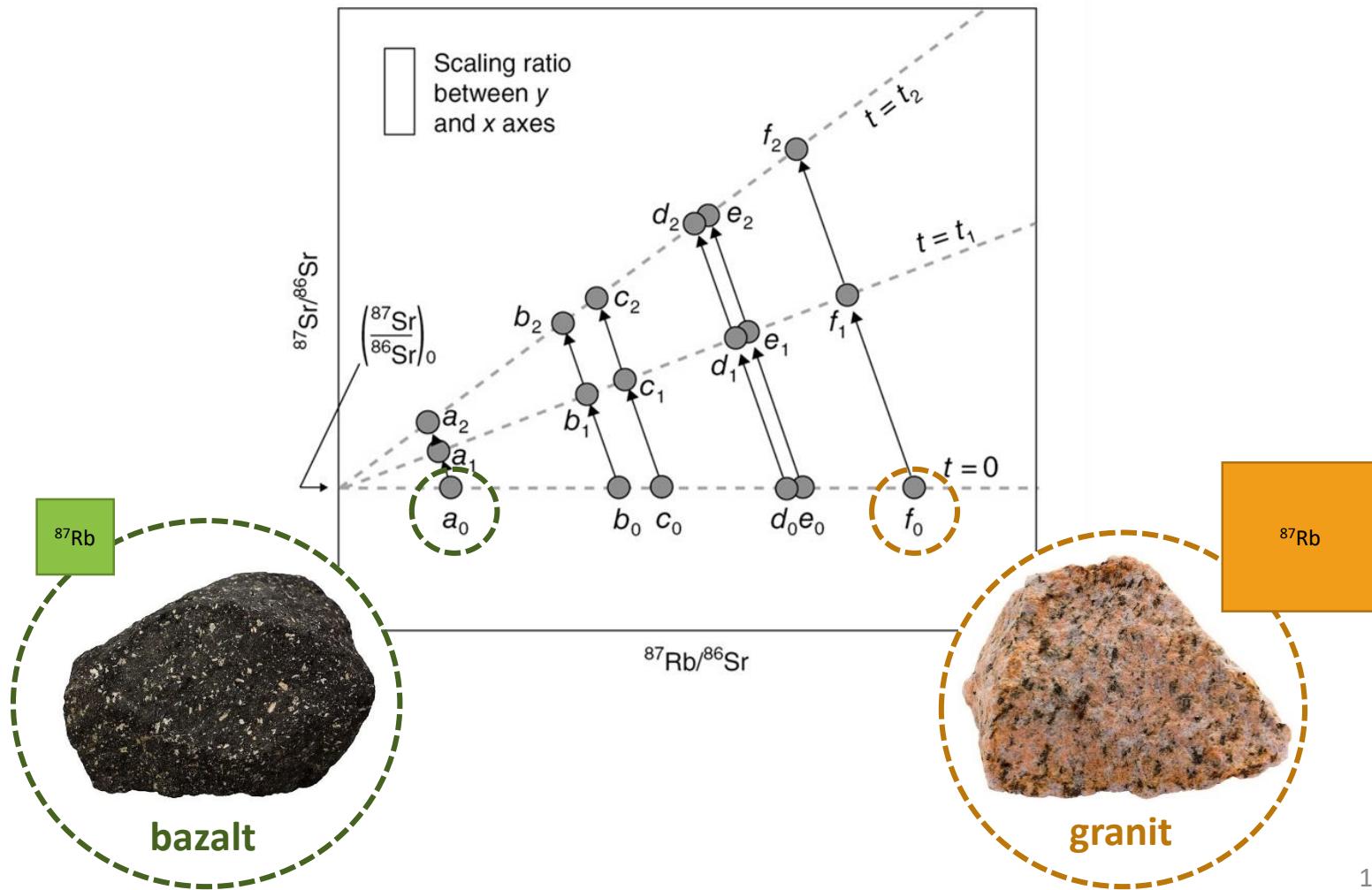
## Metoda izokrone – kako doći do početnog omjera ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ )<sub>0</sub>?

- 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  $^{87}\text{Sr}$  prikazana o obliku omjera prema neradiogenom  $^{86}\text{Sr}$
  - horizontalna os – količina radioaktivnog roditeljskog nuklida  $^{87}\text{Rb}$ , također u omjeru prema  $^{86}\text{Sr}$

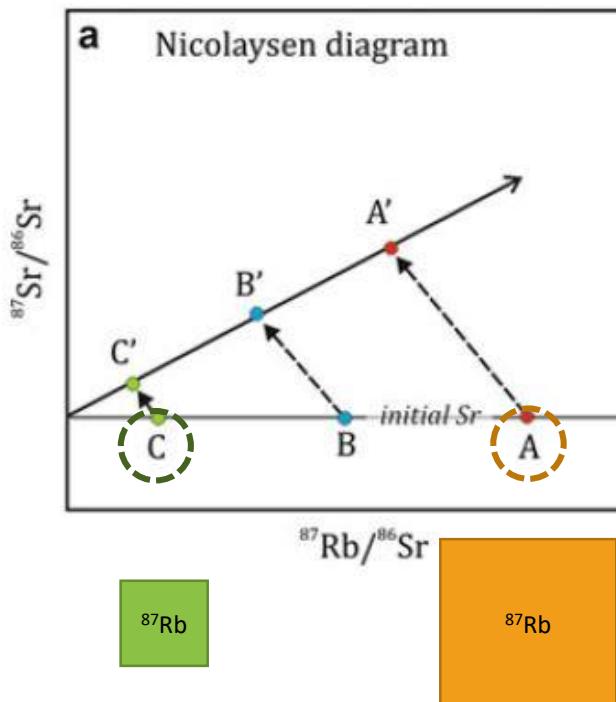


- važno: ovakav dijagram crta se samo za **kogenetske stijene** neke stijenske zajednice ili područja = sve su morale nastati u **istom vremenu** iz **iste izvorišne magme** i međusobno su vezane procesima **diferencijacije magme**

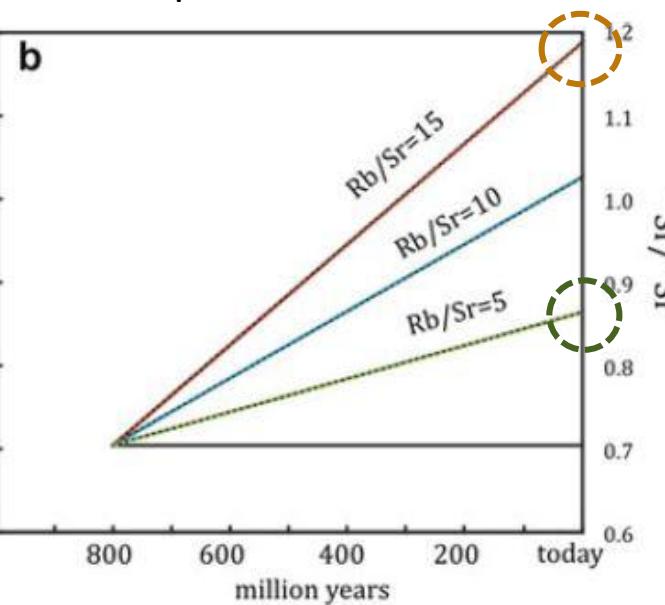


- promjena Sr omjera može se prikazati na dva načina:

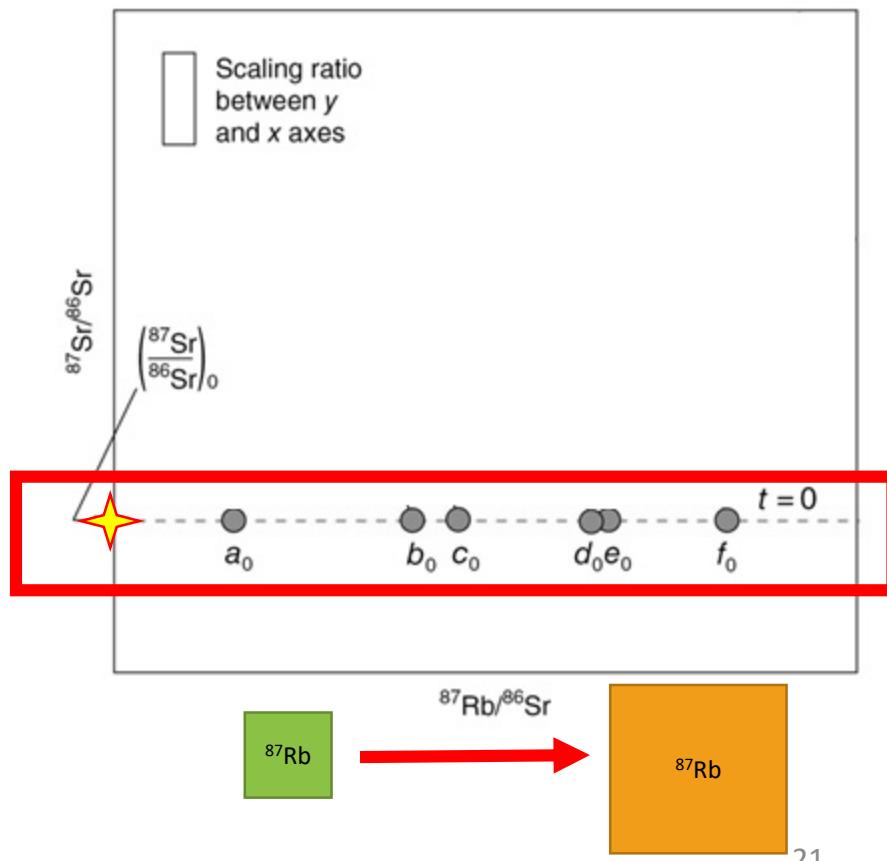
(a) kao izokrona



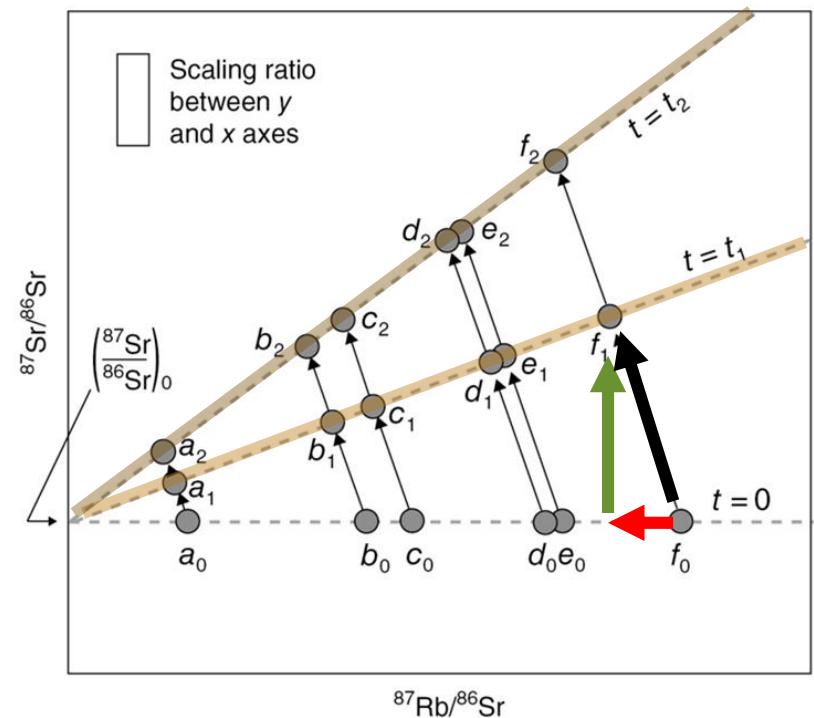
(b) kao promjena Sr/Sr omjera izotopa u vremenu



- 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



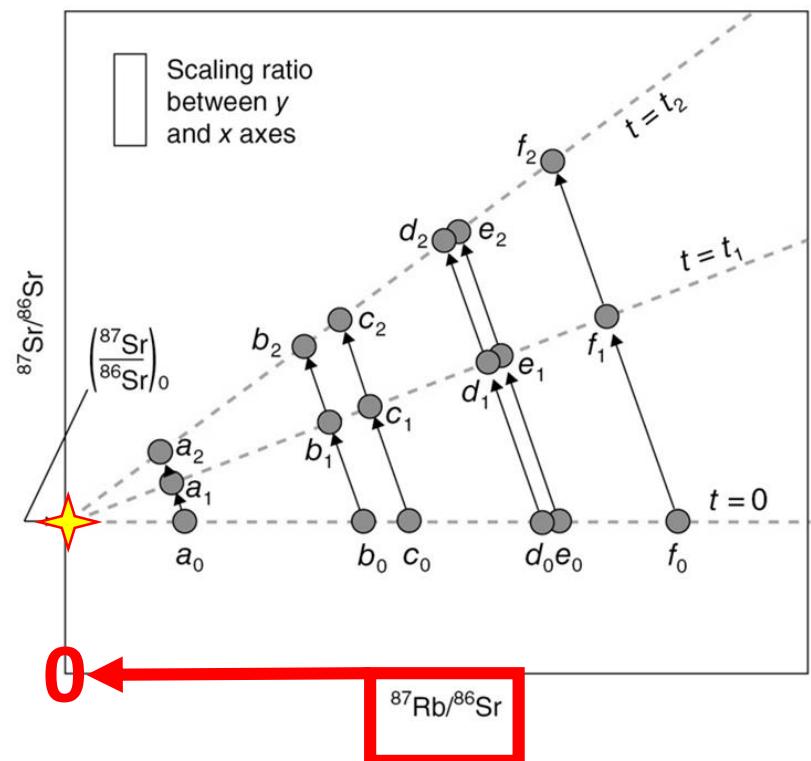
- nakon solidifikacije stijena  $a-f$  u trenutku  $t = 0$  počinje protjecati određeno geološko vrijeme
  - u stijenama/mineralima dolazi do **raspada**  $^{87}\text{Rb}$  jezgara i nastanka  $^{87}\text{Sr}$
  - za svaki uzorak dolazit će do **smanjenja** omjera  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  (pomak po x osi ulijevo), te istovremenog porasta  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (pomak po y prema gore)
  - iz tog razloga se točke  $a-f$  pomicu **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  $^{87}\text{Sr}$  nuklida
- u bilo kojem vremenu proteklom od nastanka stijene ( $t = 1, t = 2\dots$ ), 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**



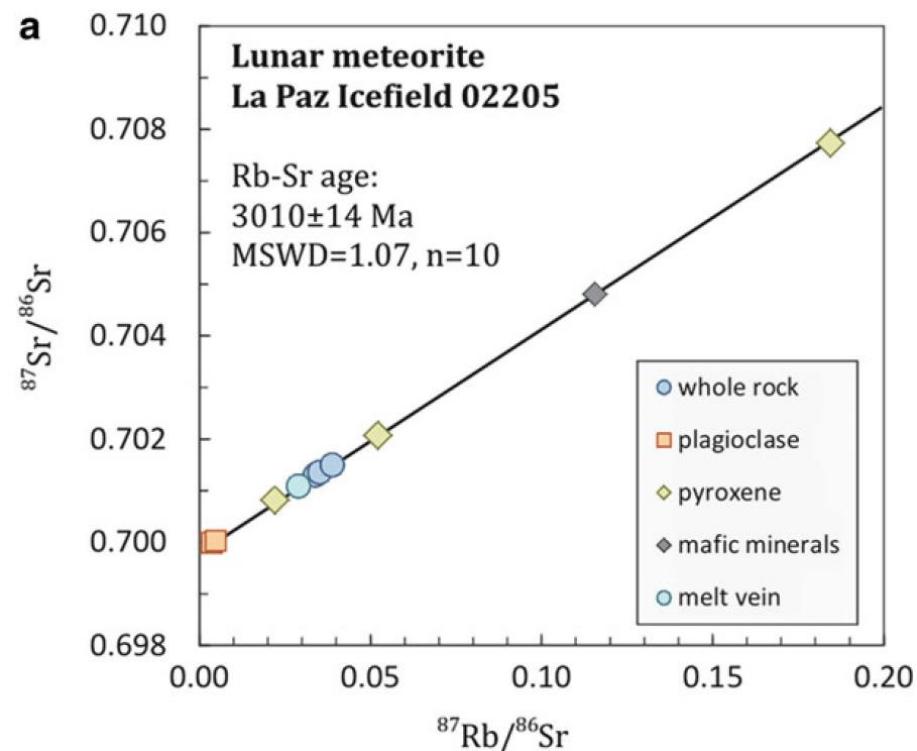
- odsječak koji pravci formiraju na osi y daje  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  vrijednost za uzorke u trenutku kada je  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  bio **0** → kako u tom hipotetskom uzorku "nema" Rb, tako ne može nastati radiogeni  $^{87}\text{Sr}$  → zato se ta točka za **sve kogenetske** uzorke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

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

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



- precizni izračun starosti – što veći broj mjerena (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 nasleđuju 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



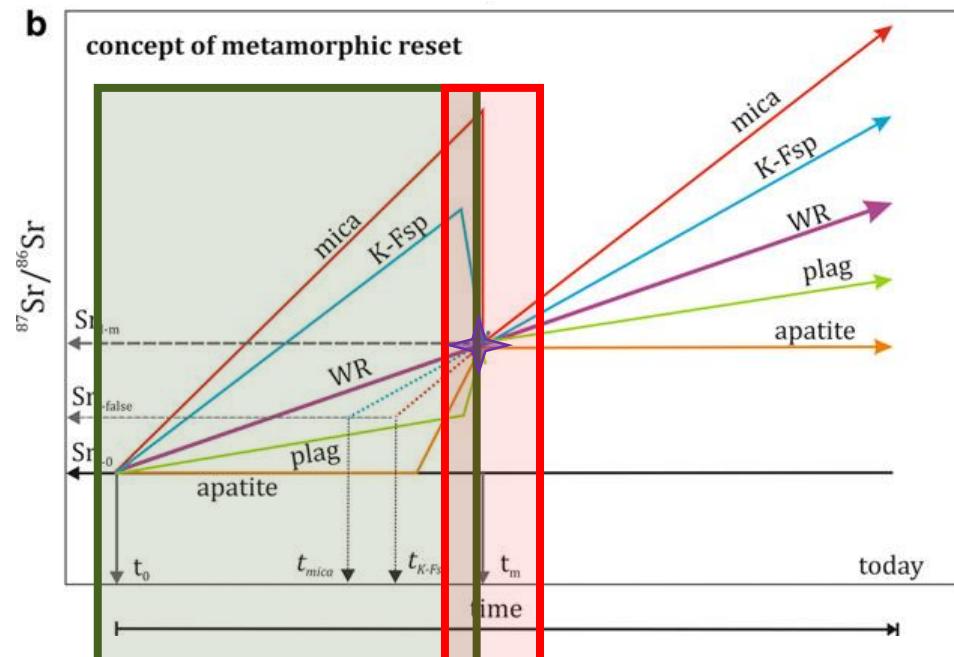
Donja slika: Cijelostijenska Rb-Sr izokrona za gnajseve Yilgarn kratona (Australija). U ovom slučaju se radi o starosti metamorfizma. Jedna točka = jedna stijena.

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

## Određivanje starosti metamorfnih stijena

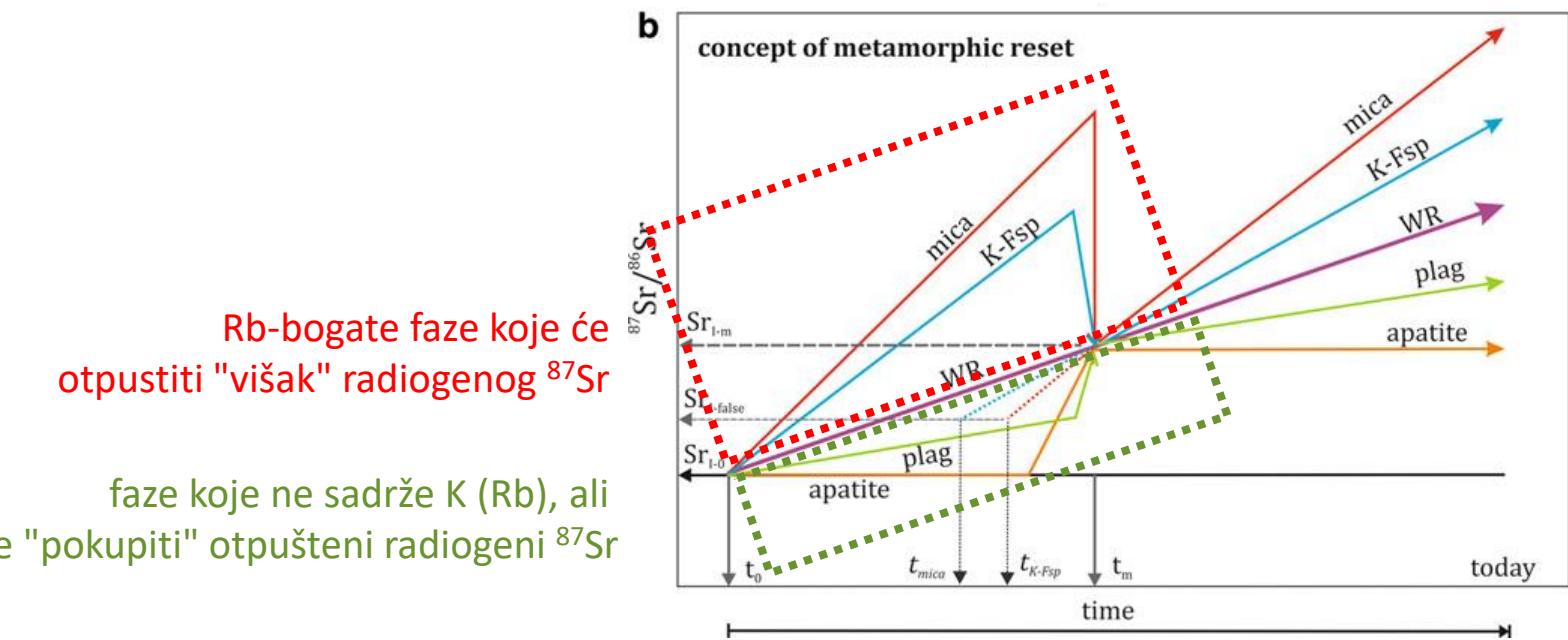
- dosadašnji prikaz: nekoliko kogenetskih uzoraka **magmatskih** stijena čiji izotopni satovi nisu naknadnu poremećivani
  - **ALI** sav materijal na Z. površini - podvrgnut **recikliranju** (endogeni i egzogeni čimbenici) → mogućnost upotrebe Rb-Sr sustava i u takvim slučajevima?
- ključno: promotriti 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:
  - a) **minerali:**  $^{87}\text{Sr}$  nastao radioaktivnim raspadom  $^{87}\text{Rb}$  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
  - b) **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 oslobođio iz Rb-bogatih** minerala poput tinjaca i K-feldspata težit će tome da se **preraspodjeli** u odgovarajuće minerale koji ga mogu **primiti**, poput plagioklasa ili apatita ("spužvice":  $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr}$ )

- **koncept metamorfognog 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  $^{87}\text{Sr}$  koji se do tada nakuplja 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



stijena = zatvoren **metamorfizam ( $t_m$ )**

- 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

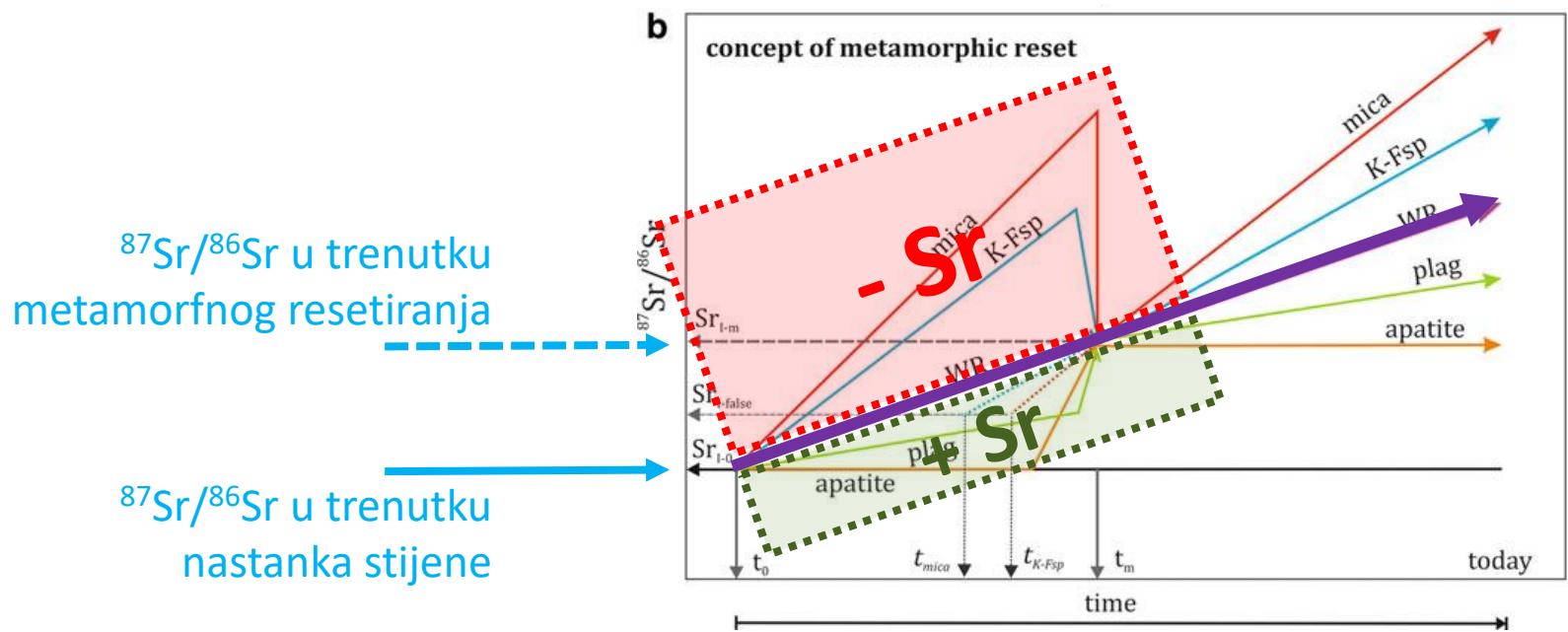


- dakle, nakon izotopne homogenizacije cijelog sustava u  $t_m$ , sada **sve mineralne faze i sama cjelovita stijena imaju ponovno isti Sr izotopni omjer = sustav je "resetiran"**

- 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  $^{87}\text{Sr}$  sve dok nije došlo do njihove međusobne homogenizacije

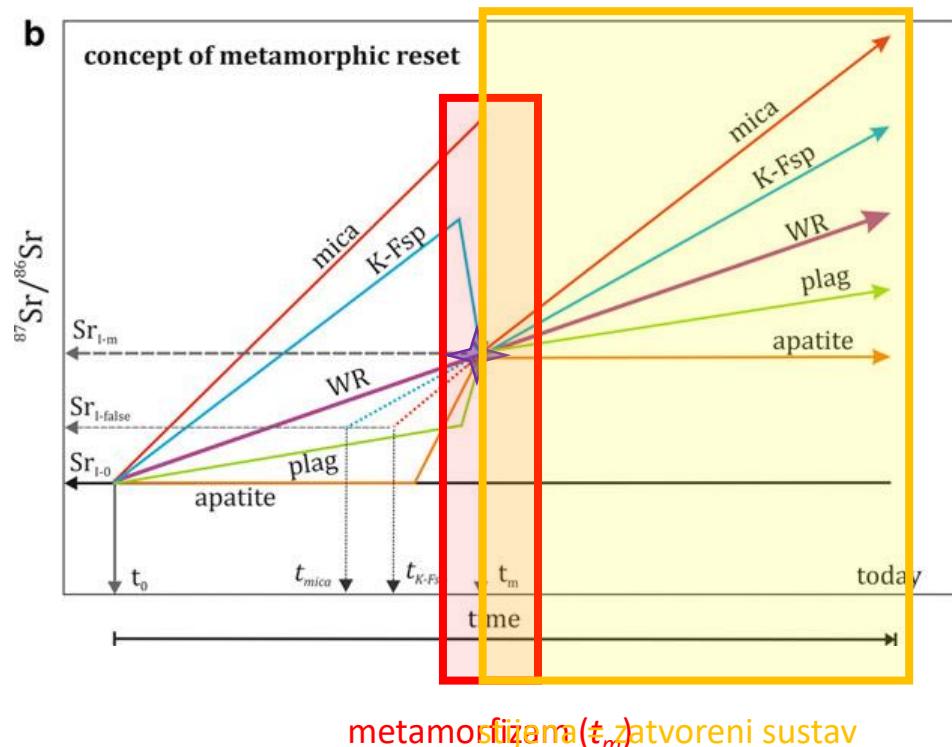


$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  u trenutku  
metamorfognog resetiranja

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  u trenutku  
nastanka stijene

- 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  $t_m \rightarrow$  izot. omjer Sr u  $t_m$  računa se iz mineralnih podataka (mineralne izokrone)
- stijena:** pamti  $t_0 \rightarrow$  početni Sr omjer računa se iz cijelostijenskih podataka



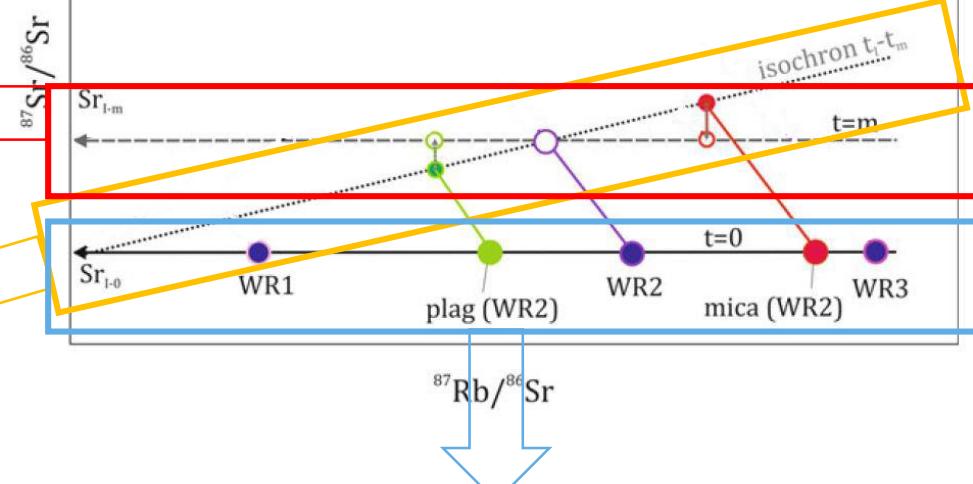
- dijagram izokrone u metamorfnim stijenama**

- alternativni način prikaza utjecaja temperature na minerale i cijelu stijenu

(3) nastupa termalni poremećaj prilikom kojeg dolazi do homogenizacije cijelog sustava

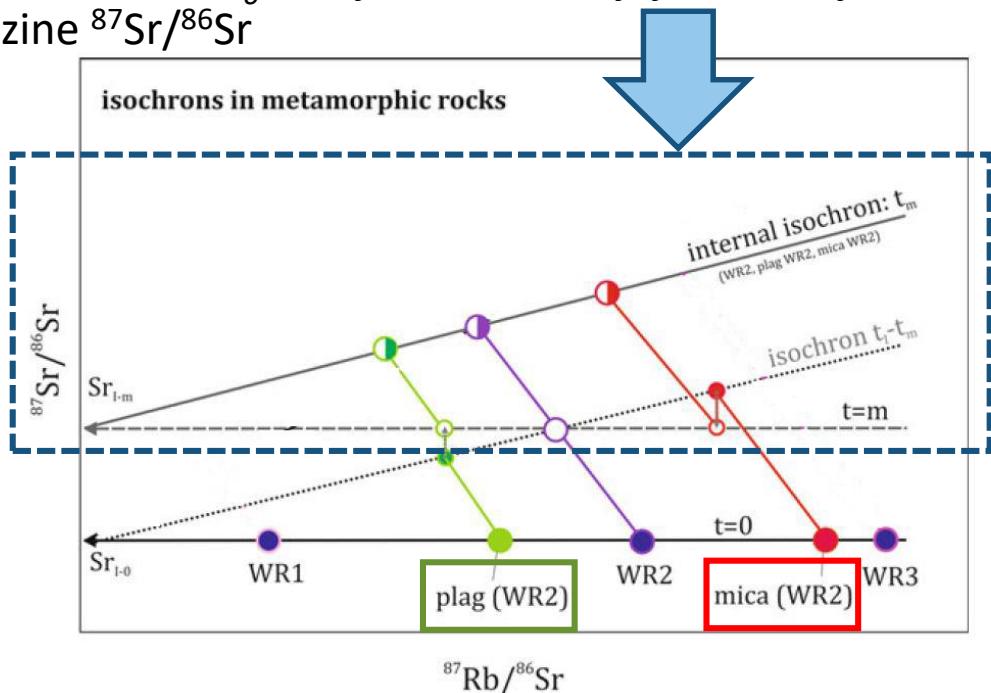
(2) prije metamorfognog događaja: evolucija se odvija po pravcima prema izokroni  $t$

isochrons in metamorphic rocks

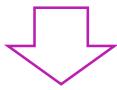


(1) svi sustavi (min. + cijela stijena) započinju svoju evoluciju na horizontalnoj liniji koja označava početni  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  omjer u stijeni

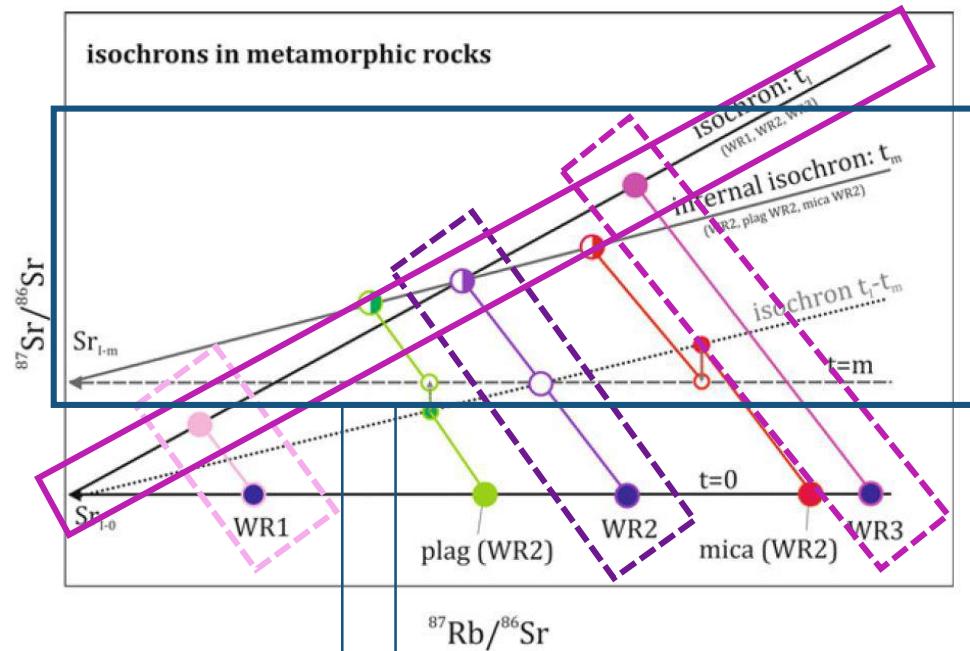
- homogenizacija = svi (pod)sustavi ponovno nalaze na horizontalnoj liniji
  - ona je sada pozicionirana "iznad" izokrone  $t_0 \rightarrow$  cijeli sustav daljnju evoluciju nastavlja sa povišene, ali iste razine  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
- da se podsustavi minerala ne poremećuju prilikom metamorfnih događaja, njihovi vektori bi cijelo vrijeme bili neprekinuti pravci
- međutim, dio faza gubi, a dio dobiva Rb  $\rightarrow$  **Rb-bogate faze** pretrpjete 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 promatrале само analize cijelih stijena iz kogenetske zajednice koju je zahvatio metamorfizam → evoluiraju po izokroni  $t_i$



iz te izokrone može se definirati starost smještavanja 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  $\lambda_{\text{Rb}} t + u$  prvoj aproksimaciji mogu se ignorirati i vrlo male promjene  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  omjera s vremenom, tako da se može u potpunosti izbrisati  $t$  – pojednostavljena jednadžba:

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

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

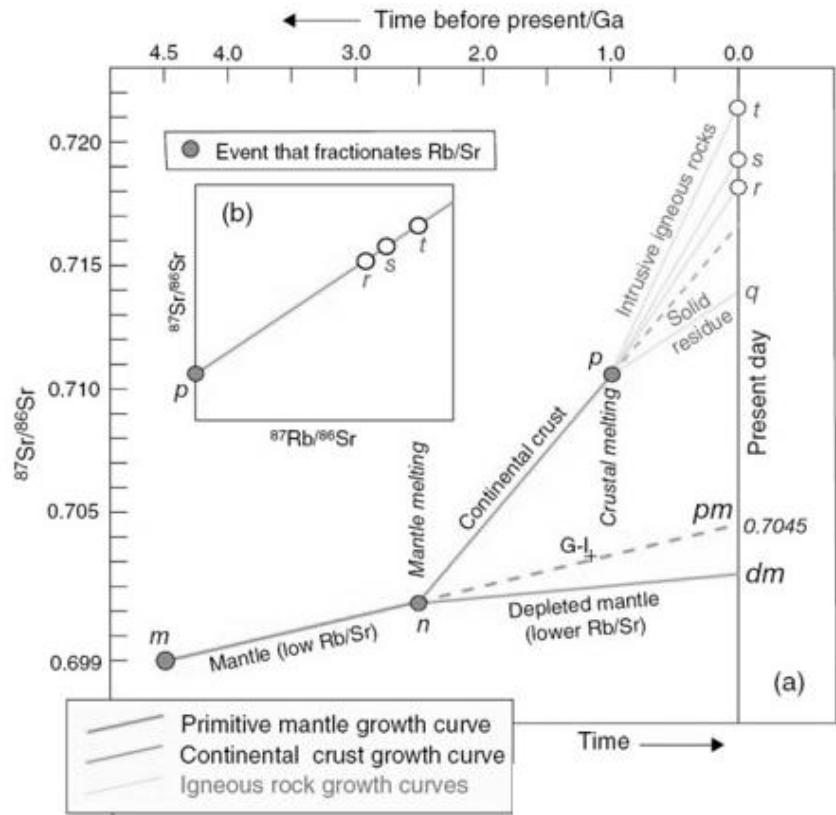
jednadžba izokrone

jednadžba porasta stroncija

- ovaj se izraz ponovno može promatrati kao jednadžba pravca:

$$y = c + xm$$

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



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

- opis dijagrama:

- x = vrijeme prema sadašnjosti
- y = promjena  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  omjera

početak evolucije Sr:

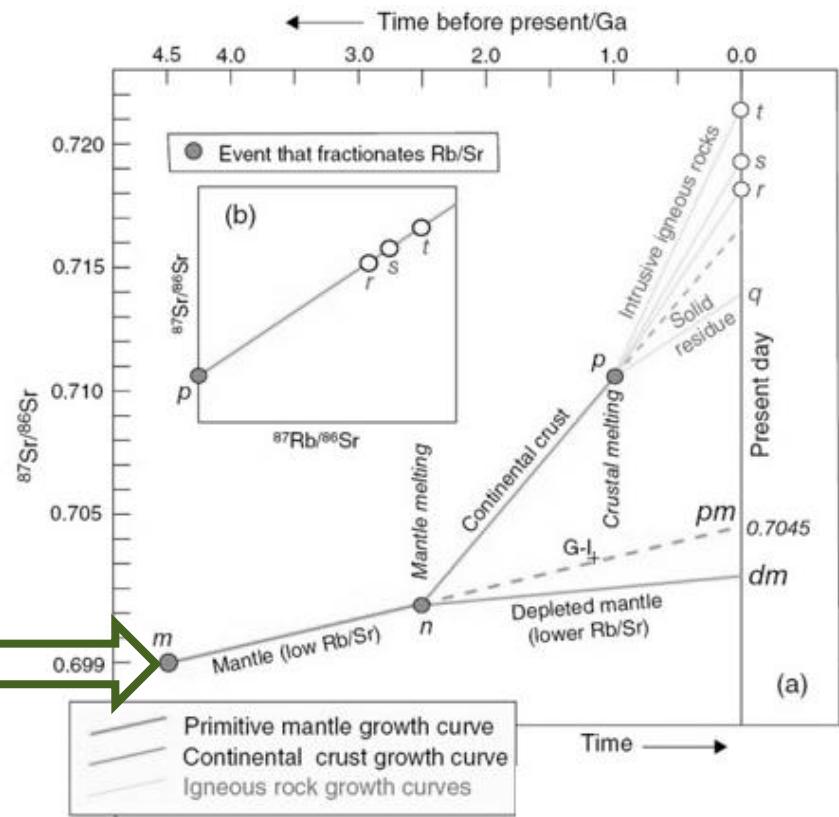
točka  $m = {^{87}\text{Sr}}/{^{86}\text{Sr}}$  omjer

**primordijalnog plašta Zemlje**

prije 4.55 mlrd. god. →

vrijednost = 0.6990 -

utvrđena proučavanjem  
meteorita



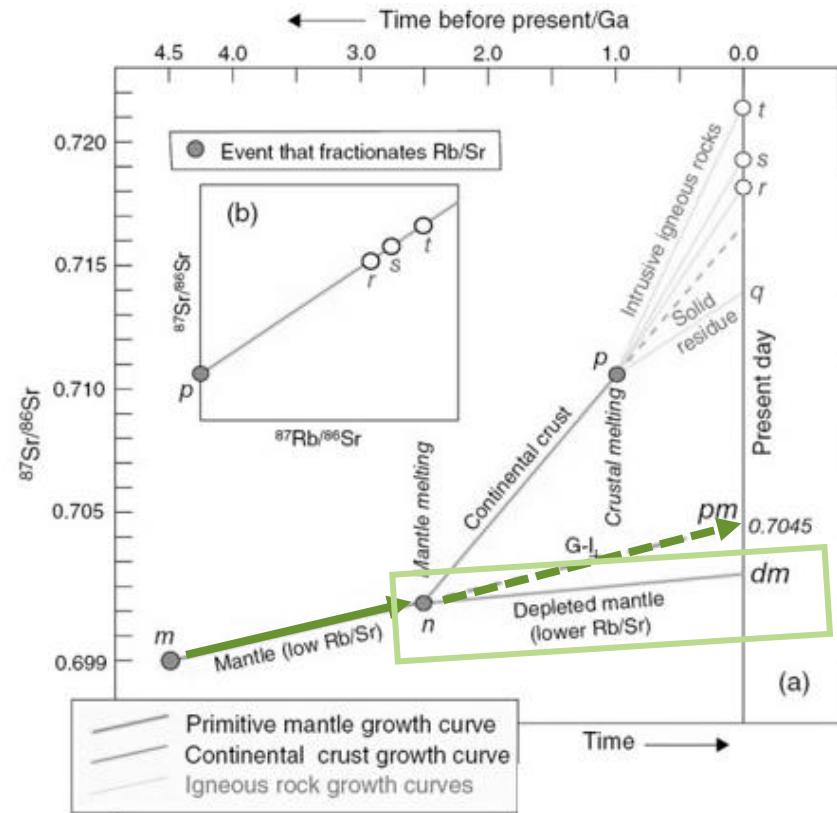
- isti podatak se može u literaturi pronaći naveden kao  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{BABI}} = 0.69899$ 
  - BABI = Basaltic Ahondrite Best Initial

linija blago raste od  $m-n \rightarrow$  prikazuje porast radiogenog  $^{87}\text{Sr}$  u odnosu na  $^{86}\text{Sr}$  u primitivnom plaštu = posljedica isključivo **radioaktivnog raspada**  $^{87}\text{Rb}$  koji je bio "uhvaćen"/uskladišten 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  $^{87}\text{Sr}$  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

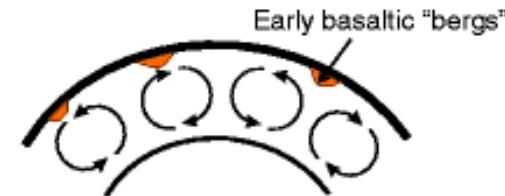


## STOP 1 - geološki kontekst

- 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-kratonicacije"
- 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

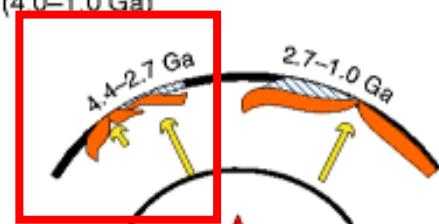
Stage I: Hadean (4.55–4.0 Ga)

Convection magma/mush ocean

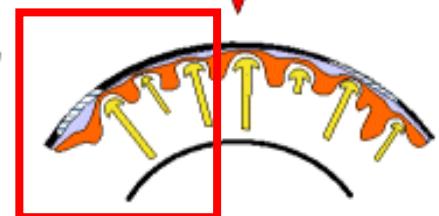


Stage II: Archaean- Proterozoic (4.0–1.0 Ga)

II.a. Proto-plate tectonics  
Plume and deep mantle-driven circulation and formation of platelet (4.4–2.7 Ga) and super cratonal stage (2.7–1.0 Ga)

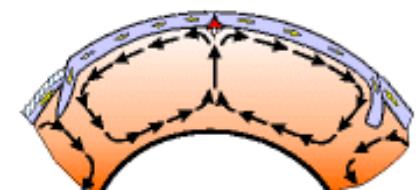


II.b. Unstable stagnant lithospheric lid  
formation of oceanic and continental crust through mantle upwelling process

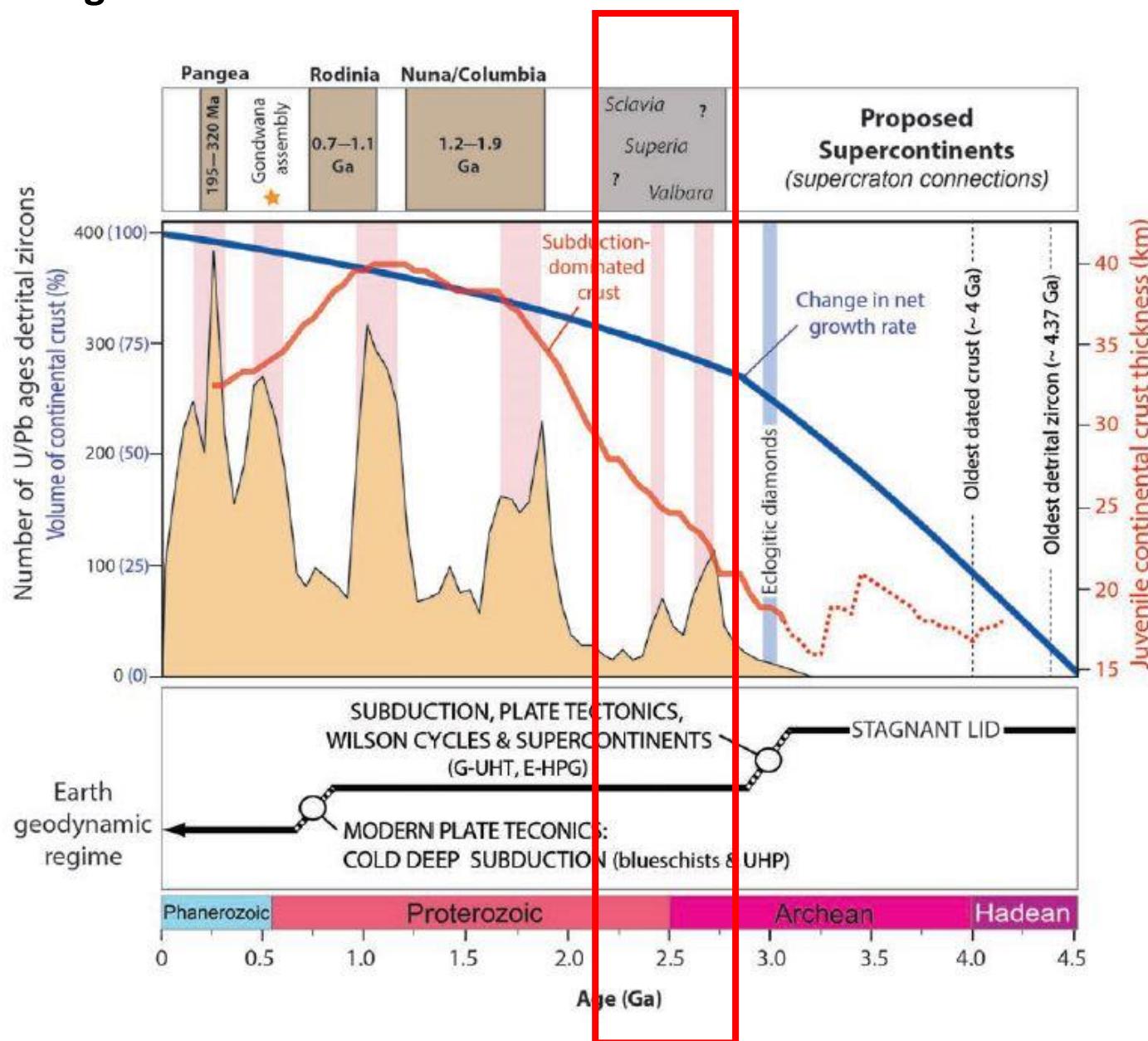


Stage III: Modern-style plate tectonics < 1.0 Ga

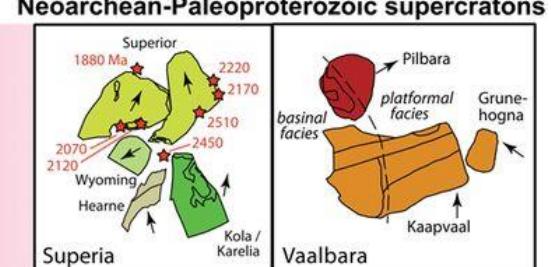
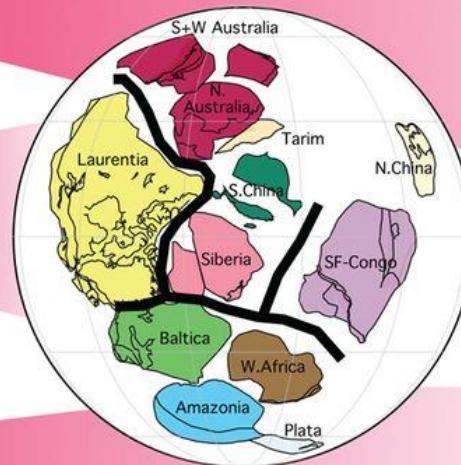
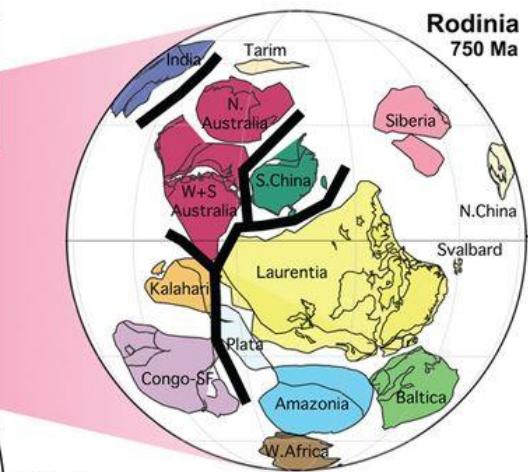
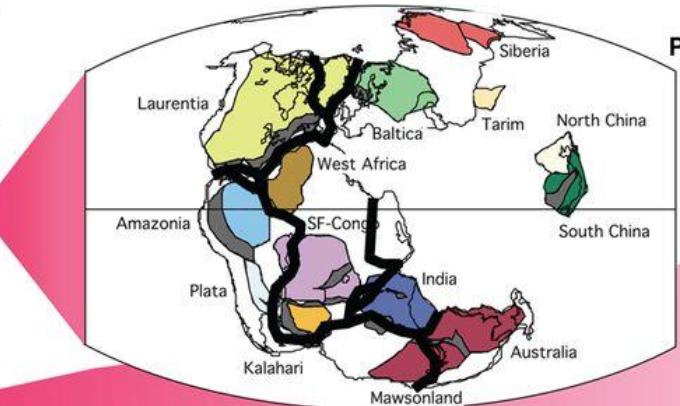
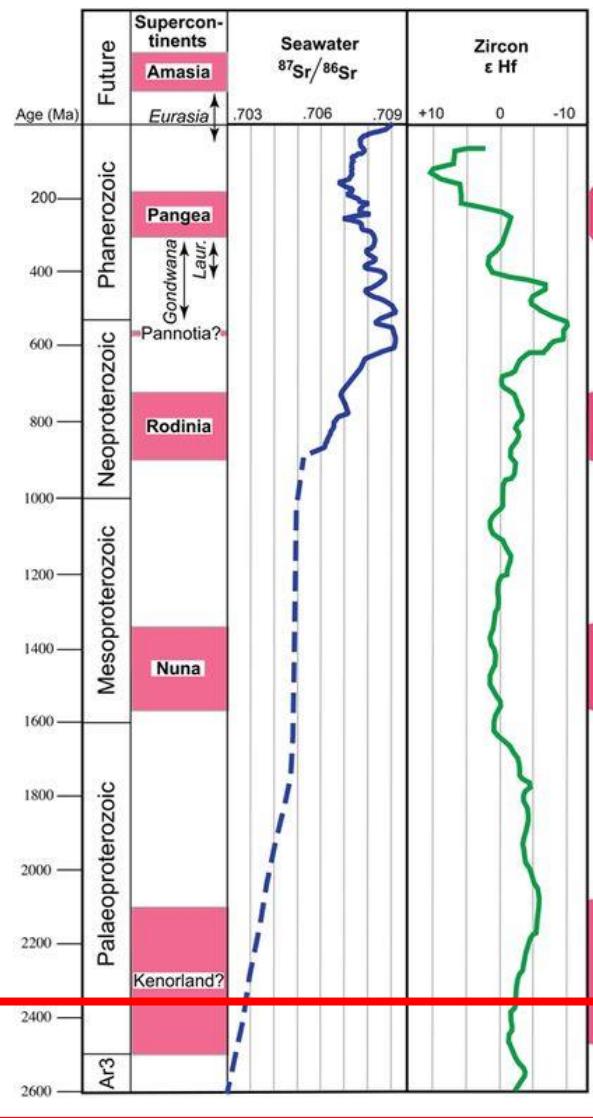
Passive mantle upwelling at mid-oceanic ridges and sinking of dense lithospheric plates at subduction zones



# STOP 1 - geološki kontekst



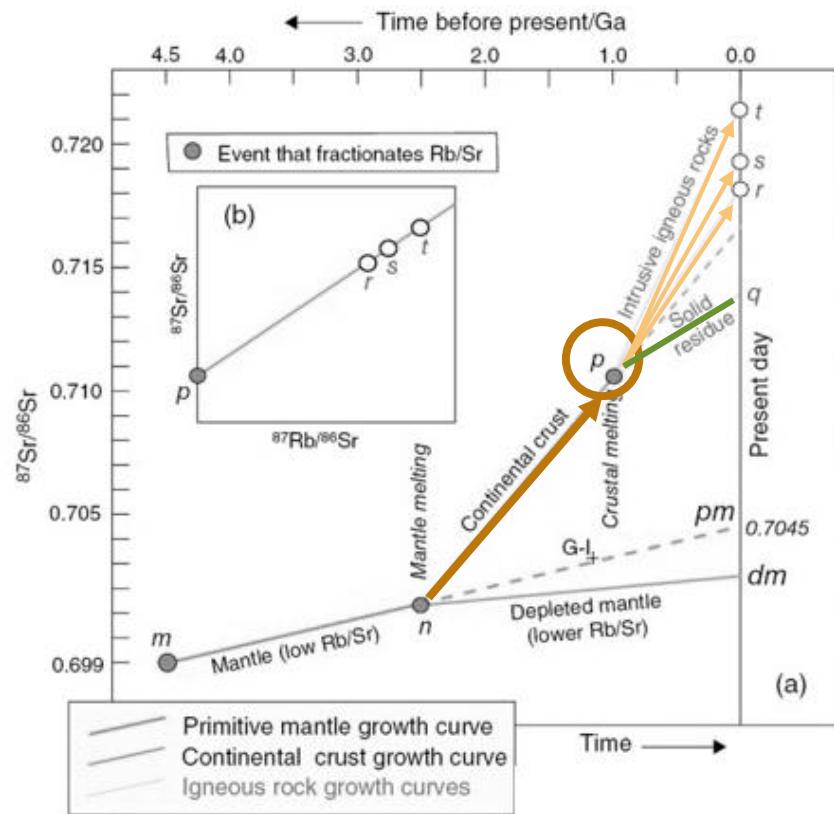
# STOP 1 - geološki kontekst



- 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



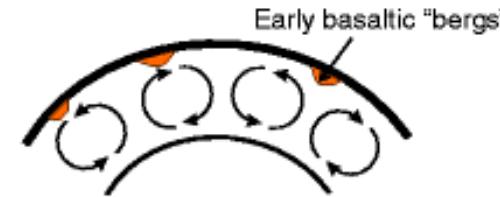
(3) kao i u prethodnom slučaju, parcijalno taljenje u kori stvara taljevine sa istim  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  kao u izvořtu  $p$ , no kako u parc. taljevini ponovno dolazi do koncentriranja Rb u odnosu na Sr, ponovno će kruti rezidualni materijal ostati osiromašen tj. nižeg Rb/Sr omjera

## STOP 2 - geološki kontekst

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

Stage I: Hadean (4.55–4.0 Ga)

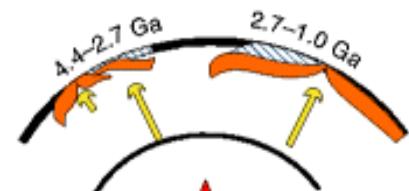
Convection magma/mush ocean



Stage II: Archaean- Proterozoic (4.0–1.0 Ga)

II.a. Proto-plate tectonics

Plume and deep mantle-driven circulation and formation of platelet (4.4–2.7 Ga) and super cratonal stage (2.7–1.0 Ga)

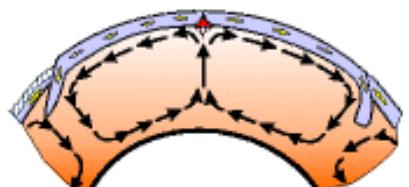


II.b. Unstable stagnant lithospheric lid formation of oceanic and continental crust through mantle upwelling process

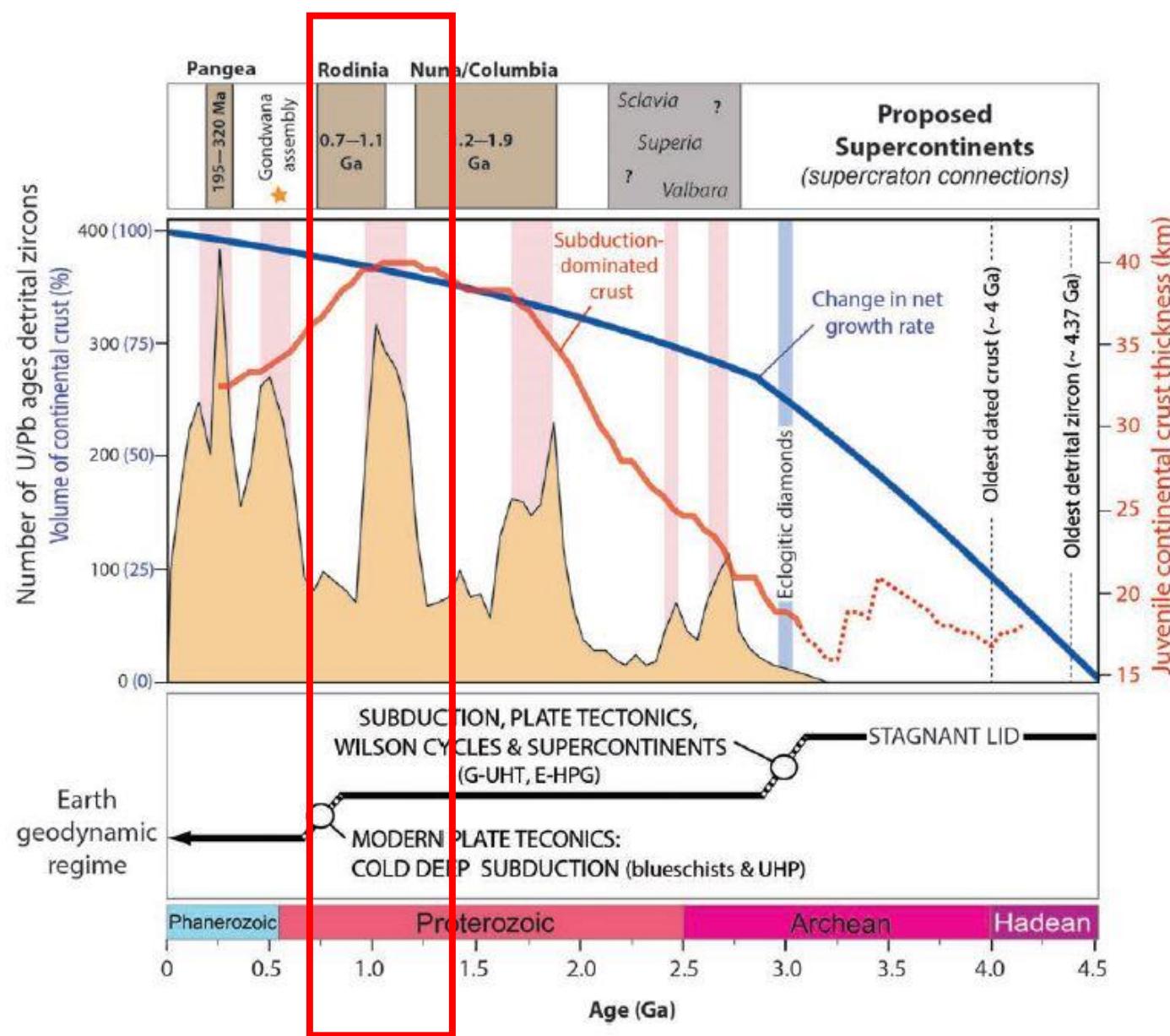


Stage III: Modern-style plate tectonics < 1.0 Ga

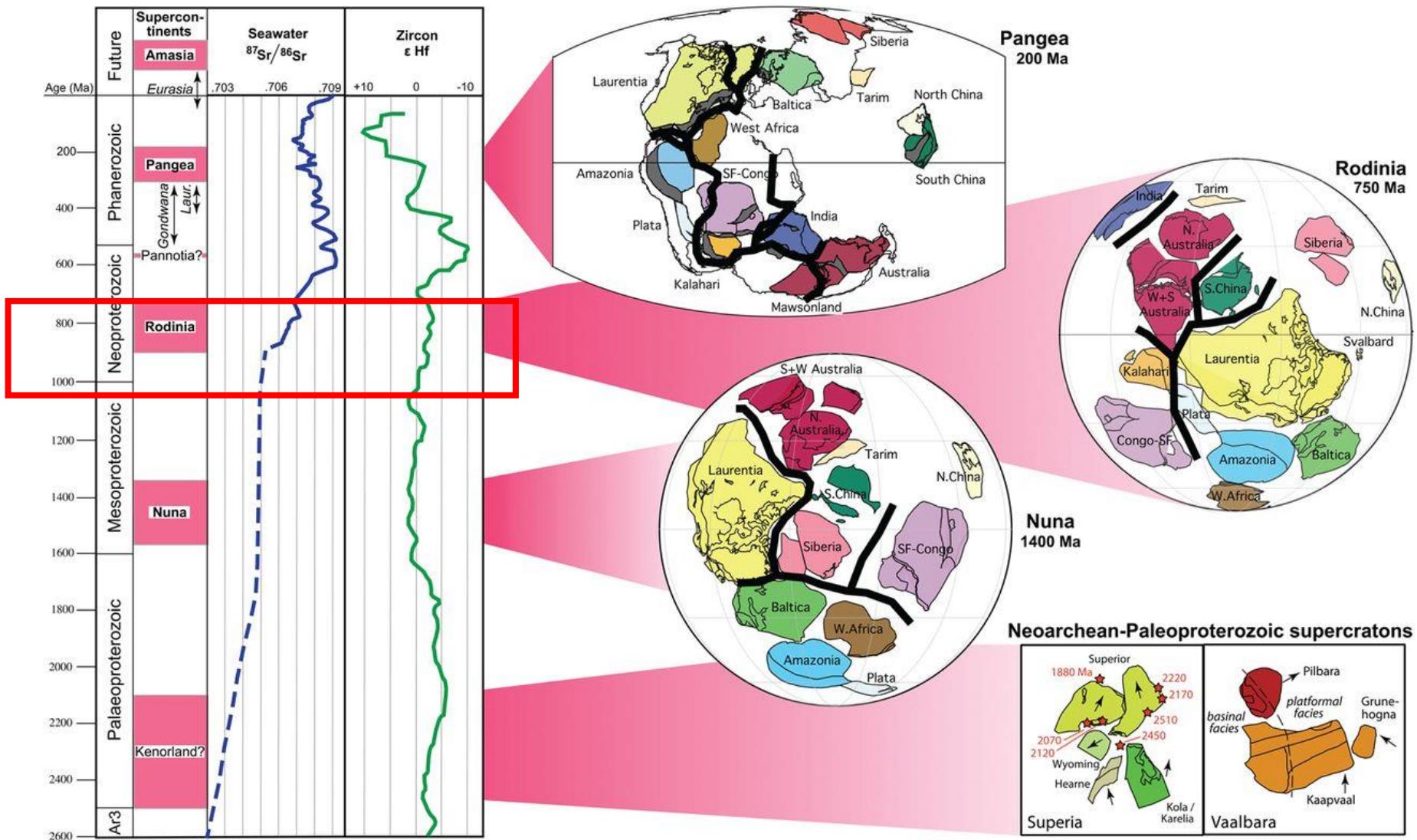
Passive mantle upwelling at mid-oceanic ridges and sinking of dense lithospheric plates at subduction zones



## STOP 2 - geološki kontekst

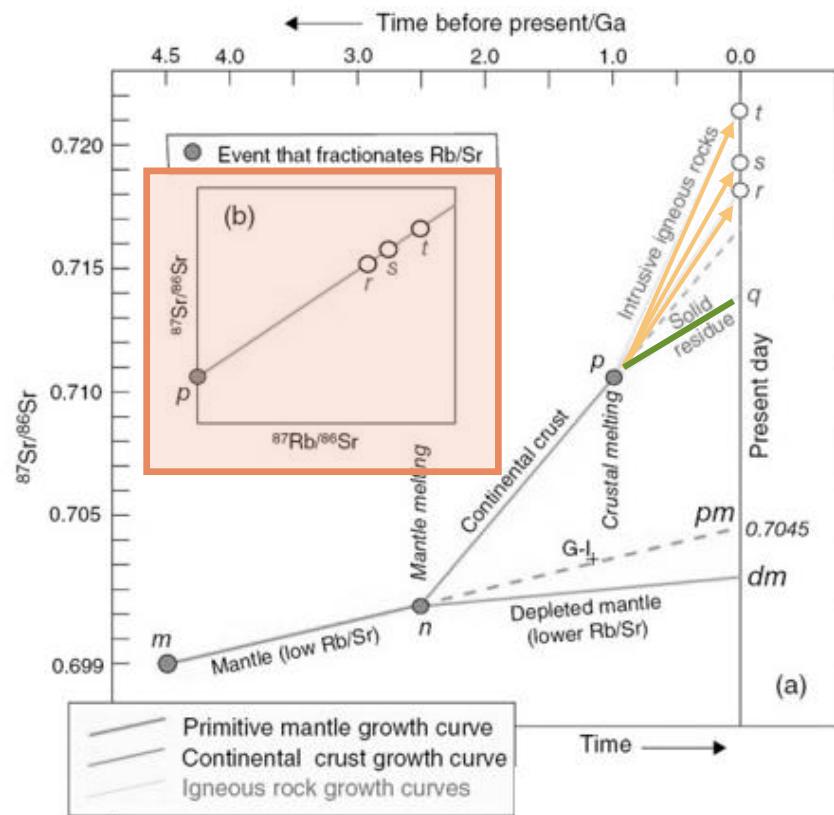


## STOP 1 - geološki kontekst



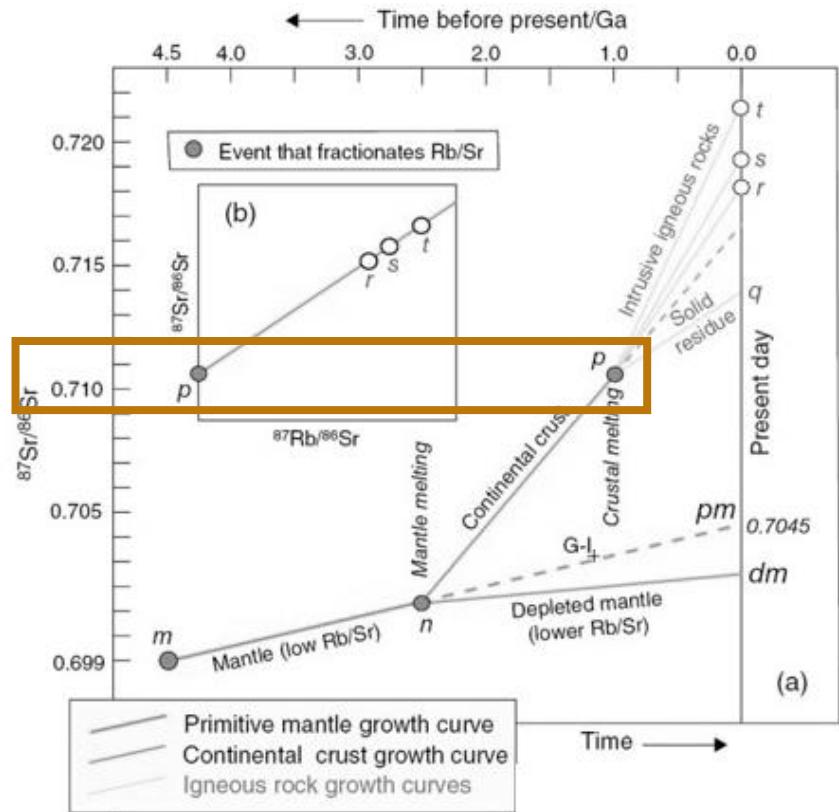
visoki Rb/Sr omjeri u intruzivnim stijenama uzrokuju strmiju evoluciju  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  omjera = stijene koje bismo danas našli na površini kao produkte tih događaja imale bi omjere slične točkama  $r$ ,  $s$  i  $t$

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 početnikom omjerom Sr izotopa oko 0.7106 = previsoke vrijednosti da bi se njihova geneza mogla izravno vezati uz plašt



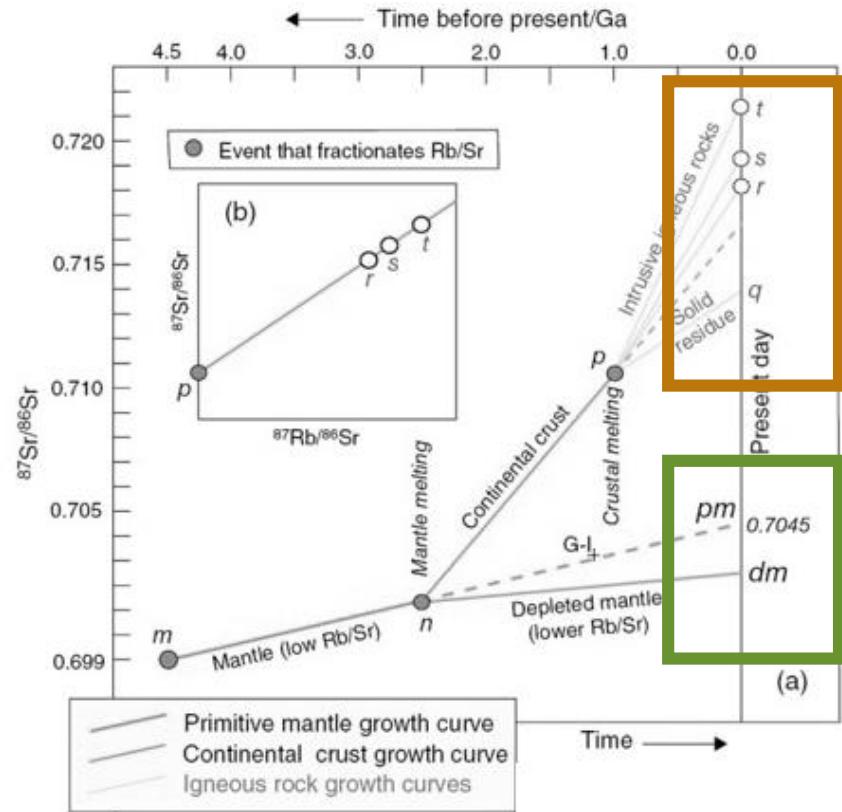
kruti, rezidualni ostatak nakon intrakrustalnog taljenja u dubljim dijelovima kore slijedio bi put blažeg nagiba, te doveo do danšnjeg  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  omjera predstavljenog točkom  $q$

- visoki početni omjeri kod tih najdiferenciranih stijena mogli su nastati samo ako su zadovoljena **dva preduvjeta**:
  - izvoršno područje** moralo je imati znatno viši omjer Rb/Sr od plaštnih 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 ( $\sim 100$  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 plaštnih vrijednosti, bez obzira na viši Rb/Sr omjer tih stijena

- 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 **usporedi** sa krivuljom porasta **plaštnog** 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



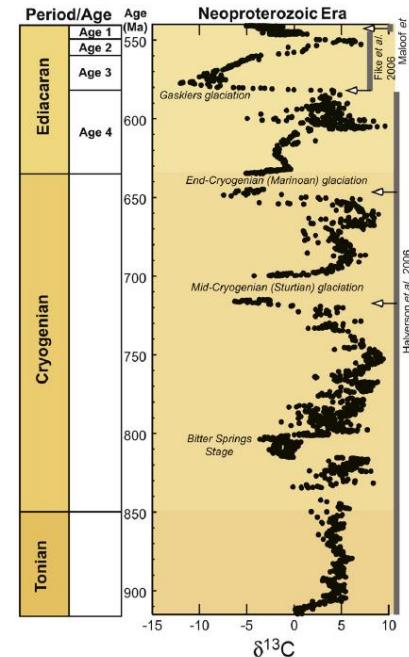
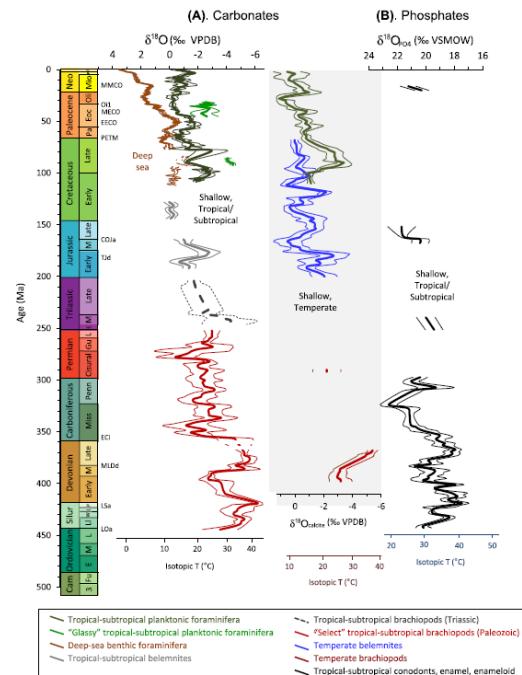
- $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$  omjer može dati uvid i u **različita** izvorišna područja **unutar samog plašta**:
  - može biti **pm** geokemijskog potpisa (*primitive mantle*) ili
  - sličniji **dm** dijelu plašta (*depleted mantle*)
    - dm* potpis – karakterističan za većinu MORB bazalta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

## 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  $^{87}\text{Sr}$
  - 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 **izmjerenih omjera izotopa određenih elemenata**
  - bazira se na načelu da se omjeri određenih izotopa koji se ugrađuju u **biogene minerale** (kalcit, 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**

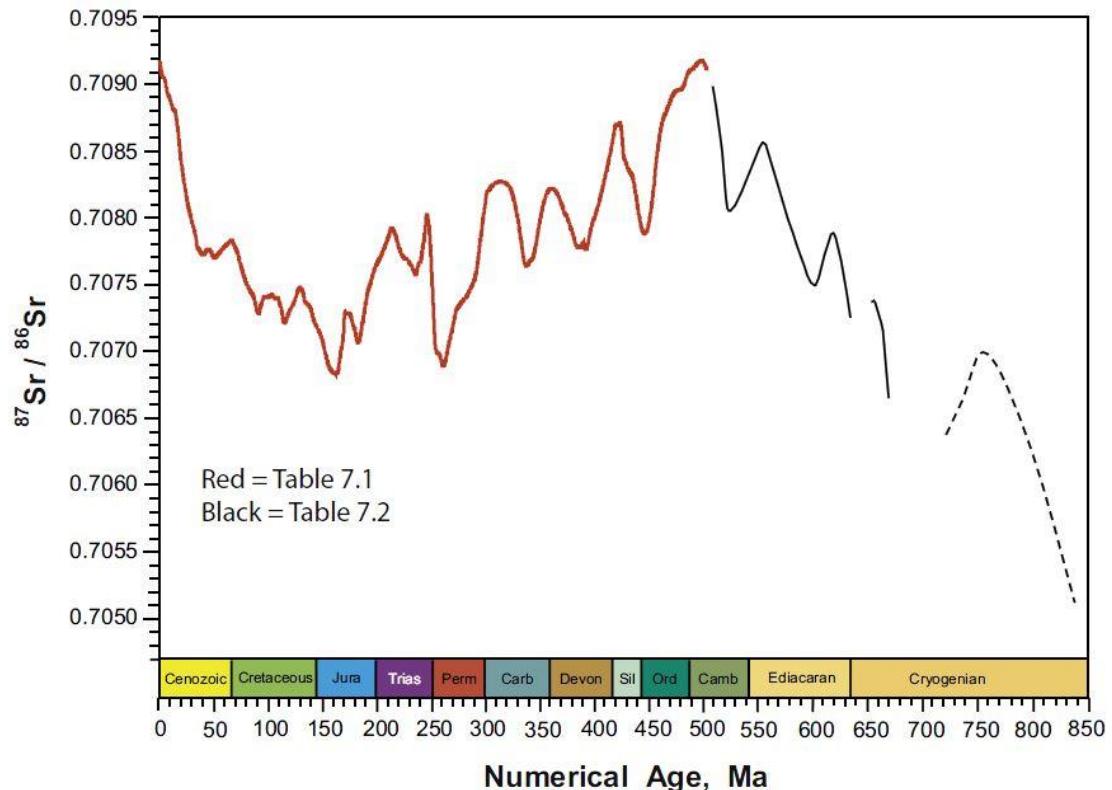
Izotopna stratigrafija  
kisika za fanerozoik  
utemeljena na podacima  
za izotope kisika iz kalcita  
i fosfata fosila i  
mikrofosila.



Izotopna stratigrafija  
ugljika tijekom  
neoproterozoika.

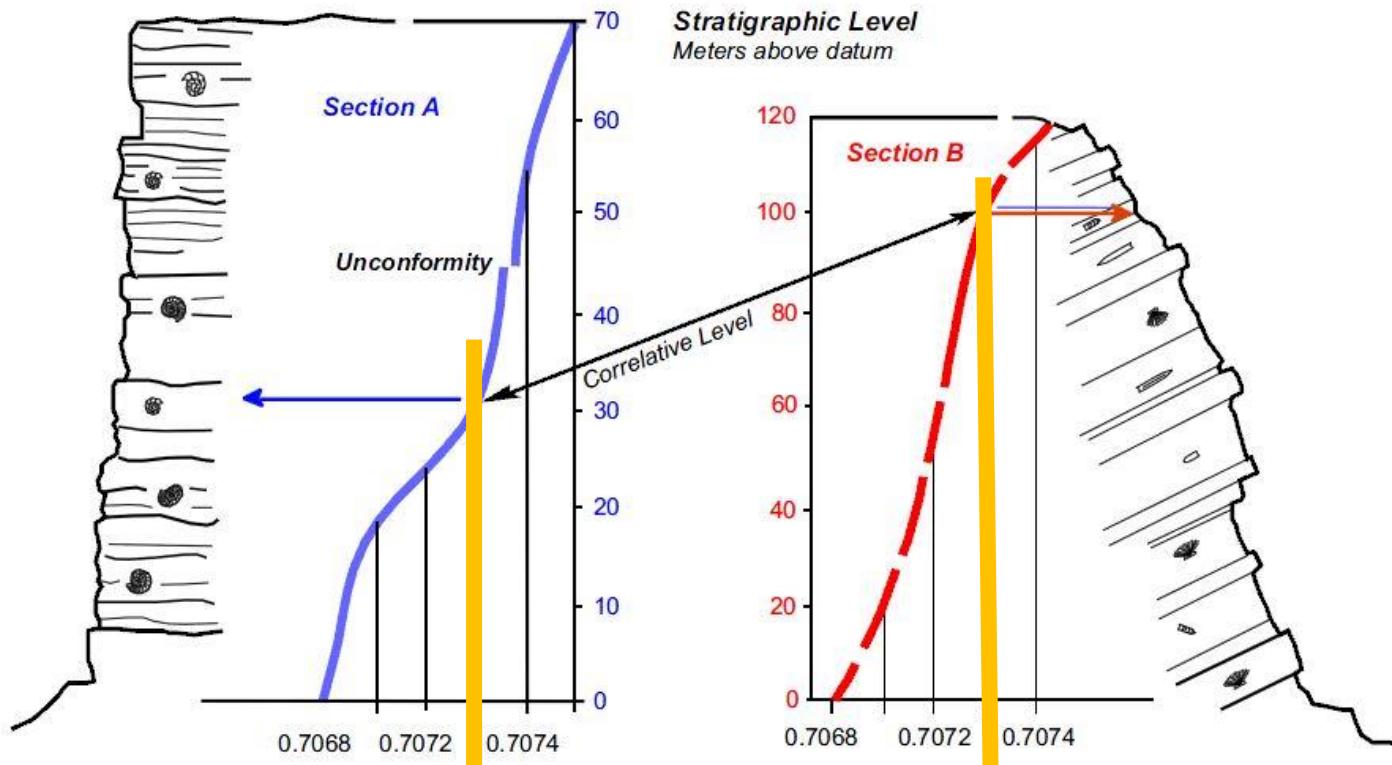
- **izotopna stratigrafija stroncija**
  - temelji se na mjerenuju  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  u marinskim biogenim karbonatima ili fosfatima
  - precipitacija tih minerala uključuje ugrađivanje stroncija (u npr. ljušturicu foraminifere) iz morske vode → taj stroncij imat će identičan  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  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

- $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  mijenja 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 nedvojbena promjena vrijednosti izotopnih omjera (npr. u tercijaru)
- izotopna stratigrafija Sr – može dati maksimalnu rezoluciju vremenskih podataka od 1 mil. god.

- $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  mijenja 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!

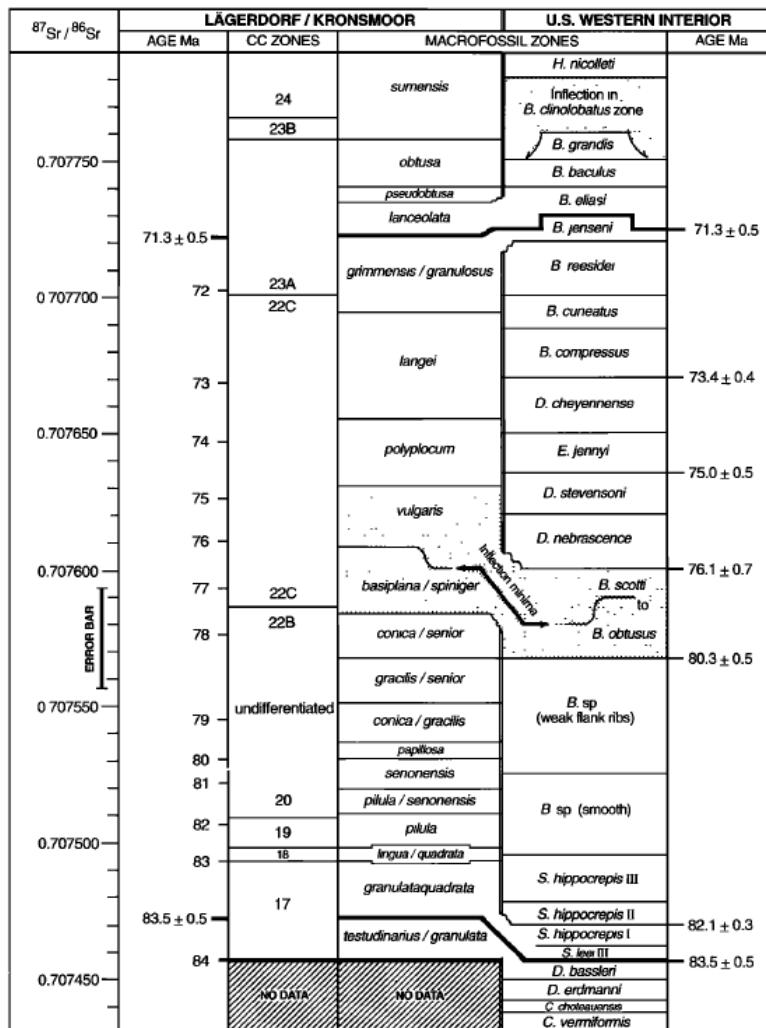


Fig. 5. Strontium isotopic correlation of cephalopod zones in the U.S. western interior to the macrofossil and calcareous nanofossil zones of Lägerdorf/Kronsmoor, Germany. The  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  values of the bases of the zones were estimated from Figure 2 for Lägerdorf/Kronsmoor, and 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  $\pm 18 \times 10^{-6}$ .

### Primjer primjene: kredne naslage otoka Brača



Cretaceous Research 26 (2005) 741–756

CRETACEOUS  
RESEARCH

[www.elsevier.com/locate/CretRes](http://www.elsevier.com/locate/CretRes)

Strontium-isotope stratigraphy of Upper Cretaceous platform carbonates of the island of Brač (Adriatic Sea, Croatia): implications for global correlation of platform evolution and biostratigraphy

Thomas Steuber <sup>a,\*</sup>, Tvrtko Korbar <sup>b</sup>, Vladimir Jelaska <sup>c</sup>, Ivan Gušić <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Institute of Geology, Mineralogy and Geophysics, Ruhr University, Universitätsstrasse 150, D-44801 Bochum, Germany

<sup>b</sup> Institute of Geology, PO Box 268, Sackova 2, HR-10000 Zagreb, Croatia

<sup>c</sup> Department of Geology, Faculty of Science, University of Zagreb, PO Box 223, Zvonimirova 8, HR-10000 Zagreb, Croatia

Received 12 July 2004; accepted in revised form 5 April 2005  
Available online 4 November 2005

#### Abstract

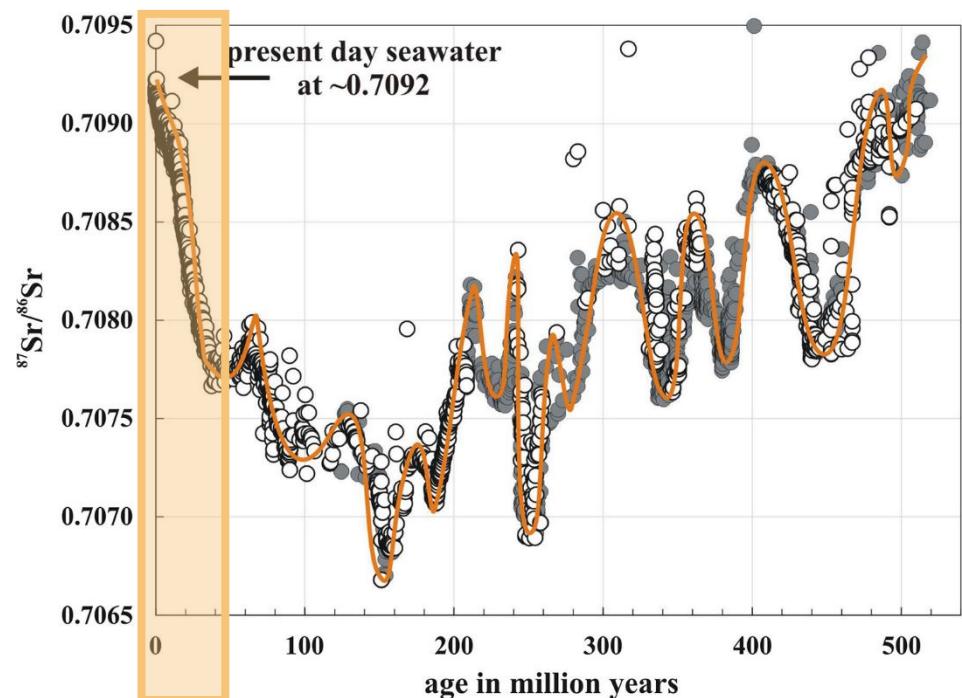
The chronostratigraphy of Coniacian–Maastrichtian platform carbonates exposed on the island of Brač and the adjacent mainland has been revised, based on numerical ages derived from strontium-isotope stratigraphy (SIS) of low-Mg calcite of rudist shells. The Dol intra-platform basin formed during the mid-Coniacian–early Santonian. The base of the prograding Pučišća Formation is of mid-Santonian age (84.9 Ma) in the southeast, and late Middle Campanian (77.3 Ma) in the northwest of the island, indicating a progradation rate of the platform margin of ca. 2.5 km/myr. Subaerial exposure of the platform occurred during the latest Middle Campanian and is coeval with a major drop in sea level reported from the Boreal Realm, North America, and the southern Tethyan margin. The base of the Sumartin Formation is revised here to the earliest Late Campanian (ca. 75 Ma). At its top, the formation contains rudist-bearing limestones of latest Maastrichtian age (65.4–65.0 Ma). The exact position of the K/T boundary cannot be drawn due to the lack of material suitable for SIS, and to the absence of diagnostic fossils in restricted innermost-platform deposits of the Liburnia Formation, which follows conformably over the rudist-bearing Sumartin Formation.

Based on the revised chronostratigraphy of platform evolution, and particularly on the numerical ages that constrain the progradation of the Pučišća Formation, the stratigraphic ranges of characteristic Tethyan rudist bivalves and benthic foraminifers are re-evaluated.  
© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

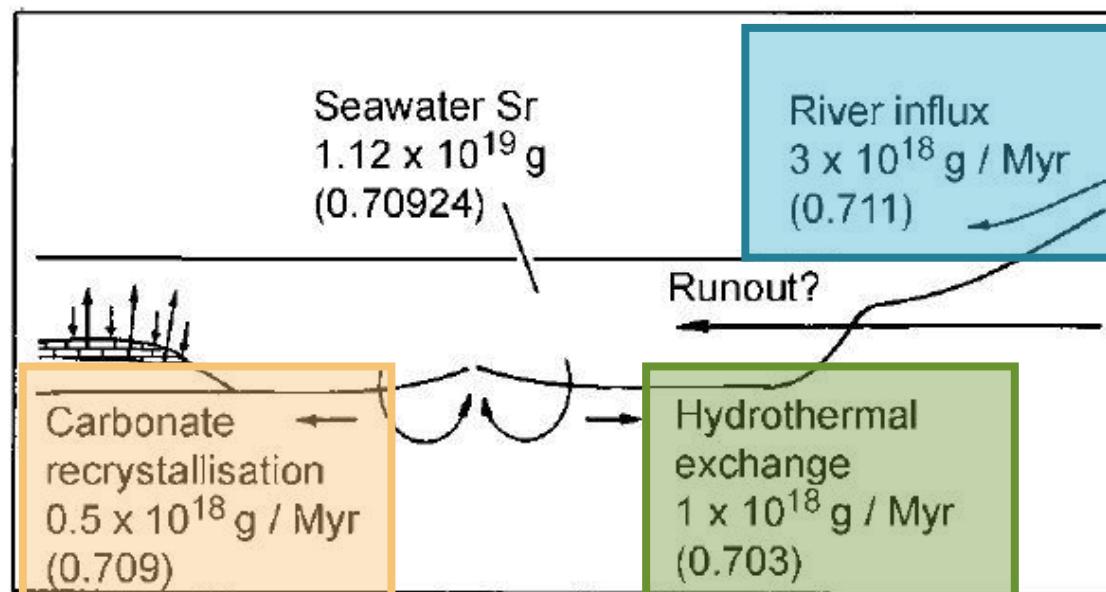
**Keywords:** Strontium-isotope stratigraphy; Numerical ages; Adriatic-Dinaridic carbonate platform; Upper Cretaceous; Cretaceous/Tertiary boundary; Rudist bivalves; Benthic foraminifers

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

- materijali prikladni za izotopnu stratigrafiju Sr:
  - za mezozojske i paleozojske sedimente: ljuštare belemnita i brahiopoda – zato što se dobro odupiru dijagenezi
  - srednji i gornji mezozoik: nanofosilne ooze, aragonitne ljuštare amonita, karbonati atola...
  - starije naslage – dosta problematične
- posebno se često koristi za vremenski period unazad **40 mil. god.** –  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  vrijednosti su stalno rasle → najveći značaj: upravo za **datiranje i korelaciјu kenozojskih karbonatnih naslaga**



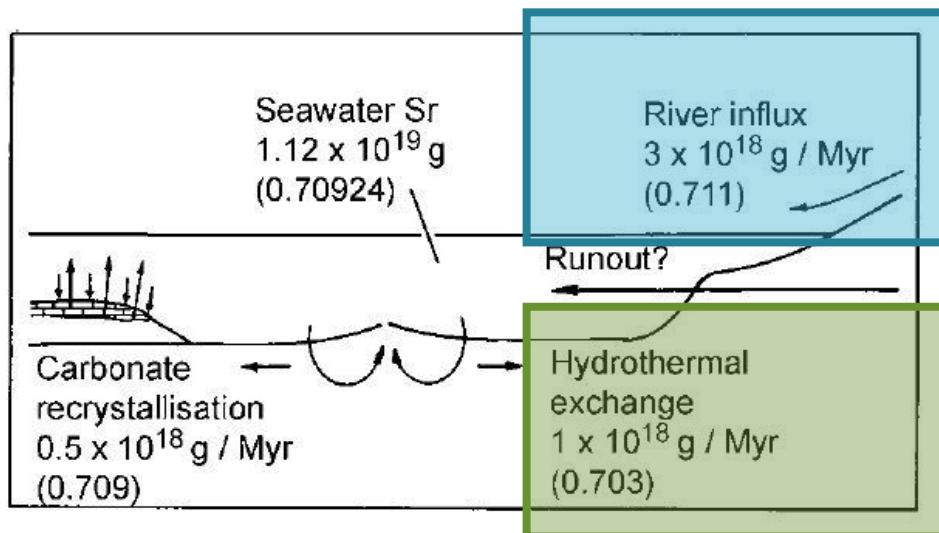
- izvori stroncija u morskoj vodi:
  - 1. donos materijala rijekama** - materijal koji potječe od trošenja kont. kore
  - 2. hidroermalno izluživanje** iz oceanskih bazalta na srednjeoceanskim hrptovima
  - 3. rekristalizacija karbonatnih minerala**



- 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?

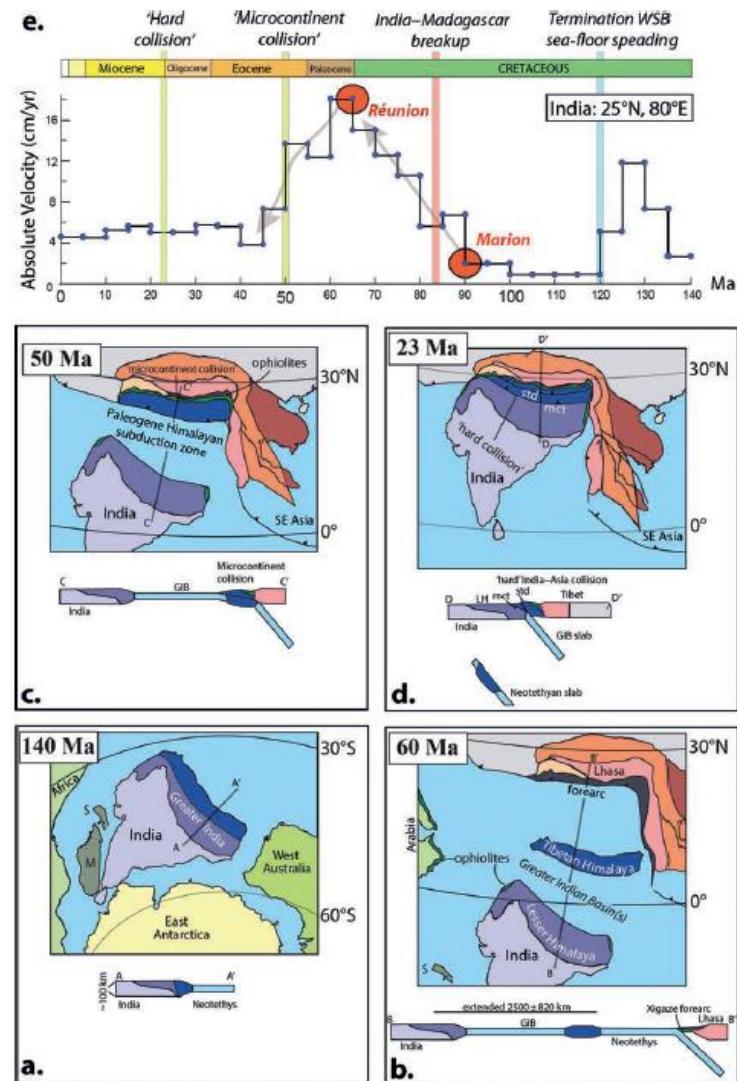
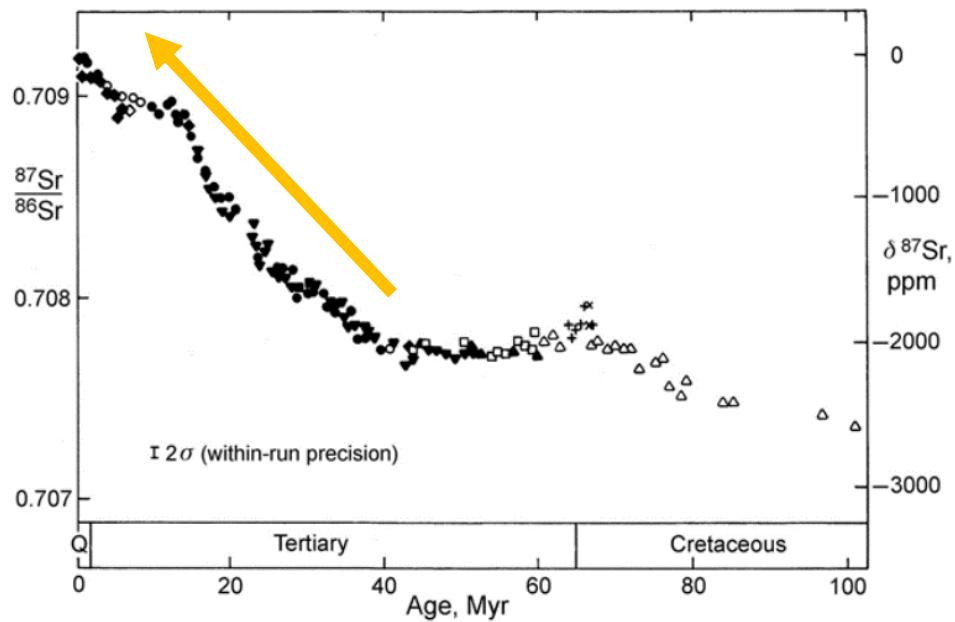
- otopljeni Sr nastao **trošenjem kontinentskih kopnenih masa**, koji u ocean donose rijeke i čiji je globalni prosjek  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0.711$  → taj doprinos čini Sr morske vode **bogatij radiogenom komponentom ( $^{87}\text{Sr}$ )**
- Sr koji se izlužuje iz **bazalta oceanskih hrptova** djelovanjem hidrotermalnih fluida ( $\sim 0.7045$ ) → taj doprinos čini morskou vodu **siromašnjom radiogenom Sr komponentom (manje  $^{87}\text{Sr}$ )**



donos veće količine  $^{87}\text{Sr}$   
(kopno = Rb-bogati minerali + karbonati!!!)

manje količine  $^{87}\text{Sr}$   
(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  $\sim 0.713$ ) dovodi do **stabilnog porasta**  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  vrijednosti
- zanimljivost: čak 60% tog doprinsa je posljedica trošenja **karbonatnih**, a ne silikatnih stijena!



## Primjena Sr u istraživanjima okoliša

- značaj  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  omjera u procjeni **trošenja karbonata i puteva kretanja vode**
- $\text{Sr}^{2+}$  može nadomjestiti  $\text{Ca}^{2+}$  u kalcijevom karbonatu (češće u aragonitu nego kalcitu), apatitu i plagioklasima
  - izotopna analiza plagioklaza i kalcita u tlama ili matičnoj stijeni vodnog lica otkrit će razliku u  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  sastavu plagioklaza 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/pornoj vodi, plitkoj podzemnoj vodi ili površinskoj vodi

- 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. Gazis\*

Andrew D. Jacobson

C. Page Chamberlain

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

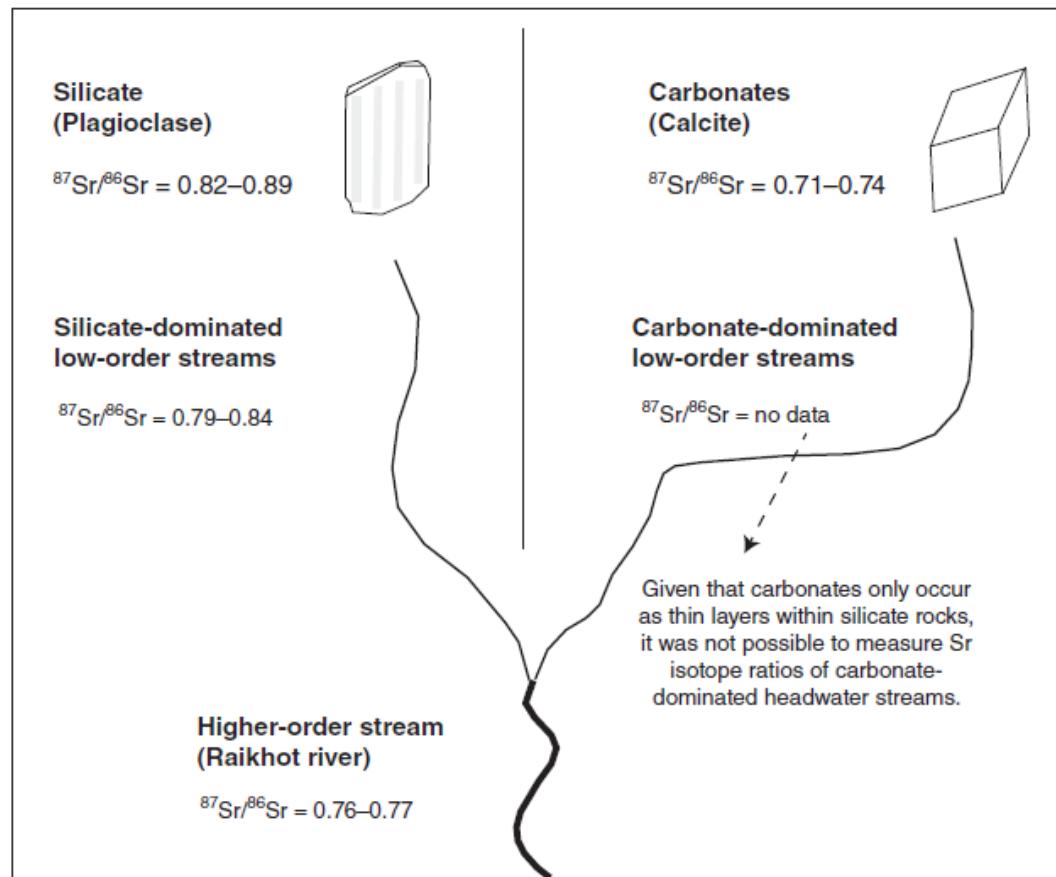
### ABSTRACT

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  $\text{HCO}_3^-$  flux is derived from the weathering of carbonate minerals and only 18% is derived from silicate weathering, even though the bedrock is predominantly quartzfeldspathic 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  $\text{CO}_2$  consumption due to silicate weathering in the Himalaya.

- rezultati: čak i u područjima gdje silikatni minerali u kristalinim 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  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{HCO}_3^-$  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.*

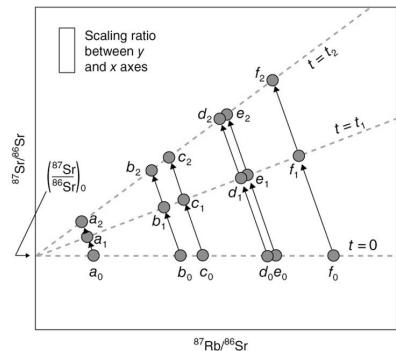


# Rekapitulacija

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

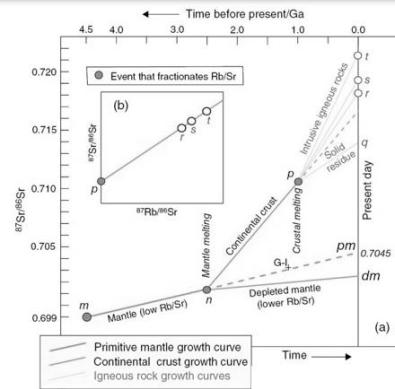
## Geokronologija utemeljena na RR Rb

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



## Trasiranje geoloških procesa temeljem Sr omjera

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



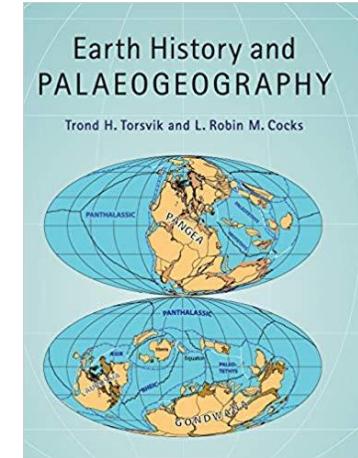
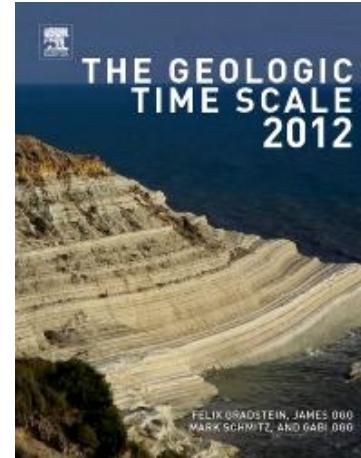
- K i Ca petrogeni minerali - široko primjenjivo, kao i K-Ar, ali trebamo više **kogenetskih** uzoraka (ili minerala)
- numeričko i grafičko rješavanje problema
- **izokrona** = magmatske stijene, metamorfne stijene

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

# 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**

